

На правах рукописи



Мирасов Вадим Шафикович

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО α -Fe₂O₃, ИМЕЮЩЕГО
ПЛАСТИНЧАТУЮ ФОРМУ КРИСТАЛЛОВ, МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (II) С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ
ОБРАБОТКОЙ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (III)

Специальность: 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск

2014 г

Работа выполнена на кафедре общей и экспериментальной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (Национальный исследовательский университет).

Научный руководитель – Клещев Дмитрий Георгиевич, доктор химических наук, профессор.

Официальные оппоненты: Толчев Александр Васильевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский государственный университет», кафедра химической технологии и вычислительной химии, профессор;

Викторов Валерий Викторович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский государственный педагогический университет», кафедра физики и методики обучения физике, профессор.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук.

Защита состоится 14 января 2015 г., в 14:00 ч, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ) и на сайте <http://www.susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/mirasov-vadim-shafikovich>.

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



А.В. Роцин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Актуальность исследования. Получение новых материалов с заданными свойствами является одной из актуальных задач для современной науки и техники. К таковым относится синтез высокодисперсных систем на основе оксидных соединений р- и 3d-металлов, характерными представителями которых являются соединения железа (α -, β -, γ -, δ -FeOОН, α - и γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄). Высокодисперсные оксиды железа широко используются в различных областях науки и техники [1,2]. В частности, оксид железа (III) α -модификации с пластинчатым габитусом кристаллов – «железная слюдка» – применяется в качестве термостойкого пигмента в рецептурах грунтовок и красок для окраски металлических конструкций [3]. Различают природную и синтетическую «железную слюдку». Природная «железная слюдка» характеризуется высокой полидисперсностью: размер отдельных кристаллов изменяется в широких пределах от 5 до 100 мкм. Синтетическая «железная слюдка» однородна по дисперсному составу и обладает более высокими функциональными свойствами. Однако, в известных способах синтеза, например, [4, 5], получают «железную слюдку» с размером кристаллов в плоскости пластины – кристаллографическое направление (001) – не менее 3 мкм, что из-за седиментации не позволяет эффективно использовать данный пигмент в связующих с низкой вязкостью, в частности, в воднодисперсионных антикоррозионных красках. Поиск методов получения нанодисперсной «железной слюдки» представляет важную научную и практическую задачу.

Из традиционных технологий получения дисперсных систем для синтеза гидратированных оксидов металлов, в частности железа, систематизированных в [2, 6], как правило, используют методы кристаллизации из растворов с участием химических реакций. Вместе с тем в последнее десятилетие большое развитие получил гидротермальный синтез [2, 6, 7], в том числе различные его модификации с наложением дополнительных внешних воздействий (ультразвук, микроволновое излучение) [8], позволяющие по сравнению с традиционными способами существенно сократить продолжительность синтеза и получать высокодисперсные оксидные материалы с узким распределением частиц по размерам и высокими функциональными свойствами. Известно [9], что неравновесные оксигидроксиды железа (III), например, γ - и δ -FeOОН, образующиеся при окислении железа (II) в водных растворах его солей и (или) в суспензиях гидроксида железа (II) в условиях высоких пересыщений, обладают избытком свободной энергии и при последующей термообработке в растворах могут испытывать превращения в более устойчивые фазы, такие как α -FeOОН и α -Fe₂O₃, причем кинетика превращений, средний размер и морфология кристаллов формирующихся фаз в значительной степени зависят от температуры, фазового и дисперсного состава FeOОН и ионного состава раствора. В частности, по данным [5] при гидротермальной обработке (ГТО) α - и γ -FeOОН в растворах NaOH с концентрацией $C_{\text{NaOH}} \geq 5$ моль/дм³ образуется α -Fe₂O₃ с пластинчатым габитусом кристаллов. Данные о систематических исследованиях превращений FeOОН в растворах KOH в литературе отсутствуют.

Целью работы являлось выявление закономерностей процесса синтеза нанодисперсного α - Fe_2O_3 , имеющего пластинчатую форму кристаллов («железной слюдки»), включающего стадии окисления соединений железа (II) и последующей гидротермальной обработки оксигидроксидов железа (III).

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать закономерности фазообразования в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) при квазипостоянных значениях pH реакционной среды, температуры и средней скорости подачи окисляющего агента.

2. Изучить химический и дисперсный состав фаз, образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$.

3. Изучить влияние температуры и концентрации MOH ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) на фазовый и дисперсный составы (включая морфологию кристаллов) продуктов, формирующихся при гидротермальной обработке нанодисперсных оксигидроксидов железа (III) α -, γ -, δ -модификаций в растворах.

4. Выявить оптимальные параметры синтеза нанодисперсного α - Fe_2O_3 , имеющего пластинчатую форму кристаллов («железной слюдки»).

Научной новизной обладают следующие результаты:

а) закономерности фазообразования в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ при квазипостоянных значениях pH реакционной среды, температуры и средней скорости подачи окисляющего агента: в координатах pH – температура построены области образования фаз ярозита, оксигидроксидов железа (III) α -, γ - и δ -модификаций, γ - Fe_2O_3 ;

б) зависимости среднего размера кристаллов фаз, формирующихся в квазистационарных условиях в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, от величины pH реакционной среды и температуры;

в) закономерности фазовых и химических превращений неравновесных фаз γ - и δ - FeOOH при гидротермальной обработке в дистиллированной воде и водных растворах KOH с концентрацией C_{KOH} от 1 до 5 моль/дм³ в интервале температур 150 ÷ 220 °С;

г) зависимости среднего размера и габитуса кристаллов α - Fe_2O_3 от концентрации MOH в растворе, температуры ГТО, а также фазового состава FeOOH .

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Установлены диапазоны температуры и pH реакционной среды образования нанодисперсных оксидных соединений железа (III) при окислении водных растворов сульфата железа (II) и (или) суспензии гидроксида железа (II) определенного фазового и дисперсного состава.

2. Разработан оригинальный способ получения нанодисперсного α - Fe_2O_3 с пластинчатой формой кристаллов («железной слюдки»), включающий две основные стадии: окисления суспензии гидроксида железа (II) с получением фазы δ - FeOOH и ее последующей гидротермальной обработки в растворах MOH с концентрацией не менее 3 моль/дм³. Нароботан укрупненный образец данного пигмента, который направлен для испытаний в антикоррозионных покрытиях в специализированную организацию.

На защиту выносятся следующие положения и результаты экспериментальных исследований:

а) Установлено, что фазовый и дисперсный составы осадков, формирующихся в квазистационарных условиях в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($M - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), в интервале значений pH реакционной среды 4,0–13,0 зависят от двух основных факторов: pH и температуры реакционной среды. Влияние химической природы щелочного агента на химический и фазовый составы продукта проявляется только в «кислой» области значений pH среды ($\leq 2,5$), в которой формируются сульфат-оксидные соединения железа (III).

