

УДК 544.77+544.636.638

**Е.Н. Лавриненко, С.В. Нетреба**Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины  
г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 42, Украина, 03142**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ  
ЖЕЛЕЗО-КИСЛОРОДНЫХ СТРУКТУР  
В СИСТЕМЕ  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-AgNO}_3$** 

*Ключевые слова:* наноразмерные структуры, оксиды и моногидраты железа, ионы и комплексы серебра, формирование и трансформации наноструктур

*Исследовано влияние ионов серебра на формирование наноразмерных железо-кислородных структур в системе стального электрода, контактирующего с водной дисперсионной средой. На основании экспериментальных данных проведена оценка термодинамических функций реакций фазообразования в зависимости от химического состава дисперсионной среды.*

**Введение**

Исследование процесса фазообразования в системах на основе железа ( $\text{Fe}^0$  или стали Ст3) и углерода показало, что его продуктами наряду с наноразмерными и ультрадисперсными железо-кислородными структурами могут быть структуры, содержащие в своем составе другие компоненты водной дисперсионной среды. В первую очередь это относится к ферритам ряда металлов: Zn(II), Ni(II), Cu(II), Cu(I), Co(II) [1]. По своей сути механизм их образования аналогичен низкотемпературному синтезу ферритов при совместном осаждении гидроксида Fe(III) и цветных металлов в слабощелочной дисперсионной среде [2]. Как правило, в системе при нарушении ферритного соотношения компонентов в качестве дополнительных структур могут образовываться моногидраты, оксиды или основные соли металлов, ионы и комплексы которых входят в состав дисперсионной среды [3]. В то же время такой путь фазообразования не является единственно возможным: например, при наличии в водной дисперсионной среде ионов и комплексов Mn(VII) формирование структур в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  проходит по двум непересекающимся ветвям — развитие железо-кислородного  $\gamma$ -ряда и образование оксидов и моногидрата марганца, а не его феррита, как можно было предположить по аналогии [4]. Наличие в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  ионов меди изначально приводит к ее восстановлению на поверхности электрода, а далее — окислению с образованием ряда простых или смешанных оксидов, в частности  $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO [5]. Одновременно ионы меди, находящиеся в дисперсионной среде, вступают в реакции образования смешанных железо-кислородных структур — феррита меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и делафоссита  $\text{CuFeO}_2$ . Такое разнообразие продуктов фазообразования свидетельствует о том, что формирование

© Е.Н. ЛАВРИНЕНКО,  
С.В. НЕТРЕБА, 2009

структур проходит по разным механизмам и зависит от природы компонентов дисперсионной среды и физико-химических параметров процесса фазообразования.

По значению стандартных электродных потенциалов и расположению в электрохимическом ряду напряжений металлов серебро (+0,799 В), как и медь (+0,337 В), находится правее железа (–0,44 В), т. е. теоретически способно восстанавливаться на его поверхности [6]. Однако в водной дисперсионной среде для серебра характерна реакция образования феррита  $\text{AgFeO}_2$  по механизму совместного осаждения соответствующих гидроксидов [7]. Одновременно наличие в водной дисперсионной среде продуктов гидролиза  $\text{AgNO}_3$  может существенно влиять на коллоидно-химические свойства наноразмерных структур, например устойчивость их золей [8]. Таким образом, исследование процесса формирования структур при контакте поверхности железного (стального) электрода с аэрированной водной дисперсионной средой, содержащей ионы серебра, позволит раскрыть особенности механизма данного процесса для системы  $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ .

**Цель данного исследования** — выявление особенностей формирования наноразмерных структур моногидратов и оксидов железа в системе стального электрода при его контакте с водной дисперсионной средой, содержащей ионы и комплексы серебра.

**Методика эксперимента.** Формирование железо-кислородных структур проводили в системе стального (Ст3) электрода, который при вращении в вертикальной плоскости контактировал с водной дисперсионной средой и воздухом, что обеспечивало насыщенность приэлектродного (диффузионного) слоя кислородом и определяло состав первичных продуктов процесса фазообразования [9]. Выбор в качестве материала электрода стали Ст3 был обусловлен проведенными нами ранее исследованиями по формированию ультрадисперсных железо-кислородных структур в системах на основе  $^{57}\text{Fe}^0$ , стали Ст3 и гальванического контакта (гальванической пары) железо–углерод ( $\text{Fe}^0\text{--C}$ ) [10]. Было показано, что использование в качестве электрода материала на основе сталей дает воз-

можность направленного синтеза в системе вращающегося электрода, контактирующего с дисперсионной средой и воздухом, железо-кислородных структур  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -железо-кислородных морфологических рядов [1, 10].

Для воспроизведения начальных условий эксперимента поверхность электрода каждый раз предварительно обрабатывали 2 *N* раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по методике [11]. В качестве дисперсионной среды были выбраны водные растворы  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией ионов серебра 1 мг/дм<sup>3</sup>. Формирование структур проводили с учетом гидролиза  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Ag(I)}$  и условий формирования соответствующих гидроксидов; таким образом, для эксперимента были выбраны значения  $\text{pH} = 2,5; 5,6; 9,5; 12,0$ . Значения  $\text{pH}$  среды корректировали добавлением растворов  $\text{NaOH}$  (0,1 *N*) и  $\text{HNO}_3$  (0,1 *N*). В ходе эксперимента проводили химический анализ дисперсионной среды: по стандартным методикам определялось содержание железа (фотометрический метод с сульфосалицилатом натрия) и серебра (фотометрический метод с *n*-диметиламинобензилиденроданином) [12]. Контроль значений  $\text{pH}$  дисперсионной среды проводили непрерывно по ходу эксперимента при помощи иономера И-160. Исследование дисперсных фаз проводили по стандартным методикам [13] способами рентгенофазового, рентгенофлюоресцентного и термогравиметрического анализа, электронной просвечивающей микроскопии. Дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре ДРОН-УМ1 с  $\text{CoK}\alpha_{\text{cp}}$ -излучением и никелевым фильтром. Для детектирования рентгеновского излучения использован сцинтилляционный счетчик БДС-6. Режим съемки — 1°/мин; граничный угол Вульфа–Брэгга — 90–95°. Комплексный термический анализ проводили на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрден. Навеску образца массой 300–400 мг нагревали до  $T = 1000^\circ\text{C}$  при скорости нагрева 10 °C/мин. Чувствительность каналов:  $T = 500$ ;  $\text{TG} = 500$ ;  $\text{DTG} = 250$ ;  $\text{DTA} = 250$ . Эталон сравнения —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исследование образцов проводили в светлом и темном поле на электронном микроскопе ПЭМ-У фирмы «Selmi». Образцы наносили на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые пленкой коллодия по методике [14]. На-

несение частиц проводили в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2ТМ с использованием устройства, запатентованного в [15], по приведенной в работе [16] методика, преимущество которой состоит в одновременном действии на препарат магнитного поля и ультразвука, приводящих к разделению ферромагнитных частиц с образованием их монослоя на пленке-подложке. Электронограммы частиц, подготовленных для электронной микроскопии, были сняты в просвечивающем режиме на электронографе ЭМР-100.

