

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
(ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ))

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»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Клещев Дмитрий Георгиевич

Челябинск

2014 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТРАДИЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ p- И 3d-ЭЛЕМЕНТОВ.....	10
1.1 Методы получения высокодисперсных оксидов p- и 3d- металлов....	10
1.2 Синтез труднорастворимых оксидных соединений в растворах.....	17
1.2.1 Методы щелочного и термического гидролиза.....	18
1.2.2 Метод окисления.....	26
1.3 Превращения высокодисперсных оксидных соединений металлов в растворах электролитов.....	34
1.4 Постановка задач исследования.....	42
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1 Объекты исследования.....	44
2.2 Методика проведения экспериментов.....	44
2.2.1 Синтез в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$	44
2.2.2 Гидротермальная обработка системы $\text{FeOON} - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH}$	46
2.3 Методы исследования.....	47
2.3.1 Рентгеновские методы исследования.....	48
2.3.2 Электронная растровая микроскопия.....	52
2.3.3 Термический, термогравиметрический, масс- и ИК-спектроскопические методы анализа	54
Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).....	58
3.1 Влияние температуры и pH на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).....	58
3.1.1 Система $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (pH – 4,0 ÷ 13,0).....	59
3.1.2 Система $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (pH – 2,5).....	65

3.1.3 Фазообразование в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$	67
3.2 Уточнение состава фаз формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$	70
3.2.1 Фазы α - и γ - FeOOH	70
3.2.2 Фаза δ - FeOOH	75
3.2.3 Фаза γ - Fe_2O_3	78
3.2.4 Состав образцов, содержащих ярозит.....	81
3.3 Закономерности фазообразования в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (M – Li, Na, K).....	86
Глава 4. ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ В РАСТВОРАХ MOH (M – Na, K).....	89
4.1 Условия получения и состав образцов FeOOH	89
4.2 Превращения FeOOH при термообработке в воде.....	91
4.3 Превращения FeOOH при термообработке в водных растворах MOH (M – Na, K).....	94
4.4 Возможный механизм фазовых и химических превращений неравновесных FeOOH при гидротермальной обработке в растворах MOH (M – Na, K).....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
ВЫВОДЫ.....	112
ЛИТЕРАТУРА.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ №1. Решение о выдаче патента на изобретение.....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ №2. Акт наработки укрупненного лабораторного образца.	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Получение новых материалов с заданными свойствами является одной из актуальных задач для современной промышленности и науки. К таковым относится синтез высокодисперсных систем на основе оксидных соединений p- и 3d- металлов, характерными представителями которых являются соединения железа (α -, β -, γ -, δ -FeOOH, α - и γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄). Высокодисперсные оксиды железа широко используются в различных областях науки и техники, например, в качестве контрастного агента для получения изображений методом магнитного резонанса в медицине [1], сорбентов тяжелых металлов [2], компонентов магнитных жидкостей [3], катализаторов химических реакций в производстве аммиака [4] и дегидрировании углеводов [5], неорганических пигментов, полирующих средств и компонентов керамики [4], компонентов антипиренов [6] др. 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 [7]. 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, [8, 9], получают «железную слюдку» с размером кристаллов в плоскости (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 [10–14], как правило, используют методы кристаллизации из растворов с участием химических реакций. Вместе с тем в последнее десятилетие большое раз-

витие получил гидротермальный синтез [10–16], в том числе различные его модификации с наложением дополнительных внешних воздействий (ультразвук, микроволновое излучение) [17, 18], 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 [19, 20], что неравновесные оксигидроксиды железа (III), например, γ - и δ -FeOOH, образующиеся при окислении железа (II) в водных растворах его солей и (или) в суспензиях гидроксида железа (II) в условиях высоких пересыщений, обладают избытком энергии и при последующей термообработке в растворах могут испытывать превращения в более устойчивые фазы, такие как α -FeOOH (фазовое превращение (ФП)) и α -Fe₂O₃ (химическое превращение (ХП)), причем кинетика превращений, средний размер и морфология кристаллов формирующихся фаз в значительной степени зависят от температуры, фазового и дисперсного состава FeOOH и ионного состава раствора. В частности, по данным [9] при гидротермальной обработке (ГТО) α - и γ -FeOOH в растворах NaOH с концентрацией $C_{\text{NaOH}} \geq 5$ моль/дм³ образуется α -Fe₂O₃ с пластинчатым габитусом кристаллов. Данные о систематических исследованиях превращений FeOOH в растворах KOH в литературе отсутствуют.

