

УДК 549.057 + 544.77

О.М. Лавриненко

## УТВОРЕННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЗАЛІЗОКСИДНИХ ФАЗ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ В УМОВАХ КОНТАКТУ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ДВОВАЛЕНТНОЇ МІДІ І БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

Досліджено особливості формування ультрадисперсних залізооксидних фаз на поверхні сталі, що контактує з водними розчинами міді, срібла, золота, платини та паладію в умовах вільного надходження до системи окисника. Показано, що за значень вихідної концентрації Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(VI) від 1 до 10 мг/дм<sup>3</sup> на поверхні сталі утворюється фаза феришпінелі (магнетиту). Механізм взаємодії катіонів електропозитивних металів з залізооксидними фазами у системі сталевго електрода пов'язаний з формуванням поверхневих структур *Green Rust*, адсорбцією та відновленням катіонів дисперсійного середовища на їх поверхні й у міжшаровому просторі з окисненням Fe(II) у кристалічних ґратках з фазовим перетворенням на магнетит або оксигідроксида заліза. Отримані ультрадисперсні композити, що складаються з магнетиту (в присутності Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(VI)) або лепідокрокіту (в присутності Pd(II)) і відновленого електропозитивного металу, внаслідок перенесення у водне дисперсійне середовище набувають колоїдної стійкості і не трансформуються під час контакту з окисником, що робить їх перспективним матеріалом для застосування у медико-біологічних системах.

E-mail: alena-lavry@yandex.ru

На сьогоднішній день пріоритетними напрямками розвитку нанонауки, без сумніву, є біологія і медицина. Потреба в нових засобах діагностики і терапії викликає необхідність створення функціональних матеріалів різної природи, зокрема, на основі штучних ультрадисперсних залізооксидних мінералів, що мають унікальні фізико-хімічні, колоїдно-хімічні та медико-біологічні властивості [15, 20]. Іншими структурами з феримагнітними властивостями, що їх використовують, наприклад, для магнітної сепарації біологічних об'єктів [12, 14], є композити на основі оксидів заліза і благородних металів [19, 23].

Взаємодія залізооксидних фаз з катіонами електропозитивних металів на вихідному етапі, як правило, проходить за сорбційним механізмом [11]. Подальші фазові перетворення пов'язані з окисно-відновним процесом, у ході якого залізооксидні структури Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) — *Green Rust*, або магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> окиснюються до оксигідроксидів заліза — гетиту α-FeOOH

або лепідокрокіту γ-FeOOH, а електропозитивні катіони дисперсійного середовища, наприклад, Ag(I), Au(III), Cu(II), Hg(II), відновлюються до металевго стану [22]. Водночас взаємодія деяких електропозитивних металів, наприклад, Cu(II) або Ag(I), з залізооксидними фазами може призвести до утворення відповідних феришпінелей [2, 5, 18], що є більш характерним для систем з електронегативними катіонами.

Дослідження фазоутворення на поверхні сталевго електрода під час його контакту з розчинами сульфату, хлориду та нітрату міді показало, що залежно від вихідної концентрації Cu(II) формування ультрадисперсних фаз може проходити за різними механізмами: відновлення Cu<sup>0</sup> на поверхні сталі [1], відновлення Cu<sup>0</sup> на поверхні оксидів заліза [8], утворення фаз фериту міді CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та делафоситу CuFeO<sub>2</sub> [6] або оксидів міді різного складу і ступеня окиснення (CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O·6CuO) [4]. На механізм взаємодії залізооксидних фаз з електропозитивними катіонами крім концентрації можуть впливати зовнішні чинники, зокрема, значення рН і аніонна складова дис-

© О.М. Лавриненко, 2010

персійного середовища; наявність або відсутність у зоні реакції окисника; температура, за якої триває процес, а також фізико-хімічні та мінералогічні властивості вихідної залізооксидної фази під час додавання розчину, що містить відповідні катіони. Йдеться про розмір і морфологію частинок мінералу, ступінь окиснення катіонів заліза у його кристалічних ґратках, тип структури (коагуляційний або конденсаційно-кристалізаційний), кристалографічну модифікацію та рівень впорядкованості кристалічних ґраток, тип і кількість структурованої води (водовміст) тощо.

**Мета** даної роботи — дослідження процесів утворення ультрадисперсних залізооксидних фаз на поверхні сталевго електрода під час контакту з водним дисперсійним середовищем, яке містить електропозитивні катіони (міді, срібла, золота, платини, паладію) в умовах вільного надходження до системи окисника.

**Об'єкти і методи дослідження.** Формування ультрадисперсних залізооксидних фаз проводили у системі сталевго електрода, який обертаючись контактує з повітрям і дисперсійним середовищем, що забезпечує насиченість приповерхневого шару киснем [4]. Поверхню електрода перед кожним експериментом обробляли розчином сірчаної кислоти для видалення оксидного шару і активування поверхні [7]. Дисперсійним середовищем були вибрані водні розчини  $\text{CuCl}_2$  і  $\text{AgNO}_3$  в діапазоні значень концентрації 1–100 мг/дм<sup>3</sup> за значень рН від 2,5 до 12,0. Розчини благородних металів готували зі стандарт-титрів золота, платини, паладію з концентраціями 1 і 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Дослідження дисперсних фаз проводили за допомогою рентгенофазового (РФА), термогравіметричного, електронно-мікроскопічного та електронографічного методів аналізу за стандартними методиками [3]. Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на ДРОН-УМ1 з  $\text{CoK}\alpha_{\text{ср}}$  випромінюванням і нікелевим фільтром. Для детектування рентгенівського випромінювання використовували сцинтиляційний лічильник БДС-6. Зйомку проводили зі швидкістю 1 °/хв; граничний кут Вульфа-Брегга — 80–90°. Для проведення зйомки *in situ* було застосовано додатковий модуль до гоніометричної приставки ГП-13 [17]. У результаті зразок сталі у вигляді диска, товщиною 1 мм обертався за допомогою додаткового двигуна зі швидкістю 2 об<sup>-1</sup> навколо осі, зсунутої донизу відносно горизонтальної осі приставки.

Фіксацію зразка на осі гоніометра зроблено за допомогою пружинного притискача до площини шайби-вставки з фторопласту. Обертання сталевго диска забезпечувало змінний контакт його поверхні з повітрям і дисперсійним середовищем. Комплексний термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D системи Ф. Паулік, І. Паулік, Л. Ердеї. Наважку масою 100–200 мг нагрівали до  $T = 1000$  °С, швидкість нагріву — 10 °С/хв. Чутливість каналів  $T = 500$ ;  $TG = 500$ ;  $DTG = 250$ ;  $DTA = 250$ . Електронні мікрофотографії отримували у просвітлювальному режимі на електронному мікроскопі ПЕМ-У фірми "Selmi". Зйомку електронограм проводили на електронографі EMP-100 в просвітлювальному режимі. У ході експерименту контролювали хімічний склад і значення рН дисперсійного середовища [9].

#### **Результати дослідження та їх обговорення.**

Дослідження процесу зародження первинних залізооксидних фаз у присутності електропозитивних катіонів було проведено в умовах контакту очищеної поверхні сталевго електрода з розчином  $\text{AgNO}_3$  за вихідної концентрації срібла 1 мг/дм<sup>3</sup> і значення рН 6,5. Аналіз поверхневих структур протягом експерименту проводили за допомогою методу РФА *in situ*. На рис. 1 представлені дифрактограми зразків залізооксидних фаз, які розвинулись на поверхні сталевго електрода після 1, 5, 24, 48, 72 год від початку фазоутворення.