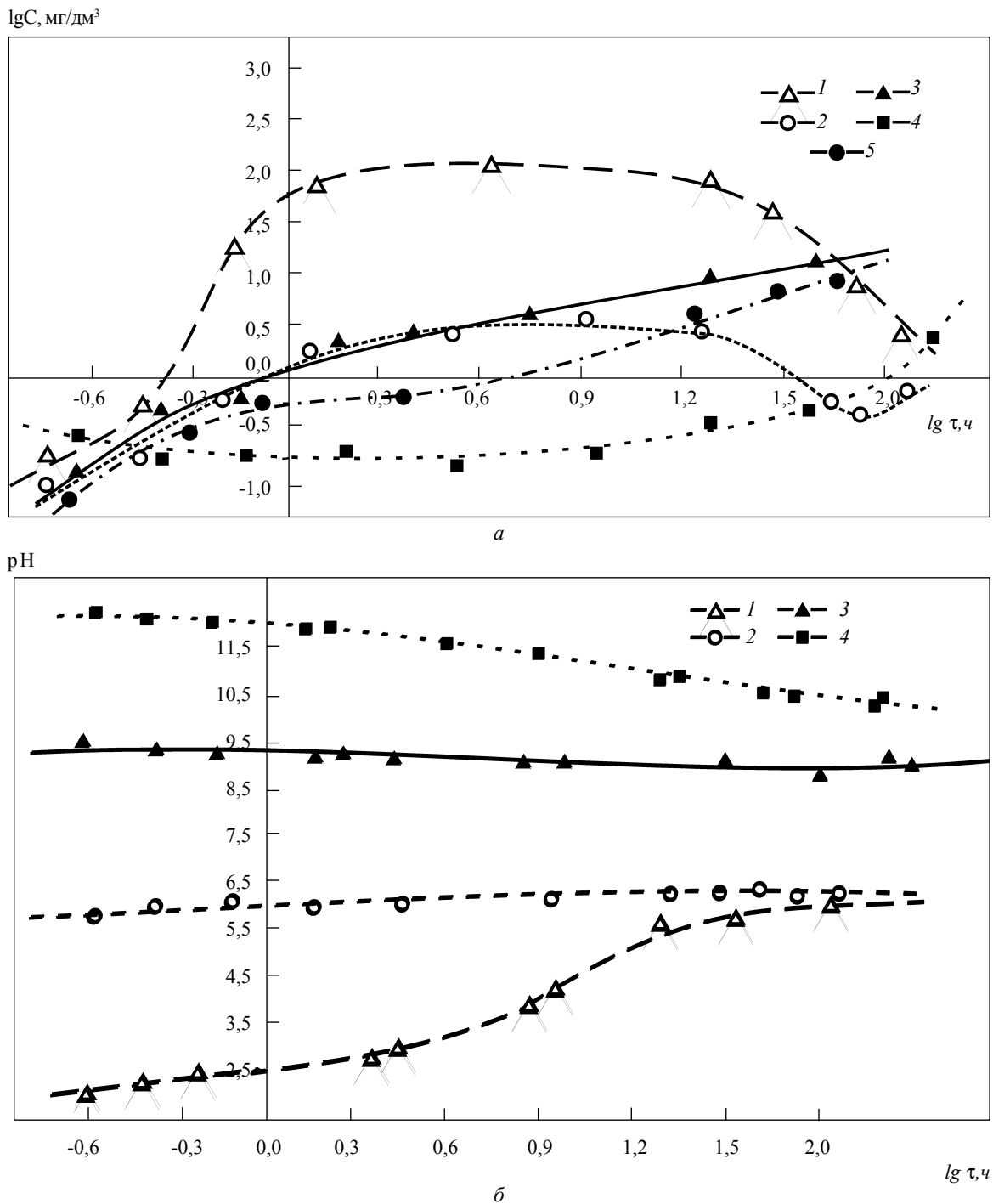
### Экспериментальная часть

Наноразмерные структуры в системе стального электрода формировали при значениях рН водной дисперсионной среды 2,5; 5,6; 9,5; 12,0. Эксперимент проводили до достижения системой стационарного состояния, которое характеризуется постоянством химического состава, значения рН среды и общей массы сформировавшихся ультрадисперсных осадков. На рис. 1а представлены кинетические зависимости содержания железа в дисперсионной среде в процессе фазообразования. Показательно, что практически все железо находится в форме Fe(II), исключением является система с исходным значением рН = 2,5, где определено до 3,5 мг/дм<sup>3</sup> ионов Fe(III) (кривая 5). Согласно полученным данным, при стационарном состоянии системы общая концентрация железа достигает 1,9 мг/дм<sup>3</sup> и 3,3 мг/дм<sup>3</sup> при исходных значениях рН 5,6 и 12,0, соответственно. При исходном рН = 9,5 конечные концентрации Fe(III) увеличиваются до 17 мг/дм<sup>3</sup>. В кислой области значений рН после двух суток непрерывного проведения процесса фазообразования содержание железа в дисперсионной среде растет до десятков мг/дм<sup>3</sup>, а затем резко падает до 3,1 мг/дм<sup>3</sup>, что визуальное сопровождается образованием в кювете дисперсной фазы. Концентрация серебра при исходных значениях рН от 2,5 до 9,5 практически не изменяется; при значении рН = 12,0 серебро переходит в дисперсную фазу и его концентрация в дисперсионной среде уменьшается до 0,25–0,12 мг/дм<sup>3</sup>. Изменение значений рН дисперсионной среды в процессе фазообразования (рис. 1б) во всех

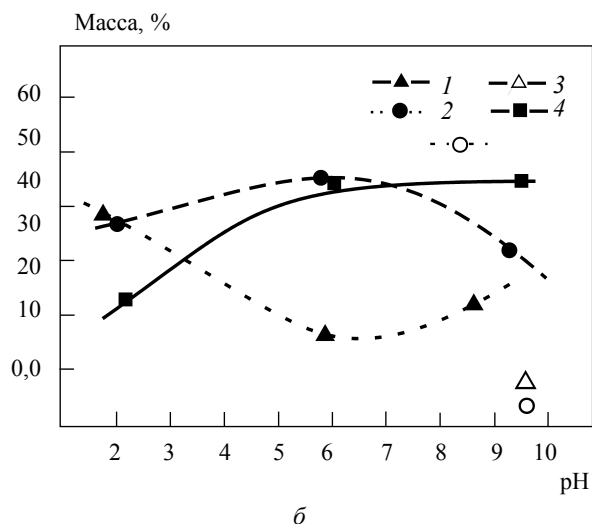
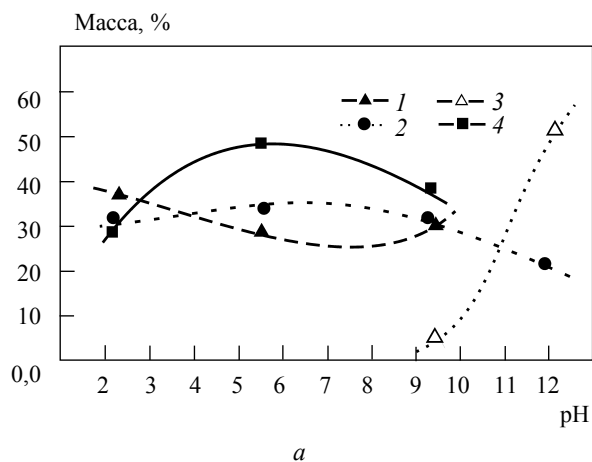
случаях происходит в сторону ее нейтрализации: при исходных значениях рН 5,6; 9,5 и 12,0 эти изменения незначительны (0,8–1,0), а в кислой области они достигают 3,6.

Исследование фазового состава ультрадисперсных железо-кислородных структур, сформировавшихся при контакте стального электрода с водной дисперсионной средой, показало, что процесс фазообразования пространственно разделен [9] и проходит по разным механизмам на поверхности, в диффузионном слое и в дисперсионной среде. Анализ полученных экспериментальных результатов указывает на то, что интенсивность формирования структур зависит от значения рН дисперсионной среды, с которой контактирует электрод. Так, в кислой области в системе происходит образование структур в диффузионном слое и на поверхности, где выделяются внешний и внутренний — по отношению к поверхности электрода — слои железо-кислородных структур. В нейтральной и слабощелочной среде фазообразование проходит на поверхности и в диффузионном слое электрода, где в каждой из областей выделено по одному слою структур. В щелочной области фазообразование локализовано в дисперсионной среде и в приповерхностном слое, где образуется единственный слой железо-кислородных структур. На рис. 2 представлены результаты фазового распределения структур, которое проводилось по методикам [13, 17] и позволило получить полуколичественную оценку (масс.%) их содержания в зависимости от условий проведения процесса фазообразования.