Целью работы являлось выявление закономерностей процесса синтеза нанодисперсного α -Fe₂O₃, 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 FeSO₄ – H₂O – MOH – H₂O₂ (M = Li, Na, K) при квазипостоянных значениях pH реакционной среды, температуры и средней скорости подачи окисляющего агента.
2. Изучить химический и дисперсный состав фаз, образующихся в системе FeSO₄ – H₂O – KOH – H₂O₂.

3. Изучить влияние температуры и концентрации МОН ($M = Na, K$) 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 $FeSO_4 - H_2O - KOH - H_2O_2$ при квазипостоянных значениях pH реакционной среды, температуры и средней скорости подачи окисляющего агента: в координатах pH – температура построены области преимущественного образования фаз ярозит, оксигидроксидов железа (III) α -, γ - и δ - модификаций, γ - Fe_2O_3 ;

б) зависимости среднего размера кристаллов фаз, формирующихся в квазистационарных условиях в системе $FeSO_4 - H_2O - KOH - H_2O_2$, от величины pH реакционной среды и температуры;

в) закономерности фазовых и химических превращений неравновесных 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 МОН 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, включающий две основные стадии: окис-

ления 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 экспериментальные результаты:

а) Фазовый и дисперсный составы осадков, формирующегося в квазистационарных условиях в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (M – Li, Na, 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, 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 ХП неравновесных FeOOH в растворах MOH, зависят от температуры, концентрации C_{MOH} и фазового состава FeOOH.

д) Подтверждено, что фазовые и химические превращения неравновесных FeOОН при гидротермальной обработке в воде и водных растворах МОН, 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 15 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, оформлена заявка на выдачу патента (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.

Глава 1. ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТРАДИЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ p- И 3d- ЭЛЕМЕНТОВ

(обзор литературных данных)

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

1.1. Методы получения высокодисперсных оксидов p- и 3d- металлов

Среди методов получения дисперсных систем в зависимости от способа перевода системы в неравновесное состояние, типа и механизма элементарных физико–химических процессов можно выделить следующие основные группы:

- а) механическое диспергирование дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- б) физическая конденсация из паровой фазы;
- в) конденсация из паровой фазы с участием химических реакций;
- г) топохимическая реакция разложения, окисления и восстановления твердых тел;
- д) массовая кристаллизация из растворов и расплавов;
- е) кристаллизация из растворов с участием химических реакций.

Химический, фазовый и дисперсный состав продуктов синтеза определяются спецификой метода, термодинамическими и кинетическими параметрами синтеза. Из-за высокой реакционной способности дисперсных систем по сравнению с крупнокристаллическими образцами, вследствие высокой удельной по-

верхности этих систем, процессы кристаллообразования могут осложняться химическим взаимодействием образовавшихся кристаллов с компонентами дисперсионной среды. Вследствие этого состав среды необходимо учитывать при выборе оптимального способа синтеза дисперсной системы.

Рассмотрим первые пять из указанных групп методов, физико-химические процессы, лежащие в основе которых достаточно подробно описаны в литературе. Методы кристаллизации из растворов с участием химических реакций рассматриваются в разделах 1.2 и 1.3.

Методы механического диспергирования основаны на механическом измельчении крупнокристаллических твердых материалов с использованием мельниц различной конструкции, звуковых и ультразвуковых вибраторов и других аппаратов. Механическое диспергирование требует затраты энергии, величина которой резко возрастает с увеличением степени измельчения и при прочих одинаковых условиях пропорциональна поверхностной энергии дисперсной фазы [21]. При механическом диспергировании энергия ΔU , подводимая к измельчаемому материалу, по величине сопоставима с энергией активации различных химических реакций. Кроме того, в областях контакта отдельных частиц при механическом ударе возможен локальный перегрев твердых тел, величина которого составляет несколько сотен градусов. Вследствие этого измельчение твердых тел, как правило, сопровождается механохимическими реакциями (разложением твердых тел, окислением или восстановлением отдельных его составляющих и т. д.), а в многокомпонентных системах наряду с ними могут активизироваться процессы твердофазного химического взаимодействия. Под действием механических нагрузок в частицах генерируются различные точечные, линейные и пространственные дефекты, в том числе и активные центры на поверхности твердого тела [22, 23]. Поэтому образующиеся в результате механического диспергирования системы склонны к вторичному агрегированию. Для его предотвращения, а также уменьшения энергетических затрат при механическом диспергировании в дисперсионную среду вводят поверхностно-активные вещества. При этом на границе раздела фаз понижается