Згідно з отриманими даними, протягом першої години на поверхні сталевго електрода, який контактує з розчином нітрату срібла в умовах надходження окисника, проходить зародження структур Fe(II)-Fe(III) ШПГ — *Green Rust I* (найбільші характеристичні піки 0,762 і 0,379 нм) і *Green Rust II* (найбільші характеристичні піки 1,090 і 0,548 нм) та фаз оксигідроксидів заліза — гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$  і лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Протягом 5 год збільшується інтенсивність рефлексів лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ , а за 24 год на дифрактограмі з'являються рефлекси магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і єдиний явно виражений рефлекс фази фериту срібла  $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ . За дві-три доби знижується інтенсивність рефлексів *Green Rust* і зростає інтенсивність рефлексів лепідокрокіту і магнетиту. Поступове зростання загальної маси дисперсної фази на поверхні сталі призводить до зниження інтенсивності рефлексу металевго заліза — 2,03. Таким чином, протягом 70 год на

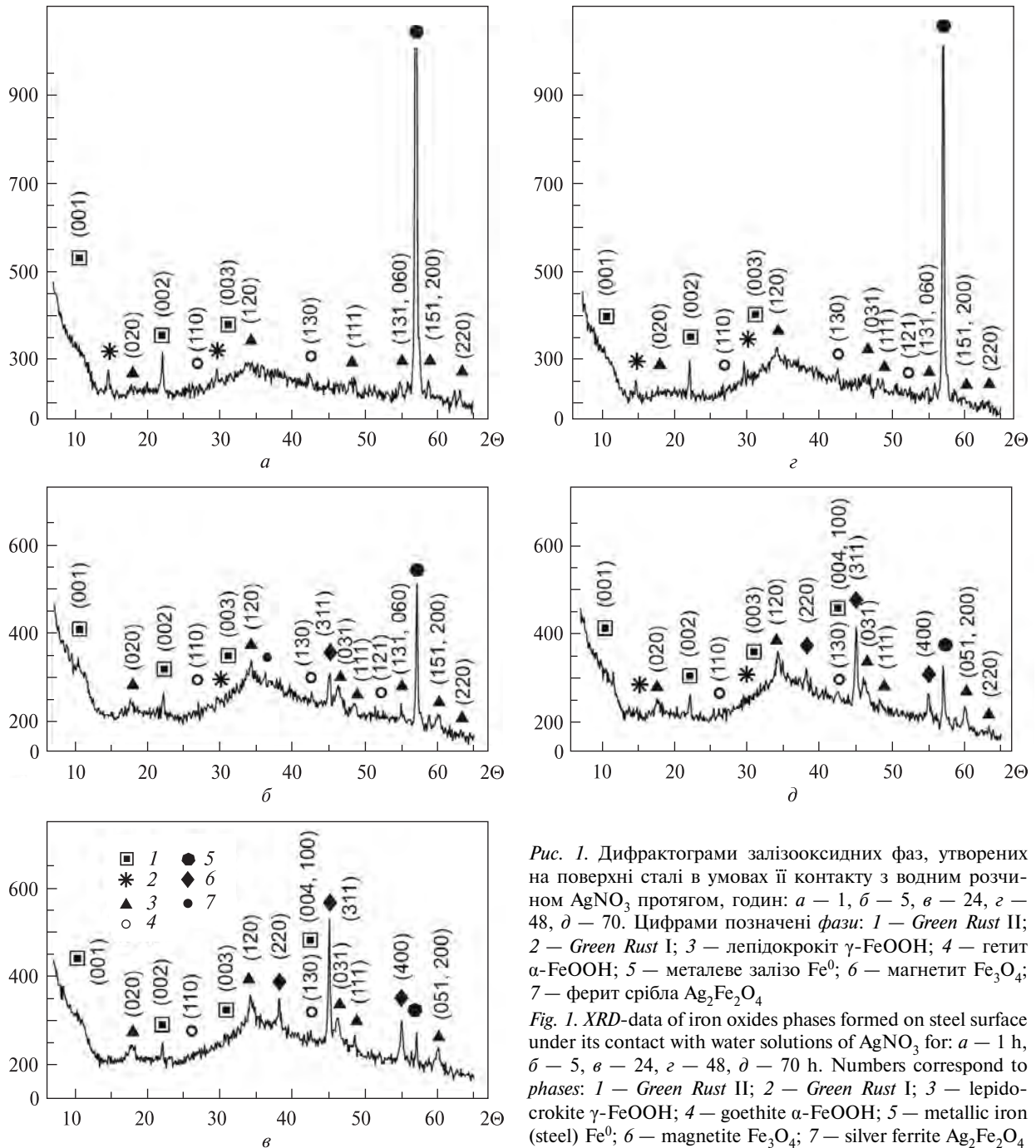


Рис. 1. Дифрактограми залізооксидних фаз, утворених на поверхні сталі в умовах її контакту з водним розчином  $\text{AgNO}_3$  протягом, годин: а – 1, б – 5, в – 24, г – 48, д – 70. Цифрами позначені фази: 1 – Green Rust II; 2 – Green Rust I; 3 – лепідокрокит  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 4 – гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 5 – металеве залізо  $\text{Fe}^0$ ; 6 – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 7 – ферит срібла  $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 1. XRD-data of iron oxides phases formed on steel surface under its contact with water solutions of  $\text{AgNO}_3$  for: a – 1 h, б – 5, в – 24, г – 48, д – 70 h. Numbers correspond to phases: 1 – Green Rust II; 2 – Green Rust I; 3 – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 4 – goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 5 – metallic iron (steel)  $\text{Fe}^0$ ; 6 – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 7 – silver ferrite  $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$

поверхні сталевго електрода проходить розвиток залізооксидних фаз в ряду: Green Rust II  $\rightarrow$  лепідокрокит  $\gamma\text{-FeOOH}$   $\rightarrow$  магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Рефлекси гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$  протягом всього терміну спостереження виражені слабо. Поверхневі фази Green Rust I і II типів, на нашу думку, різного походження: GR II – гідроксисульфатний  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-}) - \text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{12} \times \text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , утворився внаслідок активування поверхні електрода сірчаною кислотою. Green Rust I, з великою вірогідністю, гідроксид-

ний, утворився в результаті взаємодії продуктів електродного процесу – катіонів заліза і гідроксиду. Інших аніонів (хлориду, карбонату, оксалату), що координують гідроксидні шари  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  ШПГ у структуру GR I [24], до системи введено не було.

Подальші дослідження процесів фазоутворення на поверхні сталі у присутності електропозитивних катіонів були спрямовані на вивчення впливу їх концентрації на фазовий склад ультрадисперсних осадів. На прикладі