б) Тенденции влияния основных параметров синтеза на фазовый состав осадков, образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, в условиях, когда один из параметров остается постоянным: а) при $t \approx \text{const}$ с ростом величины pH от 4,0 до 8,5 фазовый состав изменяется в последовательности $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при дальнейшем увеличении pH вплоть до 13,0 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \delta\text{-FeOOH}$; б) при $\text{pH} \approx \text{const}$ с ростом температуры (интервал $4,0 \leq \text{pH} < 9,0$) фазовый состав осадка изменяется в последовательности $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при $9,0 < \text{pH} \leq 13,0$ – $\delta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

в) При фиксированном значении pH реакционной среды средний размер d кристаллов всех фаз (ярозит $(\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$, α -, γ - и δ -FeOOH, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, изменяется симбатно с ростом температуры;

г) Средний размер d и габитус кристаллов $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, образующихся при превращении неравновесных FeOOH в растворах MOH, зависят от температуры, концентрации C_{MOH} и фазового состава FeOOH.

д) Подтверждено, что фазовые и химические превращения неравновесных FeOOH при гидротермальной обработке в воде и водных растворах MOH, реализуются по механизму «растворения – осаждения».

Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов гарантируется применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, а также выполненным на современном научном уровне всесторонним анализом протекающих, в том числе, накладывающихся друг на друга, физико-химических процессов.

Личный вклад соискателя состоит в изучении литературы по тематике исследования, планировании экспериментов, непосредственном их проведении, обработке, анализе и обобщении полученного экспериментального материала.

Публикации и апробация результатов диссертации:

Основные результаты и положения диссертационного исследования докладывались и обсуждались на VI Международном симпозиуме: Фундаментальные и прикладные проблемы науки (с. Непряхино, Челяб. обл., 2011), на 5-м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (г. Владивосток, 2011), на VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2011), на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и

функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2012), на II Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2012), на VIII Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2013).

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации, тезисы 7 докладов на Международных и Всероссийских конференциях. Подана заявка на выдачу патента на изобретение (получено положительное решение).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 119 наименований. Работа изложена на 129 страницах, содержит 4 таблицы и 29 рисунков, 2 приложения.

Благодарности. За сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность д.х.н. Ю.И. Рябкову, к.х.н. Д.А. Жеребцову, к.х.н. И.В. Кривцову, В.А. Герман.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе представлены основные сведения о методах получения высокодисперсных оксидов р- и 3d-элементов. Анализируются физико-химические процессы, реализующиеся при синтезе оксидных систем различными способами в растворах: гидролиз; окисление водных растворов солей; термообработка неравновесных соединений в водных растворах электролитов, включая гидротермальные условия. Рассмотрены механизмы и лимитирующие стадии фазо- и кристаллообразования оксидных систем в различных дисперсионных средах. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментов в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и гидротермальной обработки $\alpha(\gamma, \delta)\text{-FeOOH}$ в воде и водных растворах MOH, а также методы исследования и обработки полученных результатов.

Объектами исследования являлись нанодисперсные оксиды и оксигидроксиды железа (III), формирующиеся при окислении в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). При синтезе использовали следующие реагенты квалификации «хч» в виде растворов в дистиллированной воде: 1,1 М раствор FeSO_4 , предварительно восстановленный железным порошком; растворы 3,8 М MOH и 0,9 М H_2O_2 . Окисление проводили в реакторе объемом 0,5 дм³, снабженном перемешивающим устройством, системами электронагрева и термостатирования, дозирования в непрерывном режиме растворов MOH и H_2O_2 и измерения pH. Во всех опытах поддерживали постоянными среднюю скорость

окисления ионов железа(II) – 15 ± 1 ммоль/(дм³·мин) и суммарную концентрацию Fe(II) и Fe(III) в окисленной суспензии – $0,51 \pm 0,02$ моль/ дм³, а варьировали температуру t (от 20 до 85 °С) и величину рН (от 2,5 до 13,0), при которых проводились эксперименты. Опыты проводили в следующей последовательности. В реактор заливали расчетное количество раствора FeSO₄, нагревали до заданной температуры t и подачей раствора МОН достигали необходимого значения рН реакционной среды. Далее в реактор начинали с постоянной скоростью дозировать раствор Н₂О₂, а в интервале значений $2,5 \leq \text{pH} < 9,0$ для поддержания квазипостоянного значения рН ($\pm 0,25$ ед.) и раствор МОН. По окончании окисления осадок отделяли на воронке Бюхнера от маточного раствора, отмывали водой до отсутствия в фильтрате качественной реакции на сульфатионы, высушивали до постоянной массы при ~ 50 °С и измельчали.

Для установления закономерностей фазовых (ФП) и химических (ХП) превращений неравновесных FeOОН при гидротермальной обработке (ГТО) в водных растворах были синтезированы два укрупненных образца FeOОН: первый образец был двухфазным – смесь α - и γ -FeOОН, с массовой долей каждой из фаз около 50 мас. %, а второй – однофазным – фаза δ -FeOОН (в дальнейшем образцы I и II, соответственно). Эти образцы подвергали ГТО в дистиллированной воде и водных растворах МОН (М – Na, K) с концентрацией ($C_{\text{МОН}}$) от 1 до 5 моль/дм³ в автоклавах емкостью 0,07 дм³ (коэффициент заполнения $k = 0,8$) при температурах от 150 до 220 °С в течение 2,0 ч. Время нагрева автоклавов до заданной температуры не превышало 0,5 ч, точность поддержания температуры ± 5 °С. Полученные образцы отмывали водой от щелочи, высушивали и измельчали.

Для исследования химического, фазового и дисперсного составов синтезированных образцов использовали комплекс современных физико-химических методов анализа: а) рентгенография – методики качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА), прецизионного определения параметров элементарной ячейки и среднего размера кристаллов (рентгеновский аппарат ДРОН-3М с приставкой для цифровой регистрации данных; фильтрованное Со_{K α} -излучение; использовали электронную базу данных порошковой дифрактометрии ICSD); б) растровая электронная микроскопия – РЭМ – и ренгенофлуоресцентного спектрального анализа – РСА (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-taх 80; погрешность РСА не превышала 5 %); в) термогравиметрия, термоанализ и масс-спектрометрия (синхронный ТГ/ДСК термический анализатор с платиновой печью Netzsch STA 449С Jupiter, совмещенный с масс-спектрометром QMS Aeolos 403С; съемку термограмм проводили в интервале температур 20 ÷ 900 °С при скорости нагрева 10 К/мин в токе воздуха 20 мл/мин); г) ИК-спектрометрия (Фурье ИК-спектрометр Bruker Tensor-27; съемка на пропускание в области волновых чисел 400 – 4000 см⁻¹ в матрице KBr). Ионный состав растворов определяли методами химического анализа.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по окислению в квазистационарном режиме водных растворов сульфата железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) водным раствором пероксида водорода с использова-

нием в качестве щелочного агента водных растворов гидроксидов лития, натрия и калия. Изучено влияние основных параметров синтеза (температура и pH реакционной среды) на химический, фазовый и дисперсный состав (включая морфологию кристаллов) образующегося осадка. Исследованы фазовые и химические превращения индивидуальных фаз, формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, при термообработке на воздухе в интервале температур 20 – 900 °С, на основании которых уточнен брутто-состав этих соединений.