поверхностное натяжение, что уменьшает склонность частиц к агрегированию. Кроме того, вследствие эффекта Ребиндера уменьшается прочность частиц, что в целом приводит к повышению эффективности и снижению энергоемкости процесса механического диспергирования [24].

Методы физической конденсации из паровой фазы основаны на кристаллизации вещества из паровой фазы, поступающей от нагретого источника, на холодной подложке. Необходимым условием протекания процесса физической конденсации является пересыщение маточной среды в зоне кристаллизации относительно поступающего кристаллообразующего вещества. Существует четыре основных способа физической конденсации, различающихся механизмом доставки вещества: метод молекулярных пучков, катодное распыление, кристаллизация в объемной паровой фазе в замкнутом объеме и потоке инертного газа.

Фазовый и дисперсионный состав получаемых материалов в значительной степени зависят от температуры в зоне кристаллизации и потока кристаллообразующего вещества [25], скорости охлаждения парогазовой смеси до температуры, при которой протекает процесс кристаллизации [26], структуры подложки [27], наличия в области кристаллизации примесей [26], других факторов. Установлено [25], что размер кристаллов дисперсной системы монотонно возрастает с повышением температуры в зоне кристаллизации и, напротив, уменьшается при увеличении потока кристаллообразующего вещества и скорости его охлаждения. В зависимости от соотношения указанных параметров размер кристаллов дисперсной системы может изменяться в интервале от нескольких единиц до тысяч нанометров [14, 28]. Методами физической конденсации из паровой фазы получают различные по химическому составу дисперсные системы: металлы, оксиды, карбиды, а также более сложные по составу соединения на их основе.

Методы конденсации из паровой фазы с участием химических реакций включают следующие основные стадии: а) транспорт химических реагентов с участием транспортного агента, обеспечивающего доставку вещества в зону кристаллизации; б) разложения соединений, содержащих кристаллообразующее

вещество; в) синтеза продукта в газовой фазе с участием двух или нескольких газообразных реагентов. Отличительная особенность этих методов состоит в том, что кристаллообразованию предшествует химическая реакция, активно влияющая на рост кристаллов. Вследствие этого эффективный кинетический коэффициент кристаллизации $\beta_{эф}$ зависит как от константы скорости реакции кристаллизации β , так и от транспортного коэффициента $\beta_{тр}$, характеризующего суммарную скорость доставки кристаллообразующего вещества из реакционного объема к поверхности кристаллов. В первом приближении эта взаимосвязь описывается соотношением [16]:

$$\frac{1}{\beta_{эф}} = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta_{тр}}. \quad (1.1)$$

Из (1.1) следует, что в том случае, когда $\beta \gg \beta_{тр}$, скорость кристаллизации в основном определяется скоростью подвода кристаллообразующего вещества к поверхности растущего кристалла, в противном случае ($\beta \ll \beta_{тр}$) рост кристаллов лимитируется процессами на поверхности кристаллов. Поскольку величина β возрастает с повышением температуры быстрее, чем $\beta_{тр}$ [29], можно заключить, что при низких температурах $\beta < \beta_{тр}$, и кристаллообразование протекает в кинетическом режиме, а при увеличении температуры кинетический режим сменяется диффузионным.

Фазовый и дисперсионный составы продуктов, получаемых методами конденсации из газовой фазы с участием химических реакций, зависят от температуры, скорости подачи и концентрации газообразных реагентов, доставки и адсорбции кристаллообразующего вещества на поверхности растущего кристалла, наличия примесей, десорбции и удаления продуктов реакции кристаллообразования из зоны реакции в окружающую среду и других факторов [26, 29]. Последние два в значительной степени влияют и на скорость процесса кристаллообразования: при затрудненном отводе продуктов реакции и их накоплении в зоне реакции рост кристаллов тормозится, что с учетом зависимости энергии адсорбции примесей на поверхности кристаллов от индексов грани позволяет целенаправленно влиять на морфологию и размер кристаллов синтези-

руемого продукта, получать его в виде эпитаксиальных пленок, нитевидных кристаллов, ультрадисперсных и аморфных образцов [26].