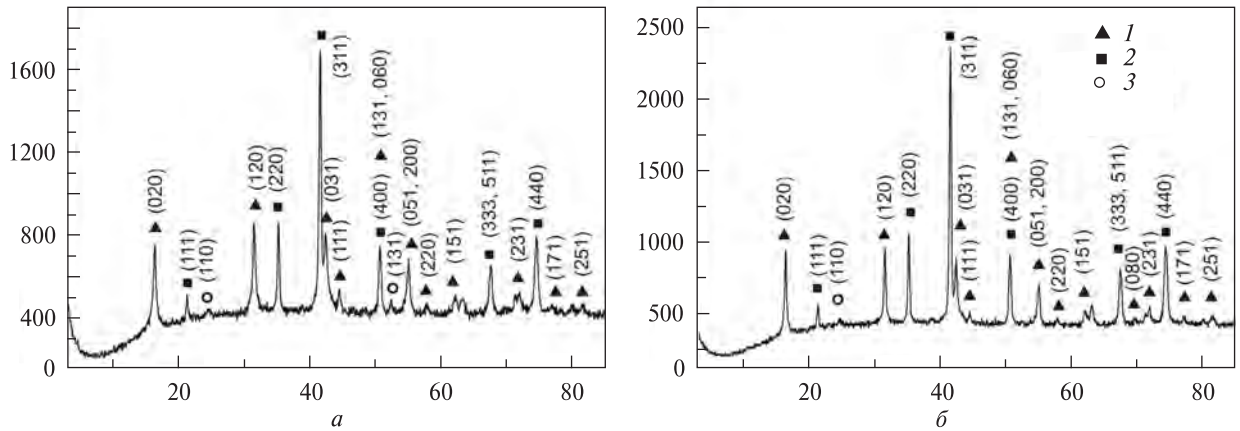


Рис. 2. Дифрактограми зразків залізооксидних фаз, отриманих на поверхні сталевго електрода внаслідок його контакту з розчином  $\text{AgNO}_3$  з  $C_{\text{Ag}^+}$ , мг/дм<sup>3</sup>: а – 10, б – 1. Цифрами позначені фази: 1 – лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 – магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 – гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$

Fig. 2. XRD-data of iron oxides phases obtained on steel surface under its contact with solutions of  $\text{AgNO}_3$  with  $C_{\text{Ag}^+}$ : а – 10, б – 1 mg/dm<sup>3</sup>. Numbers correspond to phases: 1 – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 – goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$

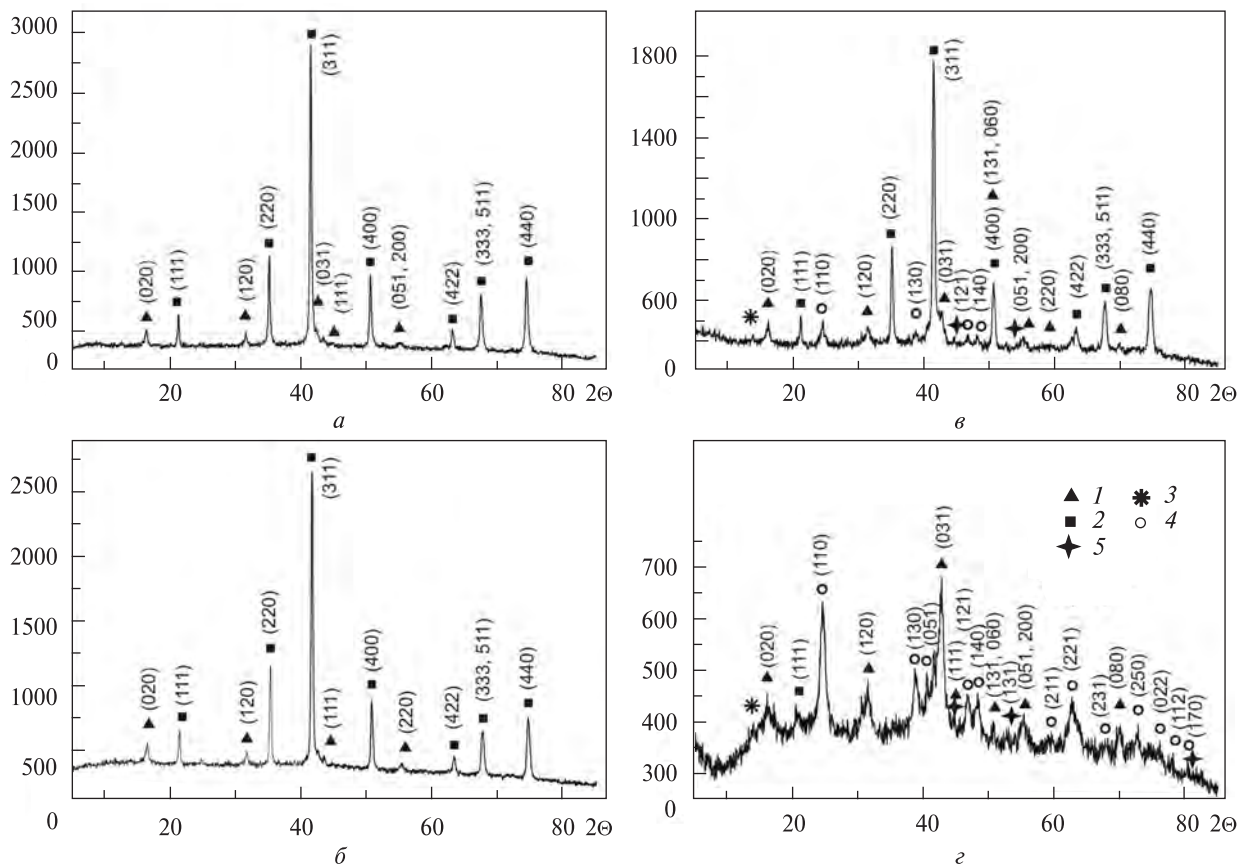


Рис. 3. Дифрактограми залізооксидних структур, отриманих на поверхні сталевго електрода внаслідок їх контакту з розчинами  $\text{AgNO}_3$  з  $C_{\text{Ag}^+} = 1$  мг/дм<sup>3</sup> за значень рН: а – 2,5; б – 6,5; в – 9,5; г – 12,0. Цифрами позначені фази: 1 – лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 – магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 – Green Rust II; 4 – гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 5 – металевго срібла  $\text{Ag}^0$

Fig. 3. XRD-data of iron oxides phases obtained on steel surface under its contact with solutions of  $\text{AgNO}_3$  with  $C_{\text{Ag}^+} = 1$  mg/dm<sup>3</sup> at pH values: а – 2.5; б – 6.5; в – 9.5; г – 12.0. Numbers correspond to phases: 1 – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 4 – Green Rust II; 4 – goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 5 – metallic silver  $\text{Ag}^0$

розчинів  $\text{AgNO}_3$  і  $\text{CuSO}_4$  було показано, що в діапазоні вихідних значень концентрації катіона понад 25–30 мг/дм<sup>3</sup> на поверхні електрода відбувається класична окисно-відновна реакція іонізації заліза з надходженням у розчин катіонів  $\text{Fe(II)}$  і відновлення катіонів дисперсійного середовища до металевого стану. Зниження концентрації електропозитивного катіона до 10 мг/дм<sup>3</sup> та нижче, навпаки, призводить до відновлення металу на поверхні залізооксидних фаз та надання частинкам оксидів або оксигідроксидів заліза колоїдної стійкості [25].

На рис. 2 представлені дифрактограми зразків залізооксидних фаз, отриманих на поверхні сталевого електрода внаслідок його контакту з розчинами  $\text{AgNO}_3$  і концентраціями катіонів  $\text{Ag}^+$  — 1 і 10 мг/дм<sup>3</sup> за значення рН 6,5. Як видно з отриманих даних, у вибраному діапазоні значень рН утворюються практично дві фази: лепідокрокіт  $\gamma\text{-FeOOH}$  і магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з домішкою ~5 % гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Вірогідно, срібло сорбується на поверхні частинок  $\text{GR}$  і відновлюється, окиснюючи  $\text{Fe(II)}$ , який входить до їх структури, але наявності окремої фази  $\text{Ag}^0$  за допомогою методу РФА не зафіксовано. Вивчення впливу значення рН на формування залізооксидних фаз у присутності розчину  $\text{AgNO}_3$  проводили за  $C_{\text{Ag}^+} = 1$  мг/дм<sup>3</sup> і значень рН 2,5; 6,5; 9,5; 12,0.