Фазообразование в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (pH = 2,5 ÷ 13,0). По данным РФА в исследуемой системе в зависимости от величины температуры и pH могут образовываться следующие фазы: K^+ - и (или) H^+ -формы ярозита (в дальнейшем – фаза ярозит), оксигидроксиды железа(III) α -, γ - и δ -модификаций и оксид железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зависимости фазового и дисперсного составов осадков, образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ от параметров t и pH представлены в таблице, из которой следует, что каждая из указанных фаз формируется в строго определенном интервале значений pH. В частности, фазы ярозит и $\delta\text{-FeOOH}$ образовывались только в опытах, проведенных при pH 2,5 и 13,0, соответственно, а фазы α -, $\gamma\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зарегистрированы в следующих интервалах значений pH: $4,0 \leq \text{pH} \leq 13,0$; $5,5 \leq \text{pH} < 9,0$ и $5,5 \leq \text{pH} \leq 13,0$, соответственно. При этом с ростом температуры при pH = const для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ проявляется тенденция к увеличению, а для γ - и $\delta\text{-FeOOH}$, напротив, к уменьшению массовой доли этих фаз в синтезированных образцах.

Из таблицы следует, что средний размер кристаллов d каждой из указанных фаз при pH = const изменяется симбатно с температурой. Явная зависимость среднего размера кристаллов фаз от величины pH при $t = \text{const}$ наблюдается только у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при этом величина d монотонно увеличивается с ростом pH.

Таблица

Зависимость фазового и дисперсного состава осадка, формирующегося в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, от параметров синтеза

pH	Температура t , °C			
	20	40	60	85
2,5	Ярозит(100) 100	Ярозит(100) 170	Ярозит(100) 250	Ярозит(100) 1000
4,0	α (100) 9	α (100) 12	α (100) 19	α (100) 40
5,5	α (40) + γ (60) 8 7	α (80) + γ (20) 12 9	α (95) + γ (5) 18 12	α (5) + γ^* (95) – 23
6,5	α (50) + γ (50) 8 7	α (100) 10	α (40) + γ^* (60) 12 20	γ^* (100) 27
8,5	α (80) + γ (20) 9 10	γ^* (100) 20	γ^* (100) 23	γ^* (100) 30
10,5	α (10) + γ^* (90) 10 20	γ^* (100) 23	γ^* (100) 25	γ^* (100) 40
13,0	δ (100) 8	α (40) + δ (60) 10 10	α (40) + δ (60) 15 16	α (45) + γ^* (45) + δ (10) 15 50 –

Условные обозначения: 1. α – фаза $\alpha\text{-FeOOH}$; γ – фаза $\gamma\text{-FeOOH}$; δ – фаза $\delta\text{-FeOOH}$; γ^* – фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 2. После символа фазы в скобках приведено ее содержание в образцах в масс. %. Под символом фазы приведен средний размер ее кристаллов (нм) по данным рентгенографии.

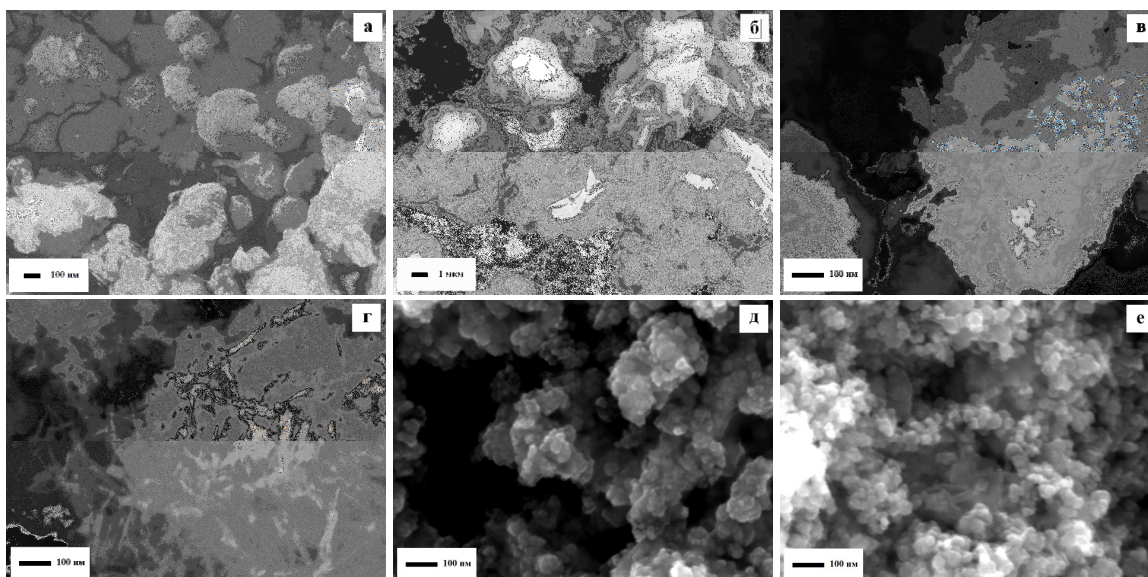


Рис. 1. Морфология кристаллов фаз, присутствующих в образцах (2,5; 40) –а; (2,5; 85) –б; (5,5; 40) – в; (6,5; 20) – г; (6,5; 85) – д; (10,5; 40) – е

Рассмотрим морфологию кристаллов образующихся фаз.

Ярозит. Образец (К; 2,5; 40)¹ состоит преимущественно из сростков крупных кристаллов со средним размером 250 нм и агрегатов неправильной формы размером до 1 мкм, (рис. 1,а). Основная фракция (~ 95 мас. %) образца (К; 2,5; 85) представлена хорошо ограниченными пластинчатыми и равноосными кристаллами средним размером 2000 нм и их сростками (рис. 1,б), остальная часть представляет собой мелкие кристаллы (средний размер 50 нм) и их агрегаты.

γ -Fe₂O₃. Однофазные по данным РФА образцы γ -Fe₂O₃, полученные в опытах (К; 10,5; 40) и (К; 6,5; 85), состоят из отдельных кристаллов изометричной (близкой к сферической) формы (рис. 1е и 1д). У некоторых кристаллов образца (К; 6,5; 85) проявляются признаки огранки в виде кубических и гексагональных форм. Средний размер кристаллов фазы γ -Fe₂O₃ в образцах (К; 10,5; 40) и (К; 6,5; 85), оцененный из данных РЭМ, составляет 30 и 40 нм, соответственно.