Методы, основанные на топохимических реакциях (ТПХР) твердых тел (термическое разложение, окисление и восстановление), широко используются в настоящее время, что обусловлено простотой их аппаратного оформления, малой энергоемкостью и в то же время достаточной эффективностью для решения многочисленных практических задач в различных областях народного хозяйства. В качестве примера топохимических реакций можно привести процессы дегидратации кристаллогидратов, термического разложения солей различных металлов, хлорирования руд металлов, восстановления оксидов и др. Топохимические реакции локализованы на границах (в том числе и внутренних) твердой фазы. Как правило, реакция начинается не во всем объеме, а в отдельных наиболее реакционно-способных частях кристалла и далее с течением времени распространяется в соседние области кристалла. Пространственная локализация топохимических реакций обусловлена дефектной структурой кристалла [30–32], что позволяет управлять механизмом и кинетикой процесса и как следствие – размером образующихся при реакции кристаллов путем предварительной механической обработки, или, напротив, обжига исходного сырья. Вместе с тем приходится считаться с малой диффузионной подвижностью ионов, атомов или молекул в кристаллической решетке. Скорость топохимических реакций пропорциональна межфазовой поверхности, возникающей в процессе образования и скорости роста реакционных ядер. Кинетика топохимических реакций в большинстве случаев удовлетворительно описывается обобщенным уравнением Авраама – Ерофеева – Колмогорова [32].

Топохимические реакции разложения твердых тел сопровождаются существенным изменением объема твердой фазы. Так, относительное изменение объема при превращении $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляют ~ 40 %, а превращение $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в MgO вызывает уменьшение объема на ~ 70 %. Микронапряжения, возникающие в результате этого на межфазовой границе, приводят к разрыву когерентной связи растущего ядра с матрицей и диспергированию

твёрдого тела вплоть до полной аморфизации. Вместе с тем, форма агрегатов частиц конечного продукта обычно воспроизводит форму первоначальных частиц, что обусловлено спеканием образовавшихся кристаллов между собой. На спекание большое влияние оказывает состав окружающей среды, в частности, водяной пар резко ускоряет рост и спекание кристаллов различных оксидных соединений [13]. Для подавления процессов спекания и получения дисперсного материала используют различные приемы: быстрое разложение исходных продуктов при высокой температуре, обеспечивающее диспергирование материала в результате удаления газообразных продуктов разложения с последующим быстрым охлаждением [33], диспергирование частиц продукта сразу после их образования [26], введение модификаторов, локализуемых на поверхности образующихся ядер и препятствующих процессам спекания [13].

При массовой кристаллизации в объеме пересыщенного раствора (расплава) образуется большое количество мелких кристаллов. Для увеличения скорости массовой кристаллизации исходную систему (раствор, расплав) необходимо перевести в метастабильное состояние, например, путем переохлаждения (расплава) или пересыщения кристаллообразующим веществом (раствор), чтобы его концентрация C была выше равновесной C_0 для данных термодинамических условий. В течение индукционного периода в результате флуктуаций в системе формируются центры кристаллизации (зародыши). На их образование тратится работа, величину которой определяется из изменения свободной энергии системы ΔF , необходимой для образования одного зародыша. В частности, для зародышей, имеющих сферическую форму радиуса r получаем:

$$\Delta F = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega} \Delta\mu + 4\sigma\pi r^2, \quad (1.2)$$