Відповідно до даних РФА (рис. 3), за значень рН вихідного розчину 2,5–6,5 до складу поверхневих структур входять нанорозмірні частинки магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з домішкою лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Підвищення значення вихідного рН до 9,5 призводить до появи у складі ультрадисперсного осаду додаткової фази гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ . За значення рН 12,0 у складі залізооксидних фаз домінують гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$  і лепідокрокіт  $\gamma\text{-FeOOH}$ . В умовах експерименту  $\text{Ag(I)}$  відновлюється на поверхні залізооксидних частинок у кислому, на поверхні магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — у нейтральному (рис. 4, *a*) та на поверхні лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$  — у лужному (рис. 4, *b*) середовищі. Мала інтенсивність рефлексів  $\text{Ag}^0$  або їх відсутність пояснюється низькою концентрацією відновленого срібла —  $\leq 5\%$  від загальної маси залізооксидних фаз.

Для порівняння впливу природи катіонів дисперсійного середовища на процес формування поверхневих структур у системі сталевого електрода у якості дисперсійного сере-

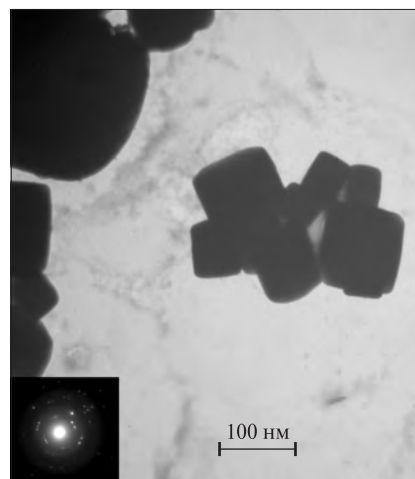
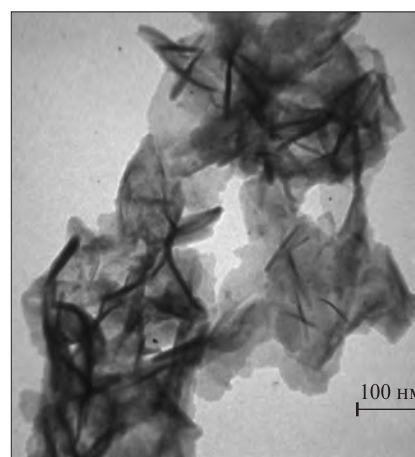
*a**b*

Рис. 4. Електронні мікрофотографії залізооксидних фаз, утворених внаслідок контакту сталі з водними розчинами, які містять катіони срібла: *a* — магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; *b* — лепідокрокіт  $\gamma\text{-FeOOH}$

Fig. 4. TEM images of iron oxide phases formed under the contact of steel surface with water solutions containing silver ions: *a* — magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; *b* — lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$

довища було вибрано розчини  $\text{CuSO}_4$  з діапазоном значень концентрації 1–100 мг/дм<sup>3</sup> і рН 2,5–12,0.

Вплив концентрації катіонів міді на фазовий склад поверхневих структур досліджено для значень концентрації  $\text{Cu(II)}$  1, 10, 100 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 5, *a–в*) відповідно. На рис. 5, *г* представлена дифрактограма осаду, отриманого в кюветі за вихідної концентрації  $\text{Cu(II)} = 100$  мг/дм<sup>3</sup>.

Згідно з отриманими даними, за значень вихідної концентрації  $\text{Cu(II)}$  1–10 мг/дм<sup>3</sup> поверхневі структури представлені єдиною фазою феришпінелі, вірогідно, магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Зниження вихідної концентрації міді у дисперсійному середовищі на 5–25 % дає підста-

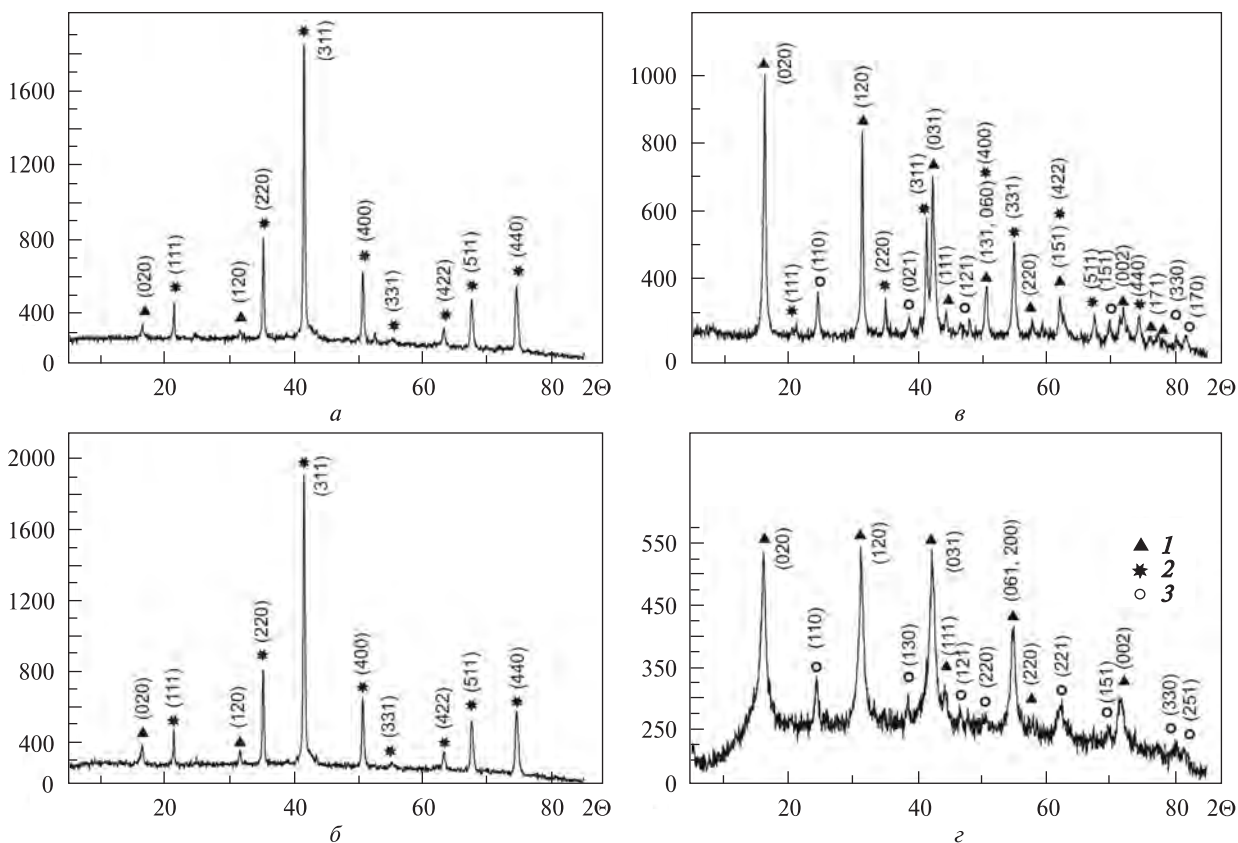


Рис. 5. Дифрактограми залізооксидних структур, утворених: на поверхні сталі внаслідок її контакту з розчинами  $\text{CuSO}_4$  з концентрацією  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : а — 1, б — 10, в — 100; г — у розчині за вихідної концентрації  $\text{Cu(II)}$  100  $\text{мг/дм}^3$ . Цифрами позначені фази: 1 — лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 — магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 — гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$   
 Fig. 5. XRD-data of iron oxides phases formed on steel surface under its contact with solutions of  $\text{CuSO}_4$  containing  $\text{Cu(II)}$ : а — 1, б — 10, в — 100  $\text{мг/дм}^3$ ; г — in solution containing  $\text{Cu(II)}$  100  $\text{мг/дм}^3$ . Numbers correspond to phases: 1 — lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 — magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 — goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$

ву припустити, що катіони  $\text{Cu(II)}$  увійшли до структури магнетиту. Збільшення вихідної концентрації міді до 100  $\text{мг/дм}^3$  призводить до відновлення металевої міді на поверхні сталі за рахунок окисно-відновної реакції і формування на ньому шару залізооксидних фаз — суміші лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$  і магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з домішкою гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ . У дисперсійному середовищі, на деякій відстані від поверхні електрода у складі осаду визначено наявність оксигідроксидів заліза, переважно фази лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ . За таких умов утворення окремої мідьвмісної фази за допомогою методу РФА зареєстровано не було.