α -, γ - и δ -FeOОН имеют ярко выраженную анизометричную форму кристаллов. В частности, на микрофотографиях образца (К; 6,5; 20), представляющего собой смесь фаз α - и γ -FeOОН, наблюдаются кристаллы α -FeOОН игольчатой формы длиной 100 нм и толщиной 10 нм (рис. 1г). Наряду с ними присутствуют тонкие пластинчатые кристаллы γ -FeOОН со средним размером 70 нм в плоскости пластины. По данным [6] для фазы δ -FeOОН характерна эллипсоидальная форма кристаллов. Средний размер кристаллов δ -FeOОН в образце (К; 13,0; 40), оцененный из рентгенографических данных, составляет ~ 10 нм.

¹ В шифре образца (М; а; b) символ М соответствует обозначению катиона используемого щелочного агента, а числа а и b –величинам pH (ед.) и t (°C), при которых проводились эксперименты.

Данные о фазовом и химическом составе образцов подтверждаются результатами ИК-спектроскопических и термогравиметрических исследований. В частности, ИК-спектр однофазного по данным РФА образца α -FeOОН содержит (рис. 2, кривая а): узкие полосы поглощения связей Fe–O с волновыми числами ν 407, 462 и 631 см^{-1} ; колебаний ОН-групп (797 и 893 см^{-1}); деформационных колебаний H_2O (1645 см^{-1}), а также широкую полосу поглощения с максимумом при 3158 см^{-1} валентных колебаний связей Н–О [18]. Кроме того, в спектре этого образца присутствуют более слабые полосы поглощения с ν 1053, 1137 и 1160 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям SO_4^{2-} -ионов. В ИК-спектрах образцов, представляющих собой бинарные смеси α - + γ -FeOОН и α - + δ -FeOОН наряду с полосами поглощения, характерными для α -FeOОН, присутствуют дополнительные полосы поглощения с волновыми числами 1022 см^{-1} (рис. 2, кривая б) и 1050, 1530 см^{-1} (рис. 2, кривая в). Вышеуказанные полосы следует отнести к колебаниям ОН-групп в γ - и δ -FeOОН, соответственно [10].

ИК-спектры однофазных образцов γ -Fe₂O₃ содержат (рис. 2, кривая г) полосы поглощения связей Fe–O с волновыми числами 446, 586 и 631 см^{-1} , характерные для Fe₂O₃, деформационных колебаний H_2O (1622 см^{-1}), широкую полосу поглощения с максимумом при 3422 см^{-1} валентных колебаний связей Н–О, а также слабые полосы поглощения колебаний SO_4^{2-} -ионов.

Термограммы образцов FeOОН во многом схожи, поэтому их удобно рассмотреть на примере термических превращений однофазного α -FeOОН. По данным ТГ (рис. 3) относительное изменение массы в интервале 20–900 °С $\Delta m_{20-900}/m_0$ этого образца составляет 16,49 %. На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) фиксируются три эндоэффекта с максимумами при температурах 80, 270 и 750 °С, сопровождающиеся уменьшением массы.

Масс-спектрометрические исследования состава газовой фазы показали (рис. 3), что первый и второй эндоэффект обусловлен дегидратацией, а третий – процессом разложения сульфат-ионов. По данным РФА, образец α -FeOОН, при

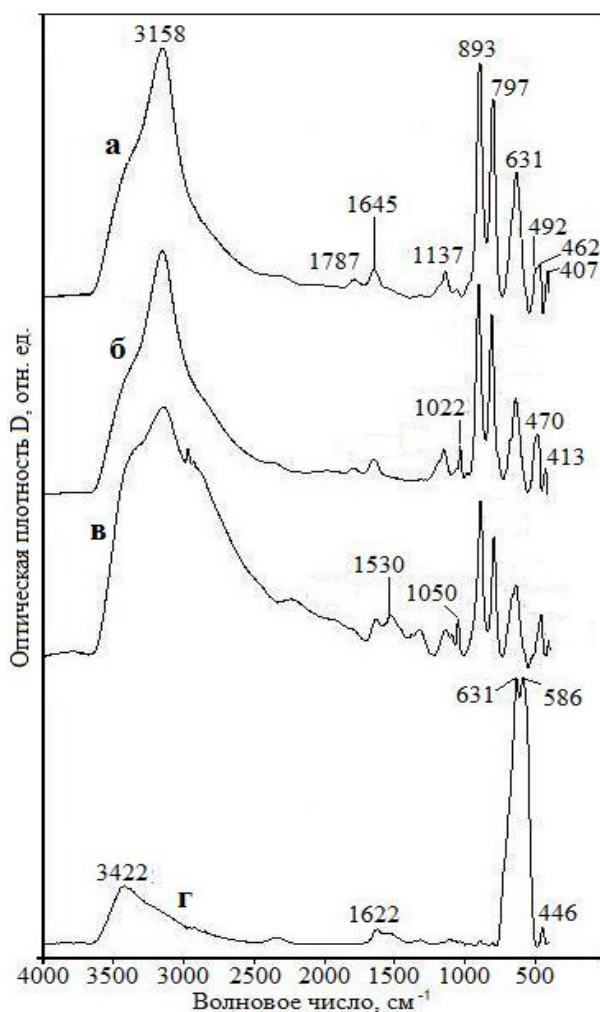


Рис. 2. ИК- спектры образцов:
а – α -FeOОН; б – α - + γ -FeOОН; в –
 α - + δ -FeOОН; г – γ -Fe₂O₃

температурах выше 300°C, и испытывает превращение в α -Fe₂O₃. Из сопоставления полученных данных с литературными [6], можно заключить, что при первом и втором эндоэффектах из образца удаляется соответственно физически адсорбированная и конституционная вода (ОН-группы).