где $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов атомов в растворе (расплаве) и твердой фазе; Ω – удельный атомный (молекулярный) объем; σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Из (1.2) следует, что при увеличении радиуса r величина ΔF сначала возрастает, достигая своего максимума при некотором критическом размере:

$$r_{кр} = \frac{2\Omega\sigma}{\Delta\mu}, \quad (1.3)$$

а в дальнейшем монотонно уменьшается. Зародыши при $r < r_{кр}$ растворяются, поскольку это приводит к уменьшению свободной энергии системы, а при $r > r_{кр}$, напротив, растут. Для образования зародыша критического размера система затрачивает работу A :

$$A = \frac{16\pi\Omega^2\sigma^2}{3(\Delta\mu)^2}. \quad (1.4)$$

Между $r_{кр}$ и степенью пересыщения раствора $n = C/C_0$ (C – концентрация кристаллообразующего вещества в растворе; C_0 – равновесная концентрация кристаллообразующего вещества при данных термодинамических условиях) существует зависимость, которую приближенно выражают уравнением [34]:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\sigma}{\Omega r_{кр} R_c T}, \quad (1.5)$$

где R_c – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Из (1.5) следует, что с ростом пересыщения растворов или переохлаждения расплавов величина r_c уменьшается, а, следовательно, уменьшается и индукционный период их образования. При фиксированном пересыщении его можно уменьшить увеличивая либо температуру, либо интенсивность перемешивания системы, а также вводя нерастворимые твердые частицы (гетерогенное зародышеобразование) [29].

По достижении зародышами критического размера начинается спонтанный рост кристаллов, который приводит к уменьшению пересыщения в системе. При массовой кристаллизации образуется от 10^2 до 10^{16} см⁻³ кристаллов разного размера, формы и дефектности. Поскольку, согласно принципу Кюри, равновесным в системе из мелких кристаллов является монокристалл, то даже после снятия пересыщения система из мелких кристаллов продолжает эволюционировать: мелкие кристаллы растворяются, а их вещество через маточную среду переносится на более крупные кристаллы, которые растут.

Процессы массовой кристаллизации широко используются в различных промышленных процессах: формировании металлических слитков, твердении бетона, получении соли и сахара, удобрений и т. д. [29].

1.2. Синтез труднорастворимых оксидных соединений в растворах

Рассмотренные в разделе 1.1 методы позволяют получать дисперсные системы различных металлов и их соединений. Однако эти методы неприменимы к такой обширной группе соединений как гидратированные оксиды металлов, использующиеся в науке и технике в качестве катализаторов химических реакций, ионообменных материалов, пигментов, компонентов керамики и др. Особенность этих и других неорганических соединений состоит в том, что они труднорастворимы, поэтому методы их получения, основанные на массовой кристаллизации, неэффективны из-за низкой равновесной концентрации C_0 кристаллообразующего вещества в водной среде (произведение растворимости, например, гидроксида железа (III) при 25 °С составляет $\sim 10^{-38}$ [13]). Другие методы (конденсация из паровой фазы, в том числе с участием химических реакций, термическое разложение) также не позволяют получать гидраты, поскольку условия синтеза, и в первую очередь температура, при которой осуществляется процесс кристаллообразования, существенно выше таковой устойчивости этих соединений.

Для синтеза труднорастворимых соединений, как правило, используют методы кристаллизации из растворов с участием химических реакций, описывающихся схематическим уравнением:

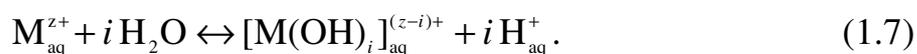


При этом необходимо, чтобы растворимость получаемого соединения AD была существенно ниже, чем исходных компонентов AC и BD , что, как правило, имеет место для синтеза труднорастворимых оксидных соединений из растворов солей соответствующего металла. Высокая скорость химических ре-

акций в сочетании с низкой растворимостью продукта AD обуславливает высокое пересыщение раствора относительно AD и, как следствие, образование мелких, вплоть до рентгеноаморфных кристаллов [29]. Дисперсность получаемого продукта меняется регулированием скорости химических реакций путем синтеза из разбавленных растворов, подбором скоростей поступления исходных реагентов в зону реакции, использованием в качестве исходных реагентов слабо-растворимых веществ или проведения многостадийного синтеза с участием промежуточных химических реакций, скорость которых можно контролировать подачей соответствующего реагента [34].