Исходя из данных рентгенофазового анализа, в системе образуются преимущественно структуры морфологического железо-кислородного  $\gamma$ -ряда: лепидокрокит  $\gamma$ -FeOOH, маггемит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В структурах приповерхностного слоя (рис. 2а) в диапазоне значений рН от 2,5 до 9,5 содержание (масс.%) фаз магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> находится в пределах 35–40; маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 22–30; лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH — 27–35. Максимальный выход фаз оксидов железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерен для нейтральной дисперсионной среды. При значении рН > 9,0 в составе осадков появляется структура морфологического железо-кислородного  $\alpha$ -ряда — гетит



**Рис. 1.** Кинетические зависимости, полученные в процессе формирования структур: *a* — концентрации железа ( $\lg C$ ), мг/дм<sup>3</sup>, *б* — значения pH. Цифрами обозначены значения pH исходной дисперсионной среды: 1 и 5 — 2,5; 2–5,6; 3 — 9,5; 4 — 12,0. Кривые 1–4 на рис. 1а иллюстрируют кинетику изменения общего содержания железа; кривая 5 показывает изменение содержания Fe(III) при исходном значении pH = 2,5



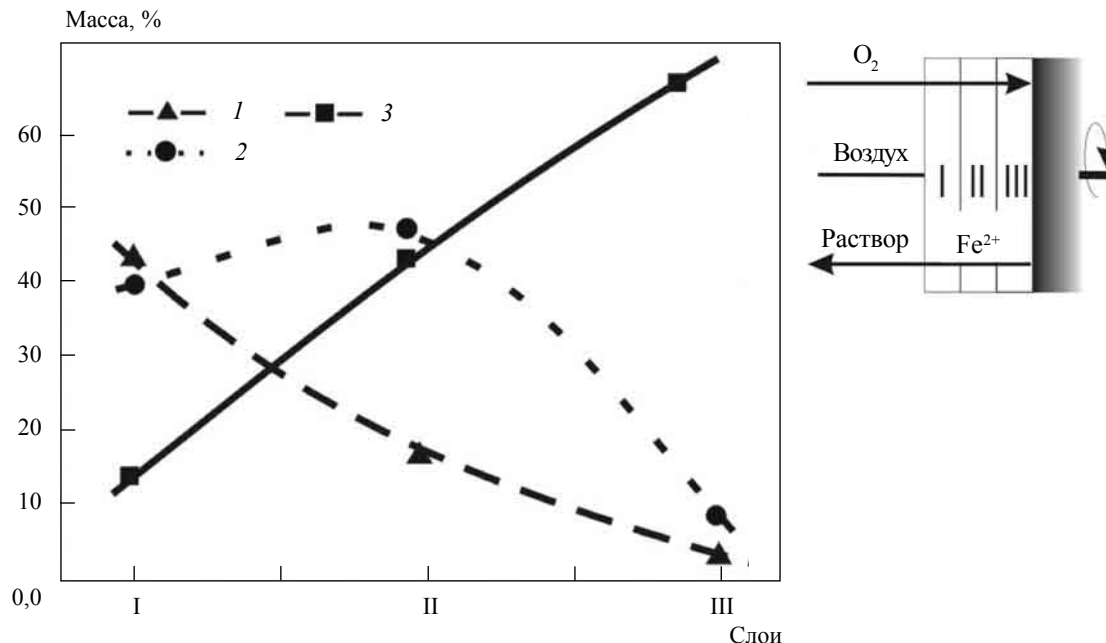
**Рис. 2.** Фазовое распределение ультрадисперсных структур, сформировавшихся при контакте стального электрода с дисперсионной средой, содержащей серебро: *a* — в приповерхностном (диффузионном) слое, *б* — на поверхности. Цифрами обозначены структуры: 1 — лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 2 — маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 3 — гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 4 — магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 5 — гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-FeOOH}$ , выход которого при  $\text{pH} = 12,0$  составляет до 50 масс.%. Другой железо-кислородной структурой, характерной для данных условий, является маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (до 20 масс.%); остальные 30 масс.% приходятся на рентгеноаморфные железо-кислородные и серебросодержащие соединения. Согласно данным РФА, при

значении  $\text{pH} 12,0$  серебро в системе стального электрода может связываться в структуру феррита серебра  $\text{AgFeO}_2$  или восстанавливаться до металла  $\text{Ag}^0$ . Распределение структур поверхностного слоя в диапазоне значений  $\text{pH} 2,5\text{--}9,5$  несколько иное (рис. 2б) и носит характер прямой корреляционной зависимости выхода фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (от 20 до 40 масс.%) от значений  $\text{pH}$ . Содержание фазы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , наоборот, находится в обратной корреляционной зависимости от значений  $\text{pH}$  и в указанном диапазоне уменьшается от 40 до 15 масс.%. Выход лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  в осадках приповерхностного слоя находится в пределах 40–17 масс.%, его максимальное количество образуется при  $\text{pH} 2,5$ . При значении  $\text{pH} 9,5$  на поверхности электрода, как и в приповерхностном слое, в составе осадков идентифицируются фазы морфологического железо-кислородного  $\alpha$ -ряда — гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$  (до 8 масс.%) и гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (3,6 масс.%). При  $\text{pH} 12,0$  структуры поверхностного слоя образуют плотную пленку хорошо окристаллизованных оксидов железа — магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и рустиита  $\text{FeO}$ .

Для более полного представления о фазовом распределении железо-кислородных структур поверхностного слоя нами был проведен анализ осадков в процессе их формирования. На рис. 3 представлены зависимости распределения структур поверхностного слоя, сформировавшихся при значении  $\text{pH} 2,5$ . Согласно полученным данным, во внешней части слоя, контактирующей с дисперсионной средой и кислородом воздуха, доминируют фазы лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  и маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а часть слоя, прилегающую к поверхности электрода, составляет фаза магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Таким образом, данное распределение показывает, что через структуры поверхностного слоя проходит встречная диффузия кислорода к поверхности электрода и диффузия катионов  $\text{Fe(II)}$  с поверхности электрода, которая сопровождается частичным окислением  $\text{Fe(II)}$  до  $\text{Fe(III)}$ .

Формирование железо-кислородных структур проходит через стадии фазовых трансформаций, характерных для каждого из морфологических



**Рис. 3.** Послойное распределение ультрадисперсных структур, сформировавшихся при контакте стального электрода с дисперсионной серебросодержащей средой при  $\text{pH} = 2,5$ . Слои: I — приповерхностный (диффузионный); II — внешний (по отношению к поверхности электрода) поверхностный; III — внутренний (прилегающий к поверхности электрода) поверхностный. Цифрами обозначены структуры: 1 — лепидокрокит  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 2 — маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 3 — магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

рядов. Так, на дифрактограммах образцов, полученных на поверхности стального электрода в процессе формирования структур железо-кислородного морфологического  $\gamma$ -ряда (рис. 4), отражена кинетика фазовой трансформации лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  в магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Как видно из дифрактограмм (рис. 4), перестройка ромбической кристаллической решетки  $\gamma\text{-FeOOH}$  в кубическую решетку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  начинается с рефлексов (122) и (031). На дифрактограммах прослеживается постепенное уменьшение рефлексов решетки лепидокрокита (020), (011), (120), (051/200), в то время как рефлексы (111), (220), (151), (251) остаются практически без изменения вплоть до исчезновения в конце фазовой трансформации. После прохождения трансформации  $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  остаточными рефлексами лепидокрокита в структуре магнетита являются (020) и (120). Гранецентрированная кубическая решетка маг-

нетита, полученного в системе стального электрода, характеризуется рефлексами (020), (111), (120), (220), (311), (400), (422), (511), (440). Дифрактограмма 1 относится к образцу лепидокрокита, электронная фотография которого приведена на рис. 6ж, а дифрактограмма 4 — соответственно к образцу магнетита, представленному на рис. 6м.