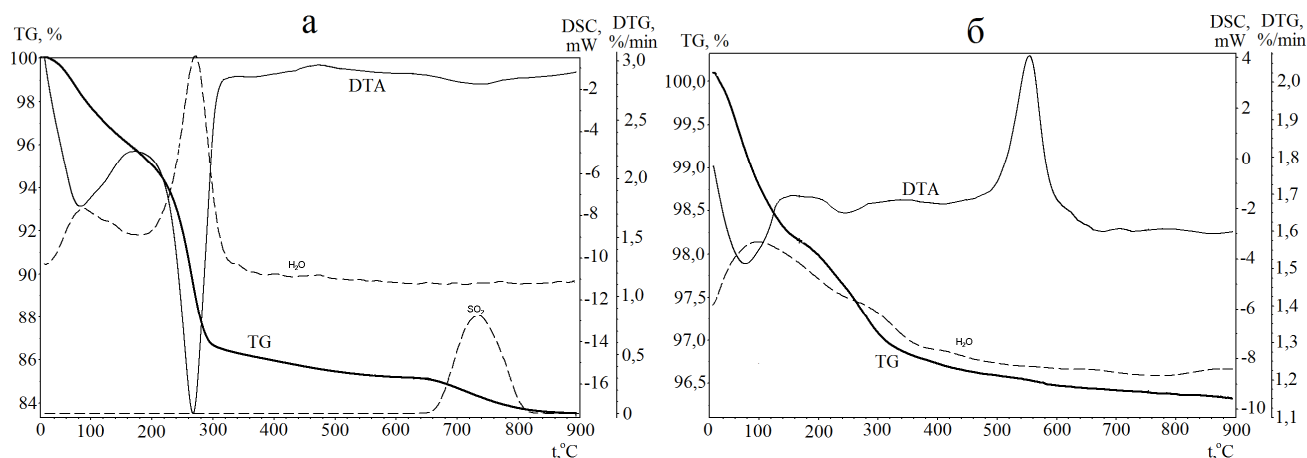
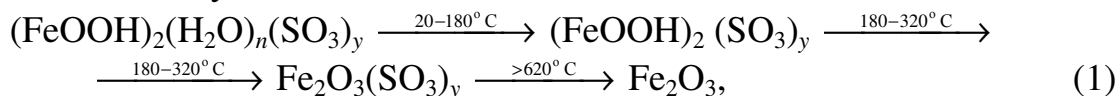


Рис. 3. Данные термического (кривые TG – жирная линия, ДТА – тонкая линия) и масс-спектрометрического (кривые H₂O, SO₂ – прерывистые линии) анализа образцов α -FeOOH (а) и γ -Fe₂O₃(б).

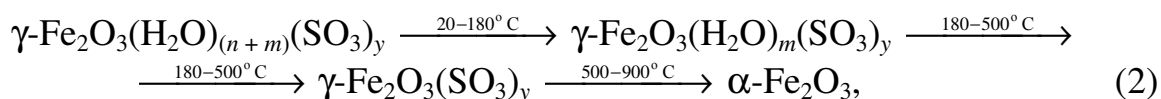
Тогда эмпирическую структурную формулу FeOOH можно представить в виде (FeOOH)₂(H₂O)_n(SO₃)_y, а термические превращения α -FeOOH при термообработке – в виде следующей схемы:



где $n = 0,25$ и $y = 0,02$ – содержание в образце адсорбированной воды и SO₄²⁻-ионов, в пересчете на Fe₂O₃.

Величины n и y рассчитаны из данных ТГ по изменению массы образцов FeOOH на каждой стадии термического превращения, а с учетом структурной формулы – и соотношения Fe/O и S/O в исходных образцах. Отметим, что данные о химическом составе образцов FeOOH, полученные двумя независимыми методами исследования (РСА и ТГ), совпадают в рамках погрешностей экспериментальных результатов.

На ДТА-кривых однофазных образцов γ -Fe₂O₃ (рис. 3б) фиксируются два эндоэффекта с максимумами при температурах 80 и 260 °С, обусловленные процессами удаления физически адсорбированной и конституционной воды и сопровождающиеся потерей массы, а также ярко выраженный экзоэффект при 560 °С протекающий без заметных изменений массы образца (уменьшение массы образца в интервале температур 500–900 °С составляет ~ 0,2 %). По данным РФА экзоэффект обусловлен фазовым переходом γ -Fe₂O₃ в α -Fe₂O₃. Полагая, что изменения массы образцов Fe₂O₃ при температурах выше 500 °С, как и в случае FeOOH, обусловлены процессом десульфатизации, структурную формулу Fe₂O₃ можно представить в виде Fe₂O₃(H₂O)_n(SO₃)_y, а его термические превращения при термообработке в виде следующей схемы:



где $n = 0,195$, $m = 0,156$ и $y = 0,009$ – содержание в образце адсорбированной, конституционной воды и SO_4^{2-} -ионов, в пересчете на Fe_2O_3 . Как и в случае термических превращений FeOOH из данных ТГ, рассчитаны величины m , n и y , а с учетом структурной формулы – и соотношения Fe/O и S/O в исходных образцах. Установлено, что метод PCA по сравнению с ТГ дает несколько заниженные результаты по соотношению Fe/O в образцах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Фазообразование в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$. Проведенные исследования показали, что общие закономерности фазообразования в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в интервале значений pH от 4,0 до 13,0 для всех исследованных щелочных агентов в целом одинаковы. Отличия состоят лишь в незначительном сдвиге в координатах pH–температура областей формирования фаз, в разной массовой доле той или иной фазы в двухфазных образцах, а также в небольшом отличии величины среднего размера кристаллов. Отсутствие ярко выраженной зависимости фазового и дисперсного состава продуктов, формирующихся в указанных системах от природы катиона щелочного агента, по-видимому, обусловлено тем, что M^+ -ионы в растворе находятся во внешней координационной сфере аквагидрокси-комплексов железа (II). Вследствие этого они не оказывают большого влияния на константу скорости реакции окисления, а, следовательно, и на пересыщение реакционной среды относительно аквагидроксикомплексов железа (III), от величины которого по данным [11] зависят фазовый и дисперсный составы образующихся продуктов.

Однако, природа катионов щелочного агента оказывает определяющее влияние на фазовый состав продуктов окисления, образующихся в «кислой» области значений pH, в которой степень гидролиза ионов железа (III) $n < 3$, в частности при $\text{pH} = 2,5$. Например, по данным [12] в этом случае в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ образуется практически рентгеноаморфная фаза известная в литературе как «ферригидрит». Авторами показано, что данная фаза содержит в своем составе сульфат-ионы и характеризуется следующим эмпирическим составом – $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_{0,42}(\text{H}_2\text{O})_{2,05}$. Тогда как в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ практически при таких же параметрах синтеза формируется (возможно в смеси с рентгеноаморфной фазой) хорошо окристаллизованная фаза типа ярозита состава $[\text{K},(\text{H}_3\text{O})]\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Образование различных по составу и кристаллической структуре фаз в указанных системах, по-видимому, можно объяснить значительной разницей в ионных радиусах ионов натрия и калия (различие составляет более 40 %) и кристаллохимическими, включая структурный мотив кристаллической решетки, особенностями формирующихся фаз: размеры катиона должны быть близки к размерам полостей в кристаллической структуре.