1.2.1. Методы щелочного и термического гидролиза

В основе данной группы методов лежит реакция гидролиза M^{z+} -акваионов, в результате которой формируются аквагидроксикомплексы определенного химического состава:



Реакция (1.7) эндотермична, ее константа равновесия и полнота (величина i) изменяются симбатно с величиной рН раствора [35–38], а при фиксированных значениях рН и температуры зависят от концентрации M^{z+} -ионов, ионного состава раствора и ряда других параметров. В частности, присутствие в растворе более сильных чем вода комплексообразователей приводит к разрушению аквакомплексов M^{z+} -ионов и торможению реакции гидролиза (1.7) [36, 39]. Из-за сложной зависимости констант равновесия гидролиза границы интервалов рН существования аквагидроксикомплексов размыты, и поэтому в растворах, как правило, одновременно присутствуют несколько форм аквагидроксикомплексов [36, 40–42]. В качестве иллюстрации на рис 1.1. и 1.2 приведены диаграммы распределения аквагидроксикомплексов железа (II) и железа (III) типичные и для других ионов металлов [36].

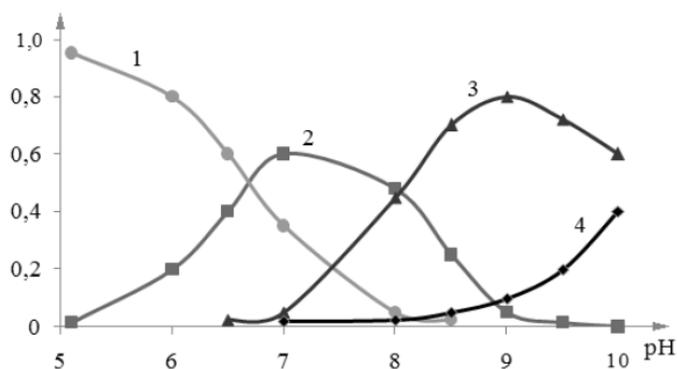


Рис. 1.1. Диаграмма распределения аквагидрокомплексов железа (II) по данным работы [40]: 1 – $[Fe]_{aq}^{2+}$; 2 – $[FeOH]_{aq}^{+}$; 3 – $[Fe(OH)_2]_{aq}^0$; 4 – $[Fe(OH)_3]_{aq}^{-}$.

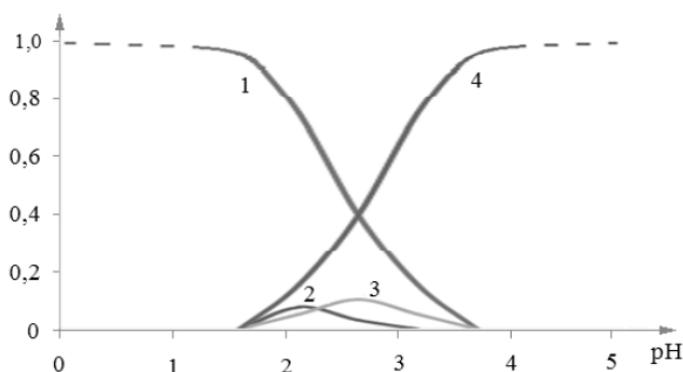
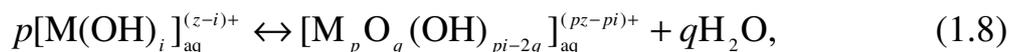


Рис. 1.2. Диаграмма распределения аквагидрокомплексов железа (III) по данным работы [41] – $[Fe]_{aq}^{3+}$; 2 – $[FeOH]_{aq}^{2+}$; 3 – $[Fe(OH)_2]_{aq}^{+}$; 4 – $[Fe(OH)_3]_{aq}^0$.

В гидролитических методах пересыщение раствора относительно кристаллообразующего вещества создается в результате изменения равновесия реакции (1.7). В щелочном гидролизе это достигается путем уменьшения кислотности раствора при добавлении щелочного агента, при термическом гидролизе ускорение процесса обусловлено эндотермическим характером реакции гидролиза и, как следствие, увеличение константы равновесия реакции с ростом температуры.

По достижении концентрации аквагидрокомплексов (АГК) в растворе некоторой критической величины C_0 (C_0 – порог поликонденсации АГК M^{z+} -ионов, величина которой зависит от природы и заряда катиона, а также от термодинамических параметров системы [36, 37] раствор становится нестабильным, и в нем в результате взаимодействия между собой моноядерных АГК на-

чинают образовываться полиядерные АГК (ПГК). В общем случае процесс поликонденсации описывается следующей реакцией [19, 43]:



что указывает на возможность формирования между ионами металла в ПГК как гидроксо-, так и оксосвязей, причем вероятность образования последних симбатно изменяется с температурой [19]. Реакция (1.8) эндотермична, ее термодинамические характеристики для некоторых ионов металлов приведены в [37].