На рис. 5 представлены дифрактограммы образцов, полученных при контакте поверхности электрода с водной дисперсионной средой, содержащей серебро, при значениях  $\text{pH} 9,5$  и  $12,0$ . Анализ данных указывает на то, что в исследованных образцах одновременно присутствуют четыре фазы. Идентифицированы рефлексы фаз Green Rust II (GR II, протолепидокрокит II) (001), (002), (003), (100), (101), (102), (104), (105), (111); маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (102), (200), (204), (305), (400); магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (111), (220), (311), (511), (112) и металлического серебра  $\text{Ag}^0$

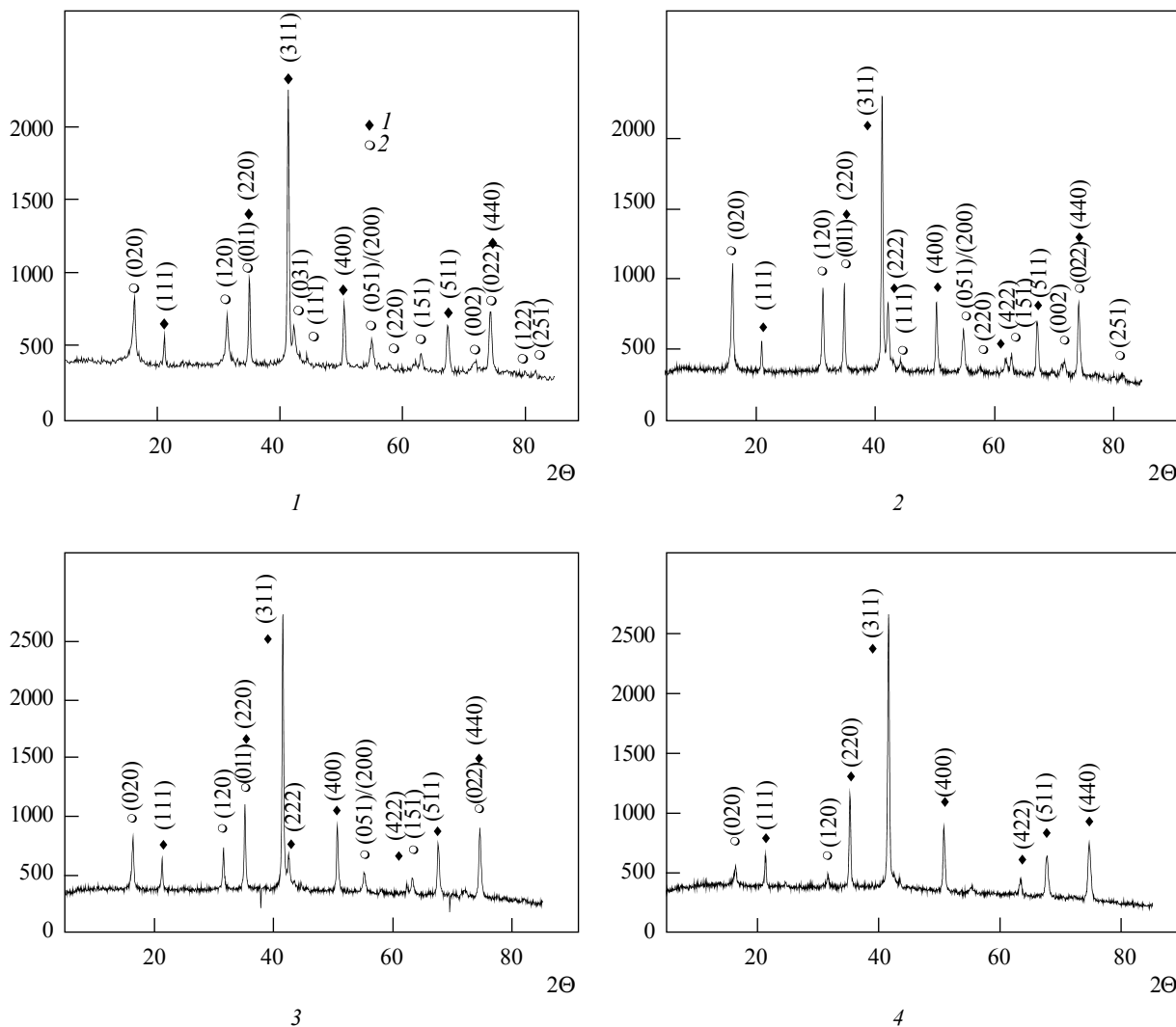
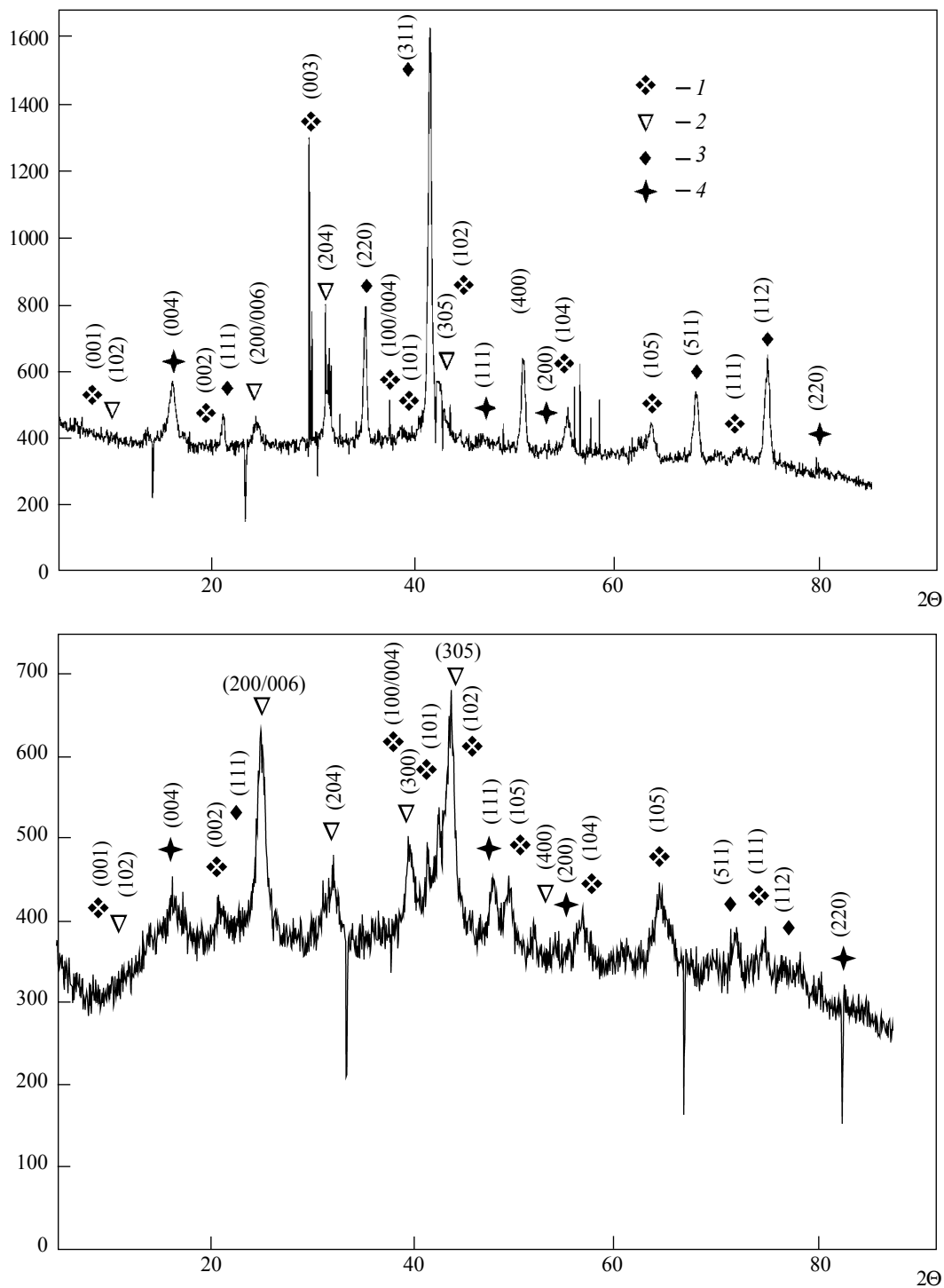


Рис. 4. Спектры дифракции рентгеновских лучей железо-кислородными структурами, иллюстрирующие процесс фазовой трансформации лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH (1) в магнетит  $Fe_3O_4$  (2)

(004), (111), (200), (220). Характер дифракционной картины указывает на несовершенство кристаллической решетки структур. Электронные фотографии образца, относящегося к дифрактограмме 5.1, приведены на рис. 6и.