Вплив значення рН на процес утворення поверхневих структур вивчали за умови контакту сталі з розчинами сульфату міді в діапазоні значень рН від 2,0 до 12,0 за вихідних значень концентрації  $\text{Cu(II)}$  10 і 100  $\text{мг/дм}^3$ . На рис. 6, а, б і рис. 5, в наведені дифракто-

грами поверхневих структур, отриманих за вихідної концентрації  $\text{Cu(II)}$  100  $\text{мг/дм}^3$  і значень рН 3,0; 4,5; 6,0 відповідно. За даними РФА, одночасно зі зростанням значення рН дисперсійного середовища зростає інтенсивність рефлексів лепідокрокіту і знижується інтенсивність рефлексів феришпінелі (магнетиту) і гетиту. На рис. 6, в і 5, г представлені дифрактограми осадів, отриманих за вихідного значення рН 4,4 і 6,0 відповідно (вихідна концентрація  $\text{Cu(II)}$  — 100  $\text{мг/дм}^3$ ). У таких умовах головною фазою є лепідокрокіт. На рис. 5, б і 6, г представлені дифрактограми поверхневих структур, отриманих за вихідної концентрації  $\text{Cu(II)}$  10  $\text{мг/дм}^3$  і значень рН 6,0 і 8,0 відповідно. У обох випадках на поверхні утворюється ультрадисперсна фаза феришпінелі (магнетиту).

Надходження до системи окисника призводить до зростання інтенсивності рефлексів

лепідокрокіту без зміни фазового складу поверхневих структур, що характерно для всього діапазону значень рН дисперсійного середовища і вихідного вмісту катіонів міді від 1 до 100 мг/дм<sup>3</sup>.

На рис. 7 представлені електронні мікрофотографії поверхневих залізооксидних структур, отриманих внаслідок контакту сталі з розчинами сульфату міді. На рис. 7, а показані зародки феришпінелі на поверхні сталі, на рис. 7, б — електронна мікрофотографія пластинок лепідокрокіту і частинок феришпінелі, на рис. 7, в — частинки й агрегати феришпінелі.

Таким чином, дослідження фазового складу поверхневих структур у системі сталевго електрода, який контактує з розчинами сульфату міді, вказує на те, що у широкому діапазоні значень рН зберігається його залежність

від вихідної концентрації міді. Зокрема, за значення вихідного вмісту Cu(II) 1–10 мг/дм<sup>3</sup> на поверхні відбувається утворення ультрадисперсних частинок феришпінелі (магнетиту), а за зростання концентрації міді до 100 мг/дм<sup>3</sup> у складі осаду домінують фази оксидгидроксидів заліза — лепідокрокіту з домішкою гетиту, при цьому відсоток фази феришпінелі суттєво зменшується.

Результати дослідження процесу формування залізооксидних структур на поверхні сталевго електрода за умови його контакту з водними розчинами благородних металів, зокрема золота, платини та паладію, показали, що за складом поверхневих фаз (рис. 8) вони практично ідентичні системам з міддю і сріблом. Так, у всіх ультрадисперсних осадах розвинена фаза магнетиту, найбільша інтенсив-

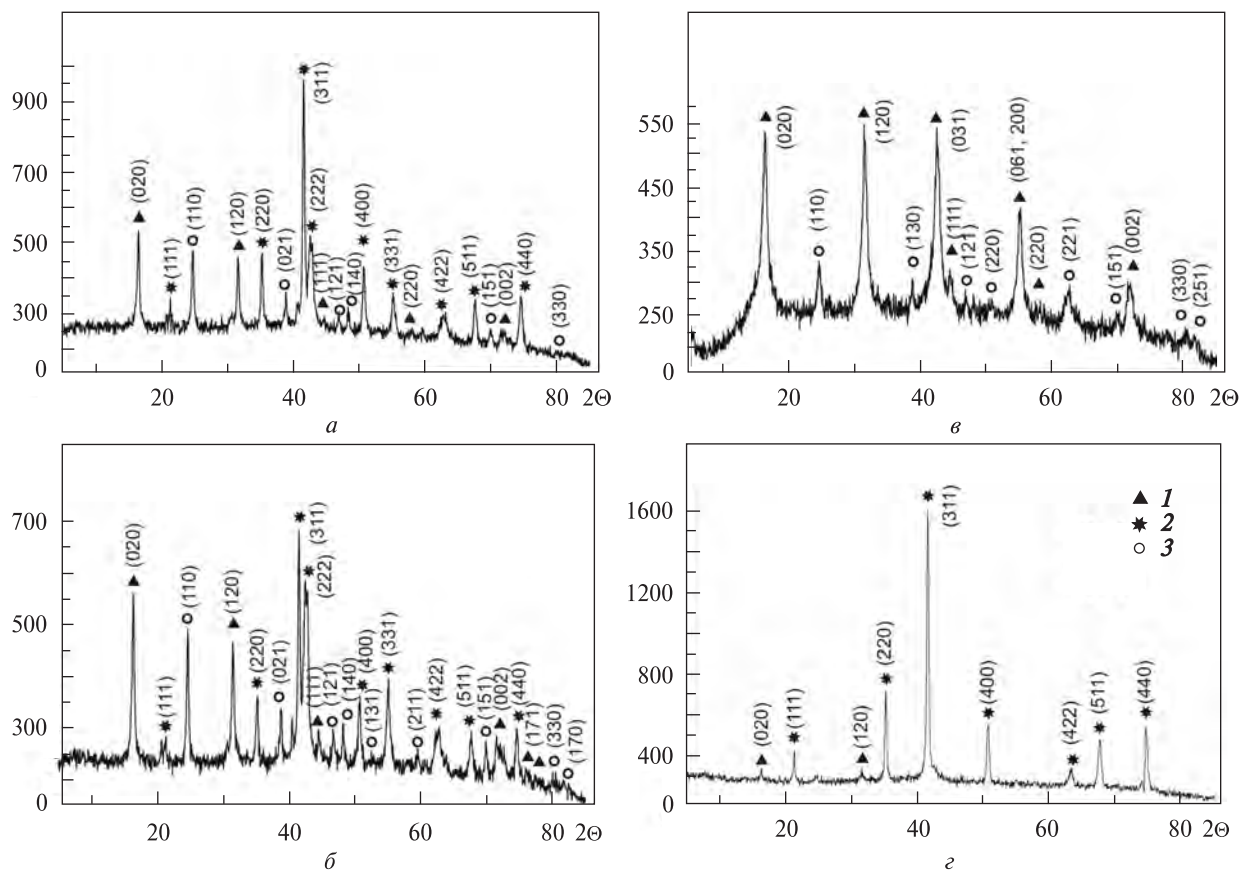


Рис. 6. Дифрактограми залізооксидних структур, утворених: на поверхні сталі за її контакту з розчинами сульфату міді з концентрацією Cu(II) 100 мг/дм<sup>3</sup> за значень рН: а — 3,0; б — 4,5; в — у розчині за вихідного значення рН 4,5; г — дифрактограма поверхневих структур за значення вмісту Cu(II) 10 мг/дм<sup>3</sup> і рН 8,0. Цифрами позначені фази: 1 — лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH; 2 — магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 — гетиту  $\alpha$ -FeOOH