Литературные данные о составе и структуре ПГК во многом противоречивы. Проиллюстрируем это на примере АГК железа (III). В частности, по данным [44, 45] при гидролизе разбавленных растворов солей железа (III) образуется биядерный комплекс состава $[Fe_2(OH)_2]_{aq}^{4+}$. В [46] указывается на возможность формирования наряду с биядерным и трехъядерного АГК состава $[Fe_3(OH)_4]_{aq}^{5+}$. Исследования, проведенные авторами [47], показали, что в концентрированных растворах присутствует непрерывный ряд полиядерных АГК железа (III), содержащих от одного до пятидесяти атомов железа. Растворы солей железа (III) при добавлении щелочного агента становятся нестабильными, в них наблюдается с течением времени образование осадка из различных оксигидроксидов железа (III). В частности, в нейтрализованных растворах нитрата железа (III) авторами [48] обнаружен полиядерный АГК состава $[Fe_4O_3(OH)_5]NO_3$, в [43] указывается на формирование полимерного соединения, имеющего сферическую форму частиц размером 7 нм, следующего состава: $[Fe(OH)_x(NO_3)_{3-x}]_n$, где $x = 2,3 - 2,5$, а $n \approx 900$. При этом предполагается, что рост полимерных частиц осуществляется путем присоединения биядерных АГК.

Противоречивость литературных данных о составе и структуре полиядерных АГК обусловлена с одной стороны отсутствием прямых методов детектирования ПГК и трудностями теоретического характера, связанными с интерпретацией экспериментальных данных, а с другой – влиянием на кинетику процесса образования полиядерных АГК многочисленных параметров, в частности, температуры, рН раствора, концентрации M^{z+} -ионов и др. [36, 37].

Вследствие этого не удастся строго определить границы существования тех или иных форм ПГК в растворах. Можно указать только общие закономерности изменения состава АГК: повышение рН раствора, увеличение температуры и концентрации M^{z+} -ионов сопровождается симбатным изменением молекулярной массы ПГК и степени гидролиза ионов металла.

В [38] на основе анализа литературных данных проведена систематизация наиболее распространенных ПГК двух-, трех- и четырехвалентных ионов металлов, рассмотрена их возможная пространственная конфигурация. Показано, что в общем случае состав биядерных АГК, формирующихся в растворах вблизи порога поликонденсации, описывается формулой $[M_{aq}OH_pM_{aq}]^{(2z-p)+}$ [38], причем в большинстве случаев число гидроксильных групп в комплексе определяется величиной заряда M^{z+} -иона и равно одному, двум и трем для ионов с $z = 2, 3$ и 4 , соответственно. Существование биядерных АГК у всех исследованных ионов металлов свидетельствует, по мнению авторов [38], о том, что первой стадией поликонденсации M^{z+} -ионов является образование биядерных АГК.

Развивая представления о полиэдрической модели строения ПГК в [38] рассмотрены возможные пространственные конфигурации биядерных АГК. При этом предполагалось, что: а) M^{z+} -ионы в растворе находятся в виде октаэдрических АГК, т.е. взаимодействие M^{z+} -ионов с солевым фоном раствора отсутствует; б) сочленение между октаэдрами (тетраэдрами) в ПГК осуществляется через гидроксильные группы, причем образование гидроксильных мостиков в процессе димеризации может происходить путем соединения гидроксида (принадлежащего одному иону металла) с протоном молекулы воды (координированной с другим ионом металла) с последующим образованием молекулы воды и мостиковой группы OH^- [38]. На рис 1.3 приведены возможные структуры биядерных АГК двух-, трех- и четырехвалентных ионов металла, различающиеся характером сочленения полиэдров между собой.

Отметим, что авторами [38] рассмотрена пространственная конфигурация только полиядерных АГК с малой степенью гидролиза M^{z+} -ионов, которые формируются при низких рН раствора и находятся с ним в равновесии, что не

позволяет эти данные непосредственно использовать для описания процесса гидролитического осаждения M^{z+} -ионов.