На рис. 6 представлены электронно-микроскопические светло- и темнопольные снимки и электронограммы структур, сформировавшихся при контакте поверхности электрода с дисперсионной средой, содержащей серебро.

Согласно проведенным исследованиям, процесс фазообразования в системе начинается в течение 1 мин контакта поверхности электрода с водной дисперсионной средой. Первичными структурами являются зародыши железо-кислородного морфологического  $\gamma$ -ряда — протолепидокрокиты GR II (рис. 6а). Частицы Green Rust II представляют собой изометрические образования коагуляционной структуры, имеющие размеры от 10 до 200 нм и образующие



**Рис. 5.** Спектры дифракции рентгеновских лучей железо-кислородными структурами, полученными в системе стального электрода, контактирующего с водной дисперсионной средой при pH = 9,5 (1) и pH = 12,0 (2). Условные обозначения: 1 — GR II; 2 — маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 3 — магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 4 — серебро  $\text{Ag}^0$



своеобразную «сетку» за счет возникновения между ними подвижных контактов. Об аморфном состоянии данных образований свидетельствует размытость колец на электронограмме, помещенной на врезке. Такие структуры неустойчивы и в течение 3 мин переходят в более устойчивую форму моногидрата железа — лепидокрокит  $\gamma$ -FeOОН, образующий агрегаты как на поверхности электрода, так и в его приповерхностном слое (рис. 6б, д, е, и). Формирование структуры лепидокрокита вызвано процессом поликонденсации — стягивания «сетки» Green Rust II и упорядочением его структуры, о чем свидетельствует появление четкой границы между кольцами, показанными на электронограммах (см. врезки). Частицы лепидокрокита, полученного в условиях эксперимента, имеют форму игольчатых образований, которые за счет возникновения контактов коагуляционного типа образуют агрегаты. Размер агрегатов лепидокрокита варьируется в достаточно широких пределах — от  $10^{-9}$  м до  $10^{-6}$  м. Дальнейшая перестройка кристаллической решетки лепидокрокита связана с уплотнением агрегатов и изменением самого типа контактов на конденсационно-кристаллизационный. Данный процесс сопровождается выделением кристаллизационной воды и перестройкой гексагональных решеток GR II и лепидокрокита в кубические решетки маггемита или магнетита. На электронных фотографиях образцов, полученных после 3 мин контакта электрода с дисперсионной средой, показаны структуры оксидов железа: маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 6в, г, и, к) и магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рис. 6м, н). При этом частицы оксидов железа не образуют агрегатов, а являются, согласно электронографическим данным, поликристаллами, размер которых находится в пределах 60–300 нм. Частицы магнетита образуют хорошо ограниченные кристаллы, в то время как частицы маггемита не имеют явно выраженных граней (рис. 6к) и являются ядрами сложных частиц, поверхность которых покрыта слоем восстановленного серебра (рис. 5 (1)).

Как показали дальнейшие исследования, частицы маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с серебром не образуют агрегатов и сохраняют устойчивость в те-

чение достаточно длительного времени (до 3 месяцев).

Агрегативную устойчивость частиц оценивали методом электронной просвечивающей микроскопии. Как видно на электронной фотографии (рис. 7), частицы маггемита, полученные при контакте системы с раствором AgNO<sub>3</sub>, после 600 ч пребывания в исходной дисперсионной среде не образуют агрегатов и находятся в форме единичных поликристаллов.

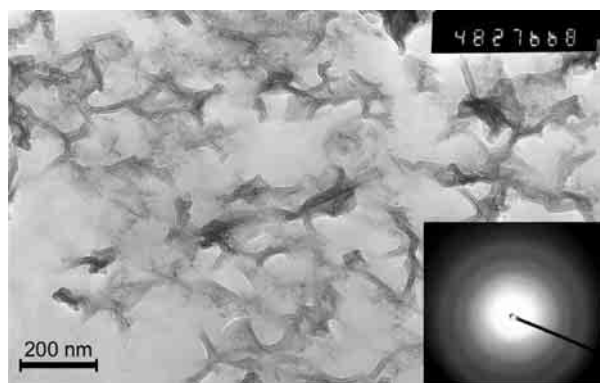
Оценку седиментационной устойчивости проводили по стандартной нефелометрической методике [18]. Эксперимент был спланирован таким образом, чтобы обеспечивалась возможность сравнения устойчивости зольей, полученных в разный период времени от начала процесса фазообразования до достижения системой стационарного состояния (97 ч). В таблице представлены результаты эксперимента: по горизонтали задано время формирования золя в процессе эксперимента (от 15 мин до 97 ч), по вертикали — время седиментации отобранного золя (от 15 мин до 600 ч).

Согласно полученным данным, наибольшей устойчивостью обладает золь, сформировавшийся в течение суток после начала процесса фазообразования. Концентрация частиц в таком золе максимальна (2,2 мг/дм<sup>3</sup>). Для всех зольей процесс седиментации завершается в течение 24 часов, при этом система стабилизируется — переходит в стационарное состояние (равновесие), которое не нарушается в течение 600 ч (дальнейшие измерения не проводились). Концентрация дисперсионной фазы в стабилизированных золях составляет 1,8–2,0 г/дм<sup>3</sup>.

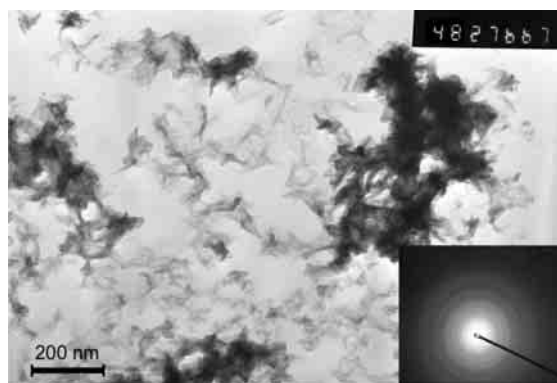
## Обсуждение результатов

На основании полученных экспериментальных результатов рассмотрим коллоидно-химические механизмы формирования железо-кислородных структур при контакте стального электрода с водной дисперсионной средой, содержащей серебро, и кислородом воздуха.

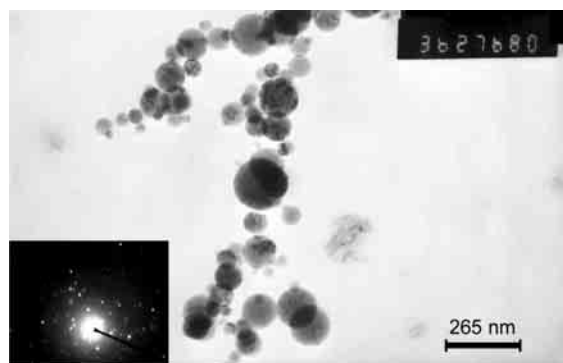
Как показали проведенные нами ранее исследования [9, 10], в такой системе стальной