Fig. 6. XRD-data of iron oxides phases formed on steel surface under its contact with solutions of  $\text{CuSO}_4$  containing Cu(II) 100 mg/dm<sup>3</sup> at pH: a — 3.0; b — 4.5; v — in solution at value of pH 4.5; z — XRD-data of surface structures by contains of Cu(II) 10 mg/dm<sup>3</sup> at pH 8.0. Numbers correspond to phases: 1 — lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH; 2 — magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 — goethite  $\alpha$ -FeOOH

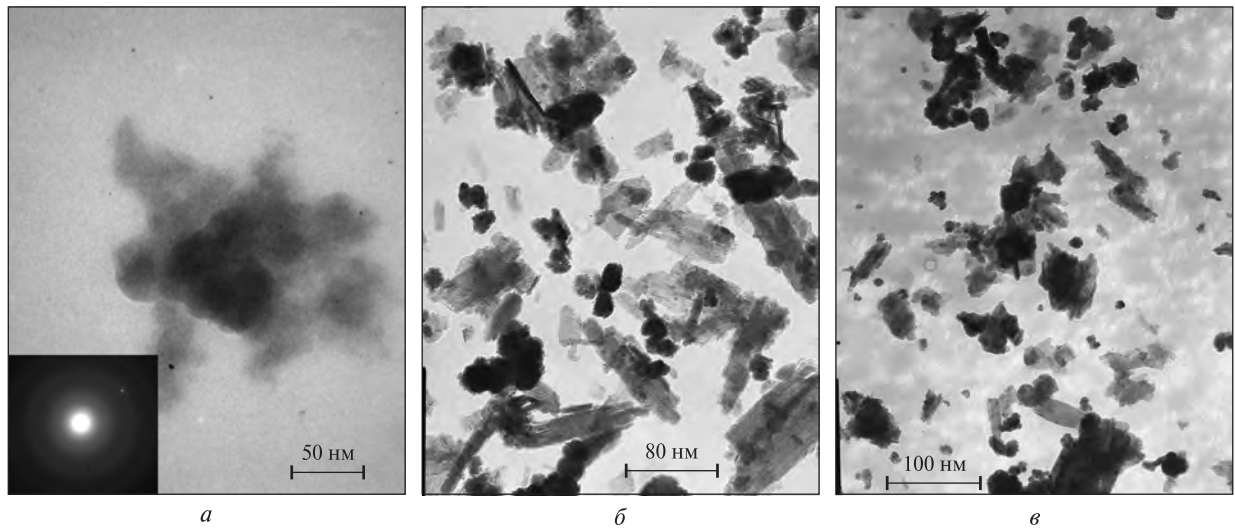


Рис. 7. Електронні мікрофотографії залізооксидних фаз на поверхні сталі за її контакту з розчинами  $\text{CuSO}_4$ : а — зародження фази феришпінелі; б — пластинки лепідокрокіту і зерна феришпінелі (рН 4,5); в — частинки феритів за рН 3,0

Fig. 7. TEM images of iron oxide phases formed under the contact of steel surface with water solutions of  $\text{CuSO}_4$ : а — origin of ferrite spinel phase; б — the plates of lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  and grains of spinel ferrite (pH 4.5); в — ferrite particles were formed at pH 3.0

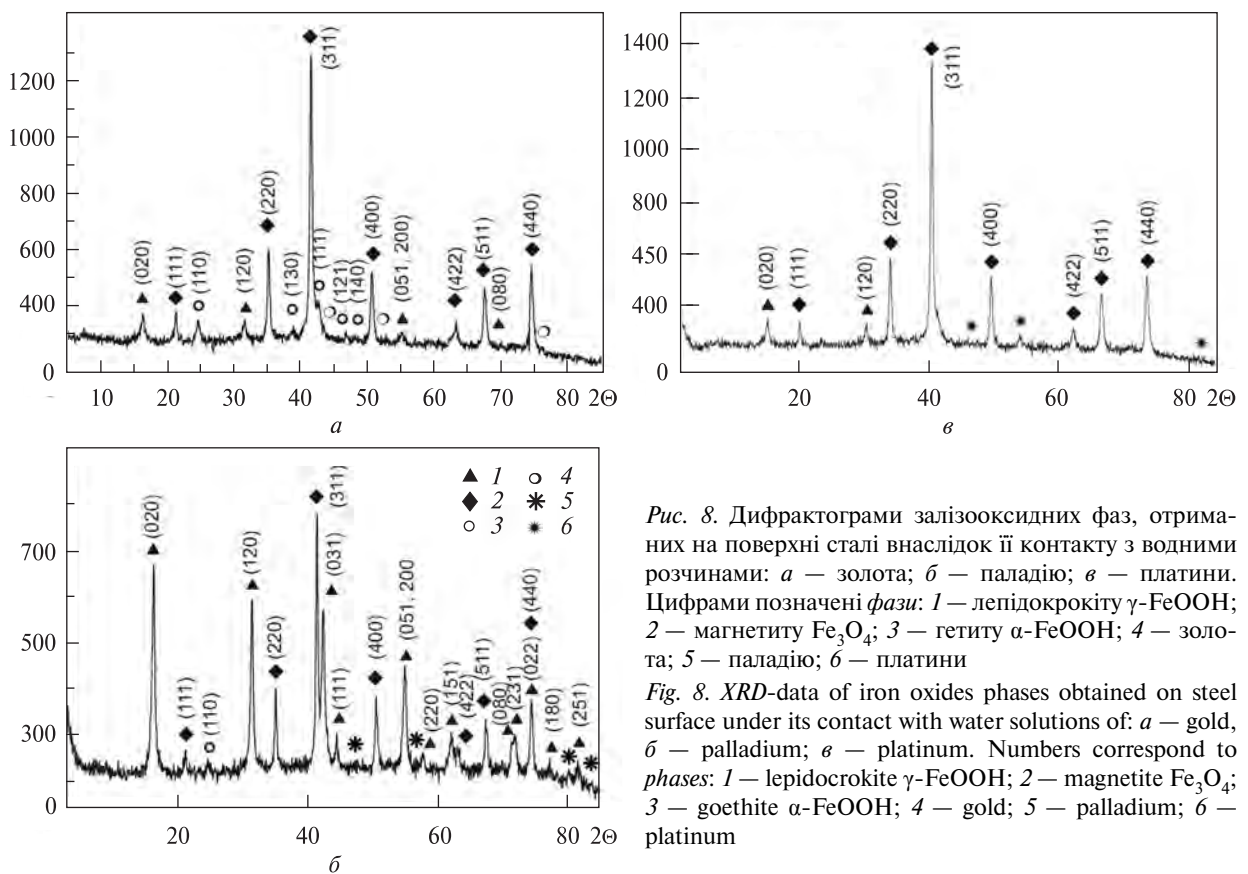


Рис. 8. Дифрактограми залізооксидних фаз, отриманих на поверхні сталі внаслідок її контакту з водними розчинами: а — золота; б — паладію; в — платини. Цифрами позначені фази: 1 — лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 — магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 — гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 4 — золота; 5 — паладію; б — платини

Fig. 8. XRD-data of iron oxides phases obtained on steel surface under its contact with water solutions of: а — gold, б — palladium; в — platinum. Numbers correspond to phases: 1 — lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 — magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 — goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 4 — gold; 5 — palladium; б — platinum