Обнаруженные зависимости фазового и дисперсного состава осадка, формирующихся в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), от пара-

метров процесса окисления в целом согласуется с результатами исследования аналогичных систем, систематизированных в [6], и свидетельствует о том, что рост кристаллов при окислении водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II), особенно в области низких температур, протекает в условиях высоких пересыщений. Следствием этого является уменьшение среднего размера кристаллов, возрастание их дефектности, образование фаз с неупорядоченной кристаллической структурой, в частности, δ -FeOОН. Вместе с тем, необходимо отметить, что полученные нами данные об образовании фазы γ -Fe₂O₃ не согласуются с результатами работы [13], в которой сообщается о том, что при окислении суспензии Fe(OH)₂ воздухом в аналогичных условиях (рН ≈ 9) образуется фаза Fe₃O₄. Противоречие снимается, если допустить, что в наших опытах, в результате применения более активного окислителя (H₂O₂) первоначально образовавшаяся фаза Fe₃O₄, находящаяся в нанодисперсном состоянии, в дальнейшем окисляется пероксидом водорода до γ -Fe₂O₃ по механизму топотактических твердофазных реакций. На возможность протекания в кислородсодержащих водных средах превращения Fe₃O₄ → γ -Fe₂O₃ указывается в работах [6, 13].

В четвертой главе приведены экспериментальные данные исследований химических (ХП) и физических (ФП) превращений оксигидроксидов железа (III), при гидротермальной обработке в воде и водных растворах МОН (М – Na, К). На основании полученных результатов и литературных данных анализируются возможные механизмы и лимитирующие стадии протекающих процессов, а также основные факторы, влияющие на кинетику и механизм превращений неравновесных FeOОН при термообработке в растворах.

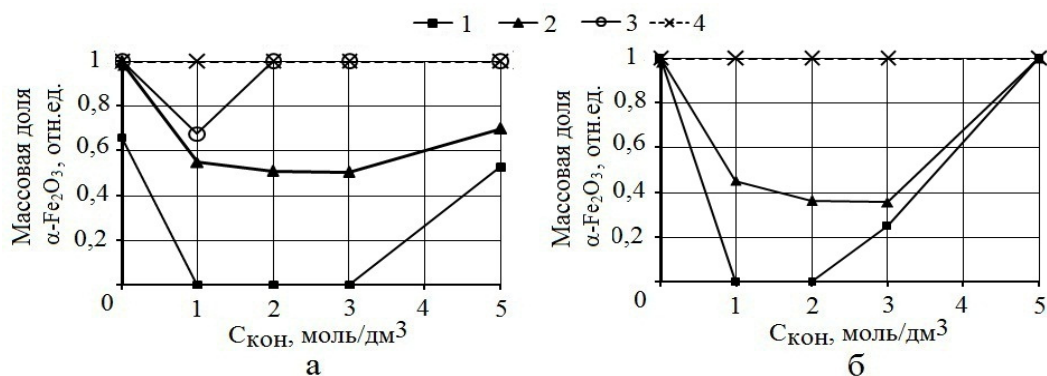


Рис. 4. Зависимости массовой доли фазы α -Fe₂O₃ в образцах I (а) и II (б), подвергнутых ГТО в H₂O и растворах МОН при температурах 150 (1), 175 (2), 200 (3) и 220 °С (4), от величины C_{МОН}

Установлено, что в процессе ГТО фазы γ - (в образце I) и δ -FeOОН (в образце II) в зависимости от концентрации C_{МОН} в водном растворе и температуры термообработки могут испытывать ФП как в фазу α -FeOОН, так и ХП в α -Fe₂O₃ причем эти превращения могут протекать параллельно (рис. 4), а фаза α -FeOОН в образце I – ХП в α -Fe₂O₃. Из рис. 4 следует: а) при фиксированной концентрации МОН в растворе (C_{МОН} ≠ 0) ФП по сравнению с ХП реализуется

при более низких температурах; б) при $t = \text{const}$ в области концентраций МОН от 1 до 3 моль/дм³ ФП и ХП протекают параллельно, а при $C_{\text{МОН}} = 0$ и $C_{\text{МОН}} \geq 3$ моль/дм³ оба образца FeOОН испытывают ХП в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; в) образец II по сравнению с I-м испытывает ХП в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при более низких температурах.

От параметров термообработки зависят также средний размер и габитус кристаллов образующихся фаз. В частности, фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, формирующаяся при ГТО образцов FeOОН в дистиллированной воде, характеризуется изометрической формой кристаллов (рис. 5а, 5д). С ростом концентрации МОН в интервале $1 \text{ моль/дм}^3 \leq C_{\text{МОН}} < 3 \text{ моль/дм}^3$ проявляются тенденции к увеличению линейных размеров кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, появлению у них огранки в виде октаэдрических и кубических форм, а при $C_{\text{МОН}} > 3 \text{ моль/дм}^3$ изометрический габитус кристаллов сменяется пластинчатым (рис. 5б – рис. 5г). При этом: а) с ростом температуры или концентрации МОН в растворе при фиксированном значении другого параметра происходит монотонное увеличение среднего размера кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в направлениях их преимущественного роста; б) при прочих одинаковых параметрах ГТО размеры кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, формирующихся при ХП фазы $\delta\text{-FeOОН}$, в ~ 10 раз меньше, чем в случае смеси фаз $\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOОН}$ (рис. 5д, 5е).

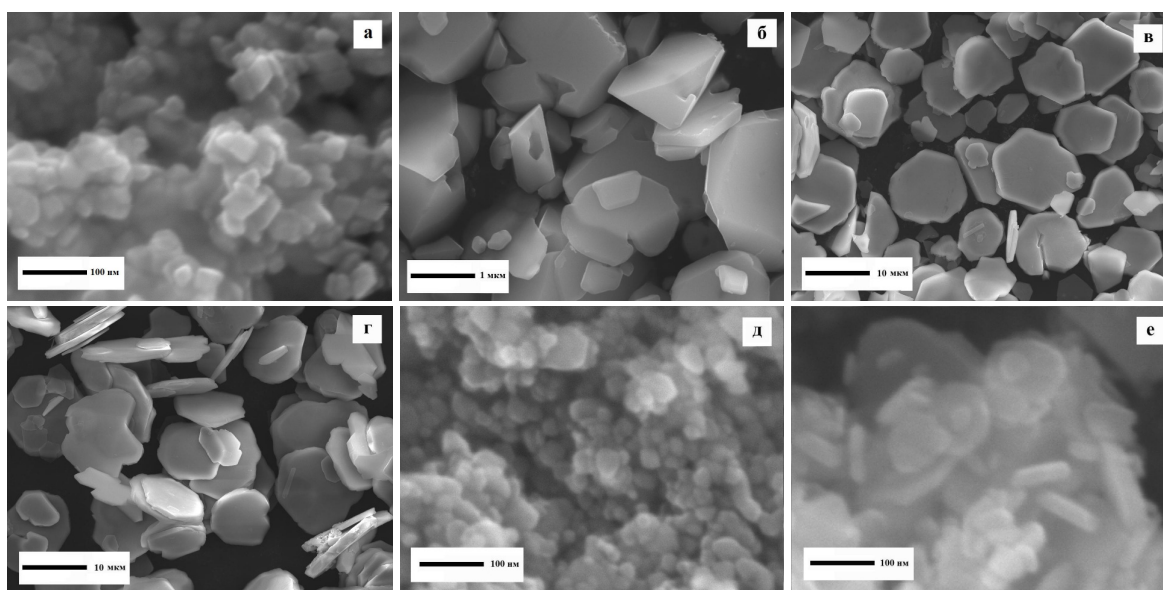


Рис. 5. Микрофотографии кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образовавшихся при различных параметрах ГТО образца I: [а – (200; 0), б – (220; 2), в – (220; 3), г – (200; 5)] и образца II: [д – (220; 0), е – (220; 3)]²