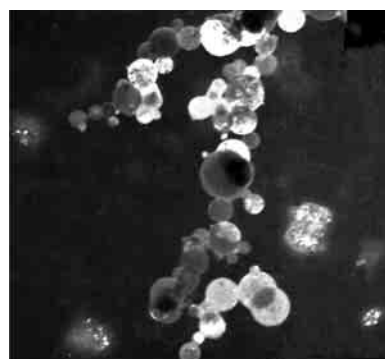
а



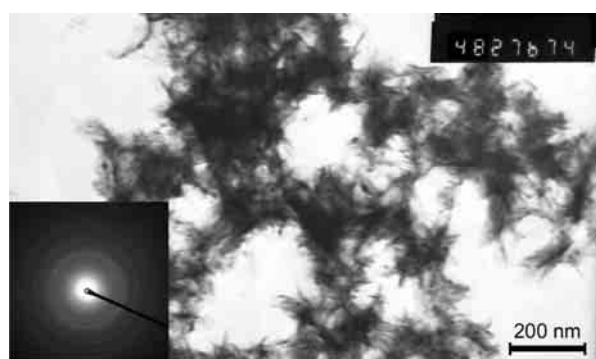
б



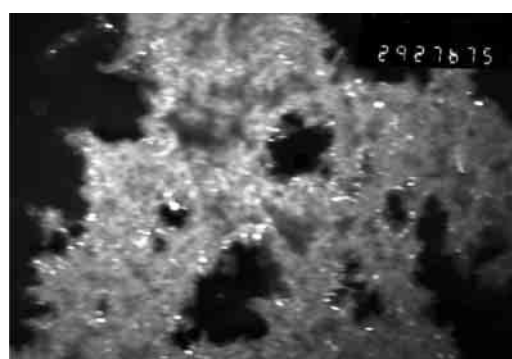
в



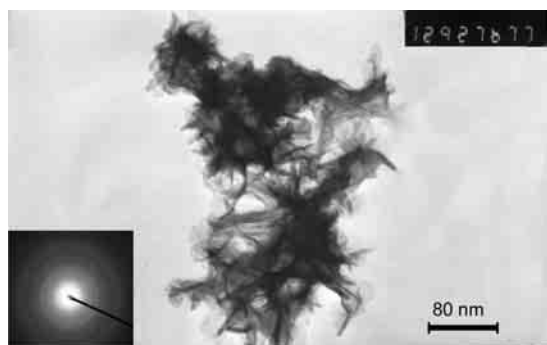
г



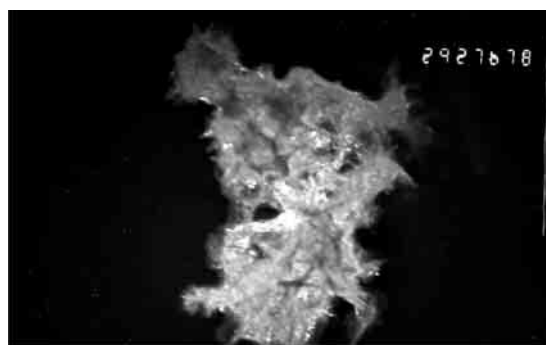
д



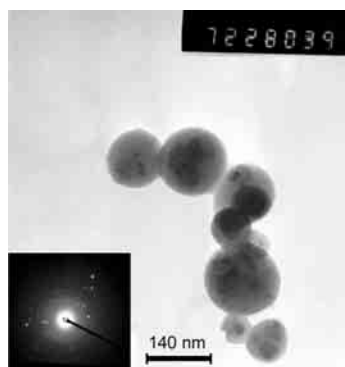
е



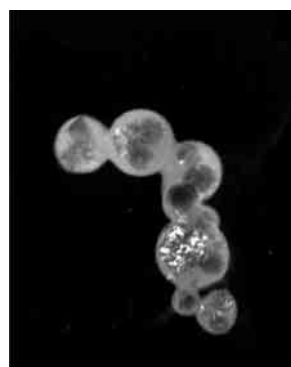
ж



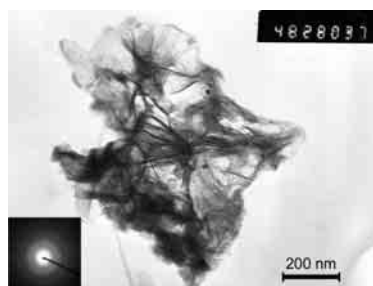
з



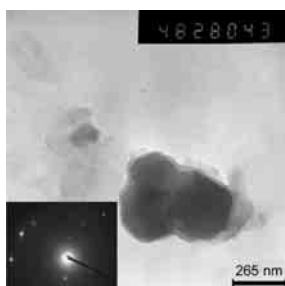
и



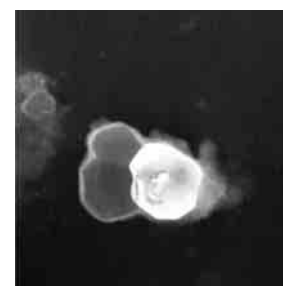
к



л



м



н

**Рис. 6.** Электронно-микроскопические изображения железо-кислородных структур, сформировавшихся при контакте стального электрода с водной дисперсионной средой, содержащей серебро. Структуры приповерхностного (диффузионного) слоя: *a* — протолепидокрокит (GR II) (1 мин); *b* — лепидокрокит (2 мин); *в, г* — маггемит (3 мин) (светло- и темнопольное изображения); структуры поверхностного слоя: *d, e* — лепидокрокит (1 мин) (светло- и темнопольное изображения); *ж, з* — маггемит (3 мин) (светло- и темнопольное изображения); *и* — лепидокрокит (3 мин); *к, л* — магнетит (3 мин) (светло- и темнопольное изображения). В скобках указано время контакта электрода с дисперсионной средой

Таблица. Оценка седиментационной устойчивости водных золей маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в зависимости от времени их формирования в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-AgNO}_3$

Время седиментации золей, ч	Время формирования золя, ч					
	1/4	7	24	48	72	97
	Светопропускание, %					
1/4	90	—	—	—	—	—
7	92	73	—	—	—	—
24	92	85	51	—	—	—
48	92	85	79	75	—	—
72	94	85	80	80	75	—
97	94	87	80	80	80	75
168	94	87	80	81	80	80
336	97	88	80	82	83	83
384	97	88	81	82	83	83
600	97	90	81	—	—	—

электрод (железоуглеродистый сплав) представляет собой гальванический элемент с пространственно разделенными анодными (феррит) и катодными (графит, цементит) участками. На поверхности электрода непрерывно происходит электрохимический процесс, который в общем виде может быть описан реакцией (1). Вращение электрода и насыщение поверхностной пленки воды кислородом способствует интенсивному окислению катионов  $\text{Fe(II)}$  и поступлению в систему трех исходных компонентов —  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{OH}^-$ , взаимодействие которых дает начало процессу формирования железо-кислородных структур:

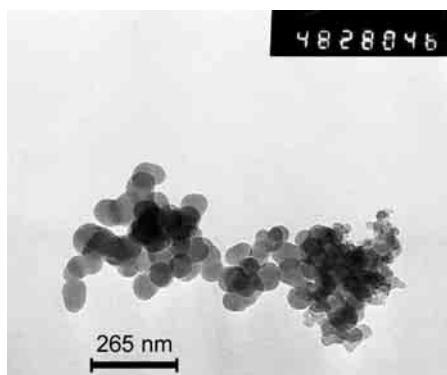
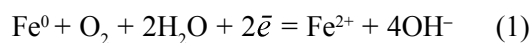
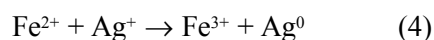
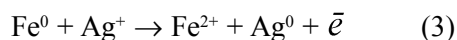
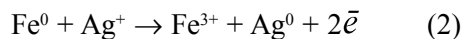


Рис. 7. Структура частиц маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с серебром после 600 ч отстаивания золя

На поверхности электрода в условиях усиленной аэрации системы проходит формирование зародышевой структуры морфологического  $\alpha$ -ряда — ферригидрита  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ , который содержит исключительно катионы  $\text{Fe(III)}$ . Менее благоприятные условия для окисления возникают в приповерхностном (диффузионном) слое электрода, что влечет за собой формирование другого типа зародышевых структур — протолепидокрокитов (GR I и GR II), в состав которых входят катионы  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . При этом окислительный процесс для GR II завершается уже в структуре кристаллической решетки одновременно с фазовыми трансформациями в структуры лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  или маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Отличие физико-химических условий формирования зародышевых структур и их типа позволили пространственно разделить процесс фазообразования в системе стального электрода [9] на поверхностный и приповерхностный, а также выделить фазообразовательный процесс в дисперсионной среде, который характеризуется смешанным типом зародышевых структур и по своей сути не зависит от электродного процесса.

Присутствие в системе серебра приводит к тому, что процесс фазообразования как на поверхности, так и в диффузионном (приповерхностном) слое проходит по пути зарождения структур морфологического  $\gamma$ -ряда: протолепидокрокита (GR) — лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  (рис. 2–6). Вероятной причиной смены механизма зароды-

шеобразования является частичное восстановление серебра на поверхности электрода и прохождение реакций обмена либо в одну стадию по реакции (2), либо в две по реакциям (3) и (4):

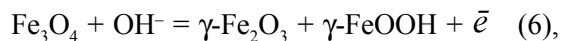


При этом серебро, восстановленное на катодных участках электрода, тормозит катодный процесс, препятствуя деполяризации кислорода с образованием ионов гидроксила и окислению Fe(II). Такие условия благоприятны для зарождения структур железо-кислородного  $\gamma$ -ряда — гидроксида железа Fe(OH)<sub>2</sub>, трансформирующегося через стадию протолепидокрокитов (GR I и GR II) Fe<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> и FeFeO<sub>2</sub>(OH) или их «зеленых комплексов» в фазу лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH.