ність характеристичних піків встановлена для системи з платиною, найнижча — паладію. Водночас у системі паладію найбільше розви-

нена фаза лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ , а у системі з золотом і платиною її інтенсивність відносно мала. Третя фаза, наявна в осадах золото- і



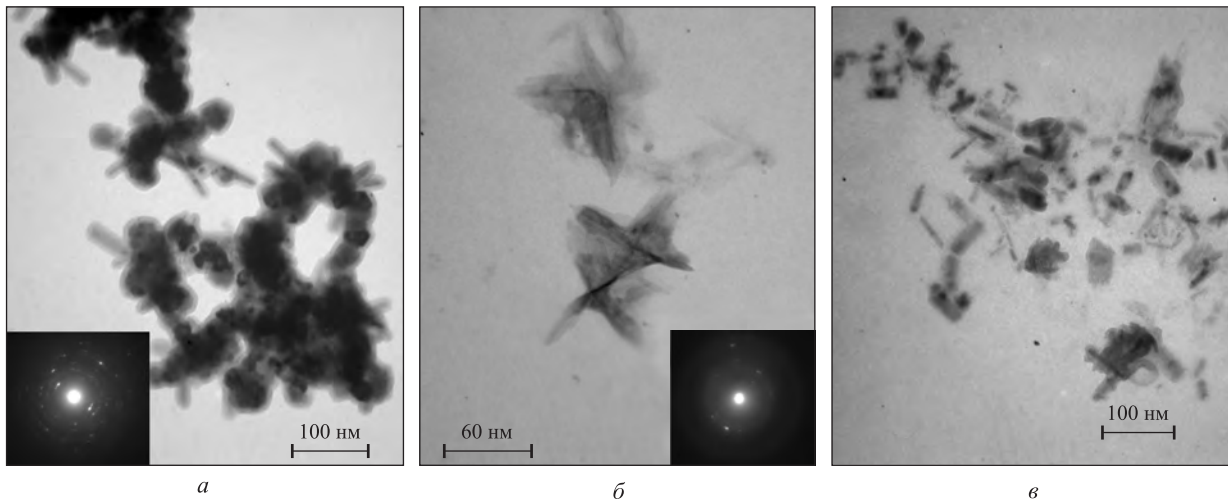


Рис. 9. Залізооксидні частинки, отримані на поверхні сталі внаслідок її контакту з розчинами: *a* —  $\text{HAuCl}_4$ ; *б* —  $\text{PdCl}_2$ ; *в* —  $\text{PtCl}_4$

Fig. 9. Iron oxide particles obtained under the contact of steel surface with water solutions: *a* —  $\text{HAuCl}_4$ ; *б* —  $\text{PdCl}_2$ ; *в* —  $\text{PtCl}_4$

паладійвмісної систем — гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Крім того, на дифрактограмах осадів кожної з систем наявні "сліди" рефлекси відповідних благородних металів. За інтенсивністю рефлексів благородних металів встановлено ряд платина > паладій > золото.

Механізм зв'язування благородних металів у процесі утворення фази магнетиту може бути пояснений його властивістю концентрувати (акумулявати) метали-домішки (перехідні метали), що характерно для природних систем [10]. Проходження окисно-відновної реакції в суспензії *Green Rust* з додаванням до неї розчинів електропозитивних металів було описано у роботах [11, 13, 16, 21], але на відміну від нашої системи процес утворення фаз у суспензіях *GR* просторово розділений: під час його реалізації утворюються окремі частинки магнетиту і електропозитивного (міді, ртуті) або благородного (золота, срібла) металу, а не композита, як у нашому випадку. Вірогідно, у системі сталевго електрода процес фазоутворення проходить шляхом формування зародкових структур *Green Rust* на поверхні, адсорбції на ньому іонізованих форм благородних металів з подальшим окисненням *GR* до магнетиту чи лепідокрокіту і відновленням благородних металів до нульового стану на поверхні залізооксидних частинок або вбудовування їхніх катіонів у кристалічні ґратки залізооксидних фаз.

На електронних мікрофотографіях (рис. 9) представлені залізооксидні частинки, отрима-

ні в кожній з систем, за морфологією вони гомогенні. На рис. 9, *a* зображені частинки магнетиту, вкриті золотою оболонкою, на рис. 9, *б* — лепідокрокіт у системі з паладієм, на рис. 9, *в* — деформовані частинки магнетиту в системі з платиною.

Додатковим ефектом, встановленим нами на прикладі композитів фаз магнетиту та металевго срібла [8] після перенесення частинок у водне дисперсійне середовище і ультразвукової обробки, було набуття отриманими зольми колоїдної стійкості. Подібний ефект спостерігався для інших систем, наприклад для частинок заліза, вкритих оболонкою золота, яке не тільки запобігає коагуляції золю, а й уберігає частинку від контакту з киснем і руйнування [25].

**Висновки.** 1. Дослідження процесів формування залізооксидних фаз на поверхні сталі, яка контактує з дисперсійним середовищем, що містить катіони електропозитивних металів, за умов вільного надходження окисника, показало залежність фазового складу ультрадисперсних осадів від вихідної концентрації та значення рН дисперсійного середовища. За значень концентрації катіонів  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Pt(VI)}$  1–10 мг/дм<sup>3</sup> на поверхні сталі утворюється переважно фаза феришпінелі (магнетиту). Іншими фазами, характерними для осадів такої системи за вихідних значень концентрації катіонів понад 25–30 мг/дм<sup>3</sup>, є оксигідроксида заліза — лепідокрокіт і гетит.

2. Механізм взаємодії розчинів  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$  та  $\text{HAuCl}_4$  з залізооксидними фазами у системі сталевго електрода пов'язаний з формуванням на поверхні структур  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  ШПГ — *Green Rust*, які здатні не тільки адсорбувати катіони дисперсійного середовища на поверхні та у міжшаровому просторі, а й відновлювати їх за рахунок окиснення  $\text{Fe(II)}$  у кристалічних ґратках з фазовим перетворенням *GR* на магнетит або оксигідрокси заліза. Продуктами такої взаємодії стають композити, які складаються з залізо-

оксидної фази — магнетиту (у присутності  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Pt(VI)}$ ), або лепідокріту (у присутності  $\text{Pd(II)}$ ), і відновленого на поверхні або вбудованого у кристалічні ґратки електропозитивного металу.

3. Отримані композити після перенесення у водне дисперсійне середовище мають колоїдну (агрегативну та седиментаційну) стійкість і не трансформуються внаслідок контакту з окисником, що робить їх перспективним матеріалом для застосування у медико-біологічних системах.

1. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. — М. : Металлургия, 1981. — 116 с.
2. Влияние условий осаждения на состав, структуру и свойства гидроксидных ферритных порошков / Е.Н. Лукачина, В.И. Стеценко, А.И. Гурченко и др. // Хим. технология. — 1979. — № 3. — С. 21—23.
3. Горшков В.С., Тимошов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. — М. : Высш. шк., 1981. — 335 с.
4. Лавриненко О.М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо — вуглець (кокс) у водному середовищі : Автореф. дис. ... канд. хім. наук. — К., 2002. — 20 с.
5. Лавриненко О.М. Утворення ультрадисперсних феритів нікелю, міді та цинку в системі гальваноконтакту залізо — вуглець. 1. Фізико-хімічні закономірності утворення ультрадисперсних феритів в системі гальваноконтакту залізо — вуглець // Наук. вісті Нац. техн. ун-ту України "КПІ". — 2007. — № 6. — С. 131—139.
6. Лавриненко О.М. Утворення ультрадисперсних феритів нікелю, міді та цинку в системі гальваноконтакту залізо — вуглець. 2. Аналіз колоїдно-хімічних механізмів утворення ультрадисперсних феритів у системі гальваноконтакту залізо — вуглець // Там само. — 2008. — № 3. — С. 119—129.
7. Лавриненко О.М., Мамуля С.В. Вплив складу активуючого розчину на процес цементації міді // Тези VIII Міжнар. наук.-практ. конф. "Екологія. Людина. Суспільство" НТУУ "КПІ" (11—13 трав. 2005 р.). — К., 2005. — С. 108.
8. Лавриненко Е.Н., Нетреба С.В. Формирование наноразмерных структур в системе  $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{AgNO}_3$  // Наноструктур. материаловедение. — 2009. — № 2. — С. 9—24.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М. : Химия, 1984. — 448 с.
10. Стебновская Ю.М. Магнетиты железорудных месторождений. — Киев : Наук. думка, 1985. — 104 с.
11. Adsorption of  $\text{Au(I, III)}$  complexes on Fe, Mn oxides and humic acid / Y. Ran, J. Fu, A.W. Rate, R.J. Gilkes // Chem. Geol. — 2002. — **185**. — P. 33—49.
12. Bifunctional  $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles for Protein Separation / J. Bao, W. Chen, T. Liu et al. // J. Magnetism and Magn. Mater. — 2007. — **311**, Is. 1. — P. 26—30.
13. Changes in chemical state and local structure of green rust by addition of cooper sulphate ions / S. Suzuki, K. Shinoda, M. Sato et al. // Corros. Sci. — 2008. — **50**. — P. 1761—1765.
14. Functionalization of magnetic gold/iron-oxide composite nanoparticles with oligonucleotides and magnetic separation of specific target / T. Kinoshita, S. Seino, Y. Mizukoshi et al. // J. Magn. Mater. — 2007. — **311**. — P. 255—258.
15. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // Biomaterials. — 2005. — **26**. — P. 3995—4021.
16. Heasman D.M., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V. The reduction of aqueous  $\text{Au}^{3+}$  by sulfide minerals and green rust phases // Amer. Miner. — 2003. — **88**. — P. 725—738.
17. Kinetic of the formation  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  layered double hydroxides on steel surface in presence of ferrous and ferric ions / O.M. Lavrynenko, S.V. Netreba, V.A. Prokopenko, Ya.D. Korol // Intern. Symp. "Modern problems of surface chemistry and physics" (18—21 May 2010). — Kiev, 2010. — P. 194—195.
18. Krause A. Die silberferritmethode in der Oxihydratchemie // Z. anorg. und allg. Chem. — 1966. — **11**, No 2. — P. 255.
19. Magnetic composite nanoparticle of  $\text{Au}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthesized by gamma-ray irradiation / S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome et al. // Chem. Lett. — 2003. — **32**. — P. 690—691.
20. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy / S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet // J. Mater. Chem. — 2004. — **14**. — P. 2161—2170.
21. O'Loughlin Ed.J., Kemner K.M., Burris D.R. Effects of  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Au}^{III}$ , and  $\text{Cu}^{II}$  on the Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Green Rust // Environ. Sci. and Technol. — 2003. — **37**. — P. 2905—2912.
22. Reduction of  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Au}^{III}$ ,  $\text{Cu}^{II}$ , and  $\text{Hg}^{II}$  by  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  hydroxysulfate green rust / Ed. J. O'Loughlin, Sh.D. Kelly, K.M. Kemner et al. // Chemosphere. — 2003. — **53**. — P. 437—446.
23. Sorption of palladium(II), rhodium(III), and platinum(IV) on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles / A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontàs // J. Colloid and Interface Sci. — 2006. — **301**. — P. 402—408.

24. *Speciation of iron; characterization and structure of green rusts and Fe<sup>II-III</sup> oxyhydrocarbonate fougérite* / J.-M.R. Génin, M. Abdelmoula, Ch. Ruby, Ch. Upadhyay // C.R. Geoscience. — 2006. — 338. — 402–419.
25. *Synthesis of Fe Oxide Core/Au Shell Nanoparticles by Iterative Hydroxylamine Seeding* / J.L. Lyon, D.A. Fleming, M.B. Stone et al. // Nano Letters. — 2004. — 4. — P. 719–723.

Ін-т біології. хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

Надійшла 20.07.2010

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы особенности формирования ультрадисперсных железооксидных фаз на поверхности стали, контактирующей с водными растворами меди, серебра, золота, платины и палладия в условиях свободного доступа в систему окислителя. Показано, что при исходных значениях концентрации Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(VI) от 1 до 10 мг/дм<sup>3</sup> на поверхности стали образуется фаза ферришпинели (магнетита). Механизм взаимодействия катионов электроположительных металлов с железооксидными фазами в системе стального электрода связан с формированием поверхностных структур *Green Rust*, адсорбцией и восстановлением катионов дисперсионной среды на их поверхности и в межслоевом пространстве с окислением Fe(II) в кристаллической решетке и фазовым превращением в магнетит или оксигидроксиды железа. Ультрадисперсные композиты, состоящие из магнетита (в присутствии Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(VI)) или лепидокрокита (в присутствии Pd(II)) и восстановленного на их поверхности электроположительного металла, в результате переноса в водную дисперсионную среду приобретают коллоидную устойчивость и не трансформируются во время контакта с окислителем, что создает перспективу для их использования в медико-биологических системах.

**SUMMARY.** The interest in new iron oxide structures with different physico-chemical properties was connected with a necessity of creating the functional materials for medical and biological aims. On the one hand the most claimed nano-sized ferromagnetic materials are the natural analogs of ultradisperse iron oxides such as magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, maghemite γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or spinel ferrite of 3d-metals, that was shown in our previous article, but on the other hand these are varied composite materials containing the ferromagnetic nucleus and coats of noble metals. This article shows the specifics of formation of iron oxide structures and their composites on the iron surface contacting with water solution that included electropositive metal with respect to iron cations, such as copper, silver, gold, platinum, and palladium. The main method of investigation was XRD with an additional module, which permits to register phase composition of surface structures *in situ* and transmission electron microscopy (TEM). The formation of the structure took place on the surface of the steel electrode (St3) or its near-surface layer by its contact with air oxygen and dispersion medium. As dispersion medium there was used the water solution of CuSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub>, PdCl<sub>2</sub> and HAuCl<sub>4</sub> at pH ranging from 2.5 to 12.0 for copper and silver and their concentrations from 1 to 100 mg/dm<sup>3</sup>.

At the initial stage of the process of the formation of iron oxide structures on the iron surface in the silver-containing medium the ultra disperse structures of Fe(II)-Fe(III) LDH and iron oxyhydroxides—goethite α-FeOOH and lepidocrocite γ-FeOOH were formed there. The process of phase formation goes by stages including the growth of nanosized particles of *Green Rust I*, its transformation to phases of iron oxyhydroxides and their interaction with silver from the dispersion medium with formation of the composite of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and metal silver. The addition of other precious metals into dispersion medium by processing phase formation has shown the same result. The ultradisperse phase of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with inclusions of ions of Cu(II), Pt(IV), Pd(II) and Au(III) was formed on the surface of the steel electrode. The identity of phase composition of iron oxide minerals in wide range of pH value allows us to think that the specific conditions are created on the iron surface that resulted in electrochemical reactions of iron dissolution and oxygen depolarization. The mechanism of phase formation in the presence of electropositive metals depends on physico-chemical conditions of the experiment performance. The optimal condition of phase formation was found, and the TEM images of these composites were represented in the article.

The composites of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with inclusions of precious metals are promising for medical-biological investigation such as magnetic separation of biological objects or vector drug delivery in the magnetic field.