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что фазовые и химические превращения FeOОН в дистиллированной воде и водных растворах МОН сопровождаются существенными изменениями габитуса и среднего размера кристаллов исходных ($\gamma\text{-}$ и $\delta\text{-FeOОН}$) и образующихся при ГТО ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-FeOОН}$) фаз и реализуются по механизму «растворения–

² В шифре образцов (а; б) величина а соответствует температуре ГТО в °С, а б – концентрации МОН в растворе в моль/дм³.

осаждения» (РОМ). РОМ включает следующие процессы [14]: а) растворения кристаллов неравновесной фазы с образованием аквагидрокомплексов (АГК) Fe^{3+} -ионов; б) взаимодействия между АГК, в результате которого формируются зародыши новой фазы³ и полиядерные кристаллообразующие комплексы (КОК); в) встраивания КОК и АГК в поверхностный слой зародыша (кристалла), осложненное реакциями дегидратации, и (или), оляции, и (или), оксоляции, и (или) дегидроксилирования. Общепринято [11], что лимитирующей стадией послойного механизма роста кристаллов является образование на атомно-гладкой грани двумерных зародышей. Поскольку для труднорастворимых соединений, в том числе для $\alpha\text{-FeOON}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, размер двумерного зародыша сопоставим с размером КОК, то проблема образования зародыша сводится к вопросу встраивания КОК в поверхностный слой кристаллов.

Закономерности образования $\alpha\text{-FeOON}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть объяснены моделью роста кристаллов $\alpha\text{-FeOON}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предложенной в [14, 15], заключающейся в ориентированном встраивании в их поверхностный слой биядерных электонейтральных КОК состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^0$. Авторы рассмотрели структуру различных атомно-гладких граней этих фаз, а также элементарные реакции, протекающие между лигандами КОК и поверхности кристалла при встраивании КОК. В рамках модели КОК авторами [14, 15] объяснена зависимость фазового состава и морфологии кристаллов продуктов, образующихся при фазовых и химических превращениях фазы $\gamma\text{-FeOON}$ в процессе ГТО в растворах NaOH . Было учтено, что щелочь может вступать в реакцию с лигандами, как расположенными на поверхности кристаллов, так и входящими в состав КОК. В результате изменяется как структура атомно-гладких граней растущих кристаллов равновесной фазы, так и химический состав КОК, а, следовательно, и вероятность встраивания КОК в различные грани $\alpha\text{-FeOON}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Предложены [14, 15] кристаллообразующие комплексы следующего состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (КОК') и $[\text{Fe}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (КОК''). КОК' образуется при относительно низких концентрациях щелочи в растворе и определяет образование и рост кристаллов фазы $\alpha\text{-FeOON}$, а КОК'' – при более высоких концентрациях щелочи. В этом случае наиболее вероятным является процесс встраивания КОК'' в грань (100), что и определяет формирования кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ пластинчатого габитуса. Таким образом, в рамках механизма «растворения – осаждения» и модели кристаллообразующих комплексов, состав и структура которых определяется термодинамическими параметрами системы, объяснены экспериментальные данные о фазо- и кристаллообразовании при фазовых и химических превращениях неравновесных FeOON в водных растворах MOH .

По результатам исследований был разработан оригинальный способ синтеза нанодисперсного оксида железа (III) α -модификации с пластинчатой

³ Как правило, неравновесная и равновесная фазы имеют близкие кристаллические структуры. Поэтому зародыши равновесной фазы, скорее всего, формируются на поверхности кристаллов неравновесной фазы по гетерогенному механизму, характеризующемуся наименьшей величиной работы образования зародышей.

формой кристаллов («железной слюдки»), включающий две основные стадии: а) окисление суспензии гидроксида железа (II) в интервале значений pH 10 – 13 и температур 15 – 40 °С пероксидом водорода, на которой образуется оксигидроксид железа (III) δ - модификаций; б) гидротермальная обработка δ -FeOOH в растворах МОН с концентрацией $C_{\text{МОН}} = 3 - 5$ моль/дм³ при температурах 200 – 220 °С.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что фазовый и дисперсный составы осадка, формирующегося при окислении водных растворов сульфата железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) пероксидом водорода в квазистационарных условиях (при квазипостоянных значениях температуры и pH реакционной среды, концентрации железа (II) и скорости подачи окисляющего агента), зависят от двух основных факторов: pH и температуры реакционной среды.

2. Впервые показано, что в зависимости от величины pH и температуры в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ могут образовываться фазы ярозит, оксигидроксиды железа (III) α -, γ - и δ -модификаций и оксид железа (III) γ -модификации. В координатах «pH – температура» построены области формирования этих фаз. Установлены тенденции изменения фазового и (или) дисперсного состава осадка: а) при $t \approx \text{const}$ с ростом величины pH от 4,0 до 8,5 фазовый состав изменяется в последовательности $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при дальнейшем увеличении pH вплоть до 13,0 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \delta\text{-FeOOH}$; б) при $\text{pH} \approx \text{const}$ с ростом температуры (интервал $4,0 \leq \text{pH} < 9,0$) фазовый состав осадка изменяется в последовательности $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при $9,0 < \text{pH} \leq 13,0$ – $\delta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причем средний размер кристаллов всех синтезированных фаз изменяется симбатно с ростом температуры.

3. Впервые показано, что при окислении суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ пероксидом водорода в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ формируется фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4. Установлено, что фазовый и дисперсный (включая форму кристаллов) составы формирующегося при гидротермальной обработке неравновесных FeOOH в воде и водных растворах МОН ($M = \text{Na}, \text{K}$) продукта зависят от трех основных факторов: ионного состава раствора, температуры термообработки, а также фазового состава FeOOH.