С термодинамической точки зрения данный процесс был описан нами в работе [19]. Дальнейшие трансформации лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH связаны с формированием структуры магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по реакции (5):



Обратной реакцией, которая также теоретически возможна на поверхности стального электрода с точки зрения термодинамики, является деструкция (окисление) сформировавшегося в поверхностном слое магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с образованием фаз маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH по реакции (6):

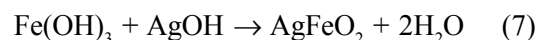


где гидроксил — продукт деполяризации кислорода на катодных участках стального электрода (реакция (1) является окислителем для Fe(II).

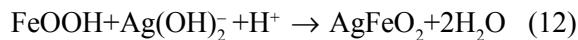
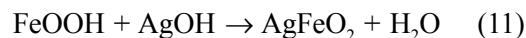
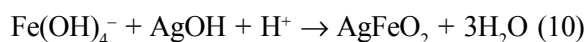
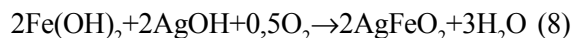
Таким образом, формирование железо-кислородных структур морфологического  $\gamma$ -ряда укладывается в общие представления о течении фазообразовательного процесса в системе стального электрода, контактирующего с аэрированной водной дисперсионной средой [1].

Тем не менее, для данной системы характерен ряд отличий, на которых стоит остановиться под-

робнее. Так, в системе стального электрода при наличии в водной дисперсионной среде (в достаточно широком диапазоне значений pH) катионов металлов, например цинка, никеля, меди, кобальта, наряду с оксидами и моногидратами железа  $\alpha$ - и  $\gamma$ -морфологических рядов проходит формирование ферритов соответствующих металлов, таких как ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFeO<sub>2</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [20, 21]. Первое отличие системы, содержащей ионы серебра, состоит в том, что среди прочих железо-кислородных структур фаза феррита серебра AgFeO<sub>2</sub> идентифицируется только при значениях pH > 9,5. Очевидно, что механизм ее образования аналогичен процессу совместного осаждения гидроксидов железа и серебра, который традиционно используется при получении феррита серебра AgFeO<sub>2</sub> «мокрым способом» [22]. В общем виде уравнение реакции может быть записано как:



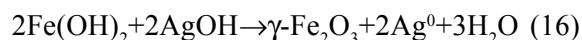
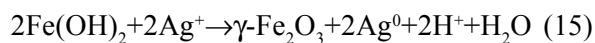
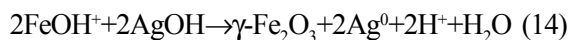
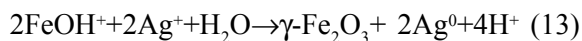
Таким образом, с учетом значения pH (формы нахождения катионов железа и серебра в дисперсионной среде) [23, 24], реакции образования феррита серебра в аэрируемой системе стального электрода, контактирующего с водной дисперсионной средой, могут иметь вид:



Анализ термодинамических функций реакций ферритообразования для систем гальваноконтакта железо–углерод и стального электрода, проведенное нами для цинк-, никель- и медьсодержащих систем [25], показал принципиальную возможность прохождения данного процесса при участии моногидрата железа и других металлов, их катионов или комплексов при значении pH > 6,5. Таким образом, реакции (8–12) согласуются с выводами, полученными для перечисленных выше систем.

В то же время в силу количественного распределения структур по данным РФА феррит серебра  $\text{AgFeO}_2$  не является основным продуктом связывания  $\text{Ag(I)}$  из дисперсионной среды.

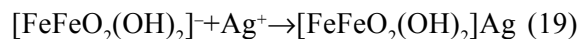
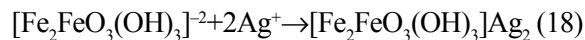
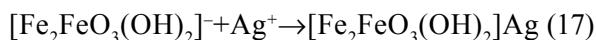
Более вероятным коллоидно-химическим процессом, проходящим в системе, является взаимодействие катионов и комплексов серебра с железо-кислородными комплексами, что сопровождается окислительно-восстановительной реакцией между железом и серебром и формированием структур оксида железа (предположительно маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и металлического серебра. При этом серебро может восстанавливаться как отдельно в виде частиц, так и на поверхности оксида железа. Такой процесс характерен для щелочной среды ( $\text{pH} > 9,5$ ), где возможен гидролиз  $\text{Fe(II)}$  с образованием гидроксокомплекс  $\text{FeOH}^+$  или гидроксида  $\text{Fe(OH)}_2$ , которые могут взаимодействовать с серебром по окислительно-восстановительному механизму, образуя две отдельные структуры —  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ag}^0$ . При этом в дисперсионную среду поступают протоны, которые сдвигают значения  $\text{pH}$  в нейтральную область, что подтверждено экспериментальными данными (рис. 1б). Такое взаимодействие приводит к изменению электрокинетического потенциала оксида железа и придает системе агрегативную (рис. 7) и седиментационную (таблица) устойчивость. В общем виде окислительно-восстановительный механизм образования фазы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в присутствии серебра описывается следующим образом:



Для реакций (13–16) был проведен оценочный анализ термодинамических функций по стандартным методикам [26] с использованием справочных данных [27, 28], который показал, что потенциал Гиббса ( $-\Delta G_{298^\circ}$ ) составляет соответственно, ккал/(моль·град): 27,98;

35,387; 28,82; 56,56 и теоретически допускает прохождение каждой из них.

Взаимодействие серебра, находящегося в дисперсионной среде, с другими железо-кислородными структурами, в частности протолепидокрокитами (Green Rust)  $\text{Fe}_2\text{FeO}_2(\text{OH})_3$  и  $\text{FeFeO}_2(\text{OH})$ , может проходить как непосредственно с фазой GR, так и с отрицательно заряженными «зелеными комплексами» [20]. При этом отрицательный заряд «зеленых комплексов» компенсируется положительно заряженным катионом  $\text{Ag}^+$ , в этом случае восстановление серебра может проходить непосредственно в структуре «зеленого комплекса» за счет полного окисления  $\text{Fe(II)}$  в решетке Green Rust:



Данное предположение перекликается с результатами исследования процесса формирования структур на основе GR в растворах солей железа в водной бескислородной дисперсионной среде в присутствии ряда катионов, в частности золота, серебра, меди. В работах [29, 30] было показано, что структуры GR I и GR II обладают явно выраженными восстановительными свойствами и способны восстанавливать электроположительные по отношению к железу катионы дисперсионной среды до металла ( $\text{Au}^0$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Cu}^0$ ).

Таким образом, на основании экспериментальных данных сделана попытка раскрытия коллоидно-химического механизма формирования железо-кислородных структур морфологического  $\gamma$ -ряда при контакте стального электрода с дисперсионной средой, содержащей серебро. На начальном этапе ионы серебра могут влиять на электрохимический процесс — вступать во взаимодействие с поверхностью электрода, блокируя его катодные участки и тормозя поступление в систему ионов гидроксила. Ионы и комплексы серебра могут взаимодействовать с катионными формами железа и непосредственно участвовать в процессе форми-

рования железо-кислородных структур, что характерно как для фаз протолепидокрокитов (GR I и GR II), так и для фазы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ионы серебра, находящиеся в дисперсионной среде, также могут восстанавливаться на поверхности сформированных оксидов, придавая их водным золям устойчивость в течение длительного времени.

Дальнейшие исследования структур, сформированных при контакте стального электрода с азрированной дисперсионной средой, содержащей серебро, будут связаны с определением зависимостей их электрокинетического потенциала от значения pH дисперсионной среды и концентрации исходного раствора электролита. Актуальным вопросом при получении подобных систем является увеличение концентрации зольей без добавки стабилизаторов при сохранении их устойчивости. Устойчивые концентрированные золи поликристаллов магнетита и маггемита с серебром могут быть использованы при изготовлении новых материалов медико-биологического назначения.