5. Разработан оригинальный способ получения близкого к монодисперсному нанодисперсного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с пластинчатой формой кристаллов, включающий стадии окисления суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ пероксидом водорода, и последующей гидротермальной обработки $\delta\text{-FeOOH}$ в растворах МОН, который позволяет варьировать средний размер кристаллов «железной слюдки» в интервале 100 – 800 нм в плоскости пластин и 20 – 80 нм – по толщине.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cornell, R.M. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses / R.M. Cornell, U. Schwertmann – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003 – 694 p.
2. Алымов, М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, В.А. Зеленский – М.: МИФИ, 2005 – 52 с.
3. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008 – 448 с.
4. Nobuoka, S. Пат. № 3987156 США, МКИ С 01 G49/02 / S. Nobuoka // Изобретения за рубежом – 1977 – Вып. 23, № 4.
5. Толчев, А.В. Гидротермальный синтез антикоррозионного пигмента «железная слюдка» / А.В. Толчев, Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев, В.Ю. Первушин, Я.М. Шнеерсон // Лакокрасочные материалы и их применение – 2001 – № 1 – С. 13–15.
6. Клещев, Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Д.Г. Клещев, А.И. Шейнкман, Р.Н. Плетнев – Свердловск: УрО АН СССР, 1990 – 248 с.
7. Патент РФ № 2009116965/05, МПК C09C 1/36, C01G 23/053, C09C 3/10. Способ получения диоксида титана / Д.А. Жеребцов, А.М. Колмогорцев, А.С. Сериков, В.В. Викторов // ГОУ ВПО «ЧГПУ», заявл.: 04.05.2009г., опубл.: 10.03.2012г., Бюл.№7.
8. Долгополова, Е.А. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в присутствии гексаметилентетрамина / Е.А. Долгополова, О.С. Иванова, В.К. Иванов и др. // ЖНХ – 2012 – Т. 57, № 10. – С. 1387–1390.
9. Datta, N.C. Chemistry of Iron (III) Oxides and oxyhydroxides / N.C. Datta // J. Sci. and Industr. Research – 1981 – Vol. 420, N 9 – P. 571–583.
10. Weckler, B. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganeite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ) / B. Weckler, H.D. Lutz // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1998 – Т. 35, № 8–9 – P. 531–544.
11. Чернов, А.А. Современная кристаллография. В 4т., Т.3. Образование кристаллов / А.А. Чернов, Е.Н. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. – М.: Наука, 1980 – 408 с.
12. Tolchev, A.V. Temperature and pH effect on composition precipitate formed in $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}_2$ system / A.V. Tolchev, D.G. Kleshev, R.R. Bagautdinova, et al. // Mat. Chem. Phys. – 2002 – V. 74, № 1. – P. 336–339.
13. Kijama, M. Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of ferrous salt solutions / M. Kijama // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1974 – Vol. 47, N 7 – P. 1646–1650.

14. Толчев, А.В. Кристаллохимический аспект фазообразования в системе γ -FeOOH – H₂O – NaOH / А.В. Толчев, Р.Р. Клещева, Д.Г. Клещев // ЖПХ – 2001 – Т. 74, № 1 – С. 389–400.

15. Распопов, Ю.Г. Влияние структуры затравочных кристаллов на рост гетита и гематита / Ю.Г. Распопов, А.И. Шейнкман, А.А. Бубнов и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. Материалы – 1983 – Т. 19, № 2 – С. 299–301.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. Клещева, Р.Р. Влияние температуры и pH на фазообразование в системе FeSO₄ – H₂O – NaOH – H₂O₂ / Р.Р. Клещева, Д.А. Жеребцов, В.Ш. Мирасов, Д.Г. Клещев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия» – 2012 – Вып. 7, №1(260) – С. 17–22.

2. Мирасов, В.Ш. О механизме фазовых превращений γ - и δ -FeOOH при термообработке в растворах MeOH (Me – Na, K): модель кристаллообразующих комплексов / В.Ш. Мирасов, Р.Р. Клещева, В.А. Герман и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика» – Вып. 7, №34(293) – 2012 – С. 98–106.

3. Мирасов, В.Ш. Фазообразование в системе FeSO₄ – H₂O – KOH – H₂O₂ / В.Ш. Мирасов, И.В. Кривцов, Д.А. Жеребцов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика» – Вып. 7, №34(293) – 2012 – С. 169–172.

4. Мирасов, В.Ш. Фазовый и дисперсный составы осадков, формирующихся в системе FeSO₄ – KOH – H₂O – H₂O₂ / В.Ш. Мирасов // Башкирский химический журнал – 2012 – Т. 19, №4 – С. 54–56.

5. Мирасов, В.Ш. Превращения FeOOH при гидротермальной обработке в растворах KOH / В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов, Д.Г. Клещев, Ю.И. Рябков, В.А. Герман // Башкирский химический журнал – 2013 – Т. 20, №2 – С. 25–30.

6. Мирасов, В.Ш. Гидротермальный метод получения нанодисперсной «железной слюдки» / В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов, Д.Г. Клещев, Г.Г. Михайлов // Изв. ВУЗов. Сер.: Хим. и хим. технол. – 2014 – Т. 57, № 2 – С. 33–38.

7. Мирасов, В.Ш. Гидротермальный синтез нанодисперсного α -Fe₂O₃ с пластинчатой формой кристаллов / В. Ш. Мирасов, Д. А. Жеребцов, Д. Г. Клещев, Ю. И. Рябков, В. А. Герман, И. В. Кривцов // ЖНХ – 2014 – Т. 59, № 6 – С. 1–8.

Статьи в сборниках научных трудов и тезисы докладов конференций:

8. Мирасов, В.Ш. Гидротермальный синтез нанодисперсного α -Fe₂O₃ с пластинчатой формой кристаллов / В.Ш. Мирасов, В.Ю. Первушин, Р.Р. Клещева и др. // Материалы VI Международного симпозиума: Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Том 1. – М.: РАН, 2011 – С. 38–45.

9. Клещев, Д.Г. Гидротермальный способ синтеза нанодисперсного α -Fe₂O₃ / Д.Г. Клещев, В.Ш. Мирасов, Р.Р. Клещева // Сбор. науч. труд. 5-го Международного симпозиума «Химия и химическое образование» – Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2011 – С. 232–233.

10. Мирасов, В.Ш. Влияние параметров синтеза на состав нанодисперсных соединений железа (III), формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ / В.Ш. Мирасов // Сбор. матер. VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» – М: ИМЕТ РАН, 2011 – С. 388–390.

11. Клещев, Д.Г. Особенности синтеза нанодисперсных TiO_2 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях / Д.Г. Клещев, В.Ш. Мирасов, В.Ю. Первушин, Л.М. Закоморная // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» – Екатеринбург: УрО РАН, 2012 – С. 94.

12. Рябков, Ю.И. Фазовый и дисперсный состав оксидных соединений железа (III), образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ / Ю.И. Рябков, В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов и др. // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» – Екатеринбург: УрО РАН, 2012 – С. 154.

13. Мирасов, В.Ш. Закономерности фазообразования в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ в квазистационарных условиях / В.Ш. Мирасов // Тез. докл. II Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2012 – С. 32.

14. Клещев, Д.Г. Превращения γ - и $\delta\text{-FeOOH}$ при гидротермальной обработке / Д.Г. Клещев, В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов, Ю.И. Рябков // Мат. докл. VIII Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2013 – С. 114–115.