## Выводы

1. Исследование процесса формирования железо-кислородных структур в системе стального электрода, контактирующего с водной дисперсионной серебросодержащей средой, в условиях свободного доступа кислорода к поверхности электрода показало зависимость указанного процесса от значений pH дисперсионной среды, определяющих формы нахождения в ней железа и серебра, которые участвуют в зарождении наноразмерных железо-кислородных структур.

2. Присутствие в дисперсионной среде ионов серебра замедляет катодный процесс образования анионов гидроксидов и окисления катионов Fe(II), что приводит к преимущественному развитию структур железо-кислородного морфологического  $\gamma$ -ряда: протолепидокрокитов (GR I и GR II), лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$ , маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

3. Ионы серебра, находящиеся в дисперсионной среде, взаимодействуют как с ионами и комплексами железа дисперсионной среды, не-

посредственно участвуя в процессе формирования структур, так и с поверхностью сформированных частиц, что приводит к процессу стабилизации системы и формированию слабоконцентрированного золя.

4. Дальнейшие исследования системы  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-AgNO}_3$  будут направлены на получение концентрированных устойчивых водных зольей железо-кислородных частиц, содержащих в своей структуре серебро. Такие системы могут быть использованы при изготовлении функциональных материалов, например медико-биологического назначения.

Проведено дослідження впливу іонів срібла на формування залізо-кисневих структур у системі сталевго електрода, який контактує з водним дисперсійним середовищем. На підставі експериментальних даних проведено оцінку термодинамічних функцій реакцій фазоутворення залежно від хімічного складу дисперсійного середовища.

**Ключові слова:** нанорозмірні структури, оксиди й моногідрати заліза, іони та комплекси срібла, формування й трансформації наноструктур

There has been a research of the influence of argentums ions on the formation of nanosized iron-oxygen structures in the system of the steel electrode contacting with water dispersion medium. On the ground of the experimental data there has been made the appraisal of thermodynamic functions of phase's formation reactions depending on chemical solution of the dispersion medium.

**Key words:** nanosized structures, oxides and monohydrates of iron, ions and complexes of silver, formation and transformation of nanostructures.

1. Лавриненко Е.Н. Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  и  $\text{Fe}^0\text{-C-H}_2\text{O-O}_2$  // Сб. научн. трудов «Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии». — 2007. — Т. 5, спецвып. № 1. — С. 217–228.
2. Влияние условий осаждения на состав, структуру и свойства гидроксидных ферритных порошков / Лукачина Е.Н, Стеценко В.И., Гурченко А.И. и др. // Химическая технология. — 1979. — № 3. — С. 21–23.
3. Лавриненко О.М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі. — Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.11. — К., 2002. — 20 с.
4. Лавриненко Е.Н. Формирование ультрадисперсных структур в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-KMnO}_4$  // Сб. научн.

- трудов «Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии». — 2007. — Т. 5, № 1. — С. 275–285.
5. *Лавриненко О.М., Прокопенко В.А.* Нанохімічні процеси вилучення міді з водних розчинів в системах на основі заліза та вуглецю // Тези конференції «Нанорозмірні системи. Будова–властивості–технології-НАНСИС-2007». — К., 2007. — С. 137.
  6. *Быстрых Л.И.* Химическая активность металлов — Омск: Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1976. — 131 с.
  7. *Krause A.* Die silberferritmethode in der Oxihydratchemie // Z. anorgan. und allgem. Chem. — 1966. — **11**, № 2. — P. 255.
  8. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина А.Е.* Коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 2006. — 444 с.
  9. *Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В.* Локализация процессов образования наноразмерных железо-кислородных структур в системе  $Fe^0-H_2O-O_2$  // Сб. научн. трудов «Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии». — 2005. — Т. 3, № 2. — С. 513–520.
  10. *Лавриненко Е.Н.* Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железо-кислородных структур в системах на основе железа и углерода // Сб. научн. трудов «Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии». — 2008. — Т. 6, спецвып. № 2. — С. 529–550.
  11. *Лавриненко О.М., Мамуня С.В.* Вплив складу активуючого розчину на процес цементації міді // VIII Міжнародна науково-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» НТУУ «КПІ». — К., 2005. — С. 108.
  12. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
  13. *Гориков В.С., Тимошов В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вязущих веществ. — М.: Высшая школа, 1981. — 335 с.
  14. Техника электронной микроскопии / Под ред. Д. Кея. — М.: Мир, 1965. — С. 69.
  15. *A. c. 1033904 СССР.* Способ для приготовления препаратов ферромагнитных веществ для электронной микроскопии и устройство для его осуществления / А.К. Дудченко, А.С. Кузема, И.Е. Гринько, И.С. Лялько // Открытия. Изобретения. — 1983. — № 29. — С. 159.
  16. *Дудченко А.К., Гринько И.Е., Кузема А.С.* Способ получения монослоя из частиц ферромагнитного порошка для электронной и оптической микроскопии. — Порошковая металлургия. — 1998. — № 3–4. — С. 115.
  17. *Адаптация традиционных физико-химических методов разделения для дисперсных фаз железо-кислородных соединений / В.А. Прокопенко, Е.Н. Лавриненко, А.А. Ващенко, Л.Г. Надел // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2005. — № 6. — С. 36–42.*
  18. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. — М.: Химия, 1986. — 216 с.*
  19. *Влияние температуры на развитие наноразмерных зародышевых железо-кислородных структур в системе  $Fe^0-H_2O-O_2$  / Е.Н. Лавриненко, В.А. Прокопенко, Н.И. Лебовка, С.В. Мамуня // Коллоидн. журнал. — 2008. — Т. 70, № 3. — С. 1–8.*
  20. *Лавриненко О.М.* Утворення ультрадисперсних ферритів нікелю, міді та цинку в системі гальваноконтакту залізо–вуглець (1. Фізико-хімічні закономірності утворення ультрадисперсних феритів в системі гальваноконтакту залізо–вуглець). — Наукові вісті НТТУ «КПІ». — 2007. — № 6. — С.131–139.
  21. *Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Нетреба С.В.* Формирование наноразмерных частиц феррита кобальта в системе  $Fe^0-H_2O-O_2$  // Материалы I Междун. научн. конф. «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь — Россия — Украина». — Минск, 2008. — 511 с.
  22. *Feitknecht von W.* Zur Frage der Silberferritmethode // Z. anorgan. und allgem. Chem. — 1966. — V. 11, № 2. — P. 220.
  23. *Запольский А.К.* Роль наноструктур в процессе коагуляционной очистки воды // Коллоидно-химические основы нанонауки. — К.: Академперіодика, 2005. — С. 446–447.
  24. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 264 с.
  25. *Лавриненко О.М.* Утворення ультрадисперсних феритів нікелю, міді та цинку в системі гальваноконтакту залізо–вуглець (2. Аналіз колоїдно-хімічних механізмів утворення ультрадисперсних феритів в системі гальваноконтакту залізо–вуглець) // Наукові вісті НТТУ «КПІ». — 2008. — № 3. — С. 119–128.
  26. *Булах А.Г.* Методы термодинамики в минералогии. — Л.: Недра, 1974. — 183 с.
  27. *Карапетьяню М.Х., Карапетьяню М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 471 с.
  28. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). Изд. 4-е. — М.: Атомиздат, 1971. — 240 с.
  29. *Reduction of  $Ag^I$ ,  $Au^{III}$ ,  $Cu^{II}$ , and  $Hg^{II}$  by  $Fe^{II}/Fe^{III}$  hydroxysulphate green rust / O'Loughlin E.J., Kelly Sh.D., Kemner K.M. et al. // Chemosphere. — 2003. — **53**. — P. 437–446.*
  30. *O'Loughlin E. J., Kemner K. M., Burris D. R.* Effects of  $Ag^I$ ,  $Au^{III}$ , and  $Cu^{II}$  on the Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Green Rust // Environ. Sci Technol. — 2003. — **37**. — P. 2905–2912.