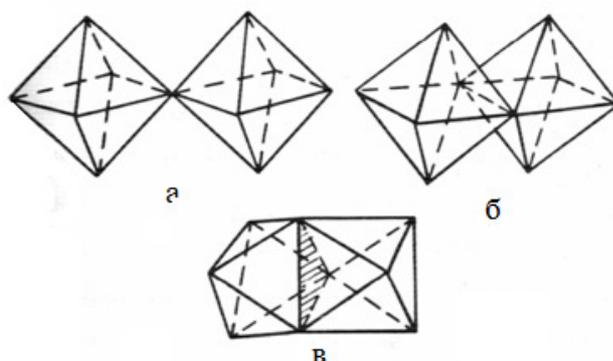


Рис. 1.3. Возможные пространственные конфигурации биядерных гидроксоаквакомплексов двух- (а), трех- (б) и четырехвалентных (в) ионов металлов по данным [38].

В работах [49–51] рассмотрен возможный механизм образования полимерных частиц гидроксида железа (III) при гидролитическом осаждении из солевых растворов для разных значений pH раствора. В щелочной области ($pH > 7$) на первом этапе в результате протекания реакций дегидратации и оляции формируются полимерные молекулы с двухмостиковой гидроксосвязью. Эти молекулы в своем составе содержат как мостиковые, так и концевые гидроксильные группы, соотношение которых при $n \rightarrow \infty$ составляет 2:1.

На втором этапе протекает реакция взаимодействия между полимерными молекулами, в которой участвуют концевые OH-группы одной из молекул и мостиковой у другой. При этом согласно [49–51] образуются «субъединицы», имеющие двумерную структуру.

Авторы предполагают, что «по достижении некоторой критической концентрации субъединиц становится возможным образование из них трехмерных первичных частиц гидроксида железа (III), которое сопровождается такими же реакциями взаимодействия гидроксильных групп, как и в случае формирования «субъединиц».

При гидролитическом осаждении железа (III) из хлоридных растворов в кислой области ($3 < \text{pH} < 7$) основные закономерности формирования полимерных частиц гидроксида железа (III) сохраняются [49–51], однако, в полимерных молекулах часть концевых гидроксильных групп замещается на анионы Cl^- . С уменьшением pH количество анионов Cl^- , приходящихся на один атом железа, монотонно возрастает от нуля (pH = 7) до единицы (pH = 3). На последующих этапах полимеризации анионы Cl^- окклюдированы в объеме частиц гидроксида железа (III), приводя к нарушению их структуры.

В рамках существующих представлений о кристаллообразовании в растворах [29] полимерные молекулы, являющиеся строительным материалом для растущих кристаллов, следует рассматривать как кристаллообразующие комплексы (КОК), а процессы их взаимодействия и полимеризации представляют собой не что иное, как рост кристаллов. При встраивании КОК в поверхностный слой кристаллов протекают химические реакции (в данном случае оляции и дегидратации), в результате которых формируются координационные связи ионов металла кристаллообразующего комплекса с матрицей. Для их активации необходимо затратить некоторую энергию E , величина которой в первом приближении пропорциональна числу связей, образуемых комплексом с кристаллом. Вследствие этого вероятность встраивания КОК уменьшается с увеличением их размера.

На рис 1.4 в полиэдрической интерпретации приведена пространственная конфигурация полиядерных молекул с $n = 2 \div 5$, из которого следует, что комплексы с $n \geq 3$ характеризуются несимметричным распределением лигандов (гидроксильных групп и молекул воды) относительно плоскости, проходящей через основание бипирамиды, а биядерный АГК симметричен и имеет две плоскости зеркального отражения и центр инверсии (рис 1.4, а). Поскольку при встраивании КОК в поверхностный слой кристалла должны выполняться определенные ориентационные соотношения между КОК и кристаллом, а также учитывая поступательную и вращательную подвижность кристаллообразующих комплексов в растворе под действием теплового движения, можно сделать

вывод о том, что вероятность встраивания КОК тем больше, чем выше его симметрия. Таким образом, наиболее вероятным КОК, образующимся при гидролитическом осаждении гидроксида железа (III), является биядерный аквагидроксикомплекс состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, что согласуется с экспериментальными данными [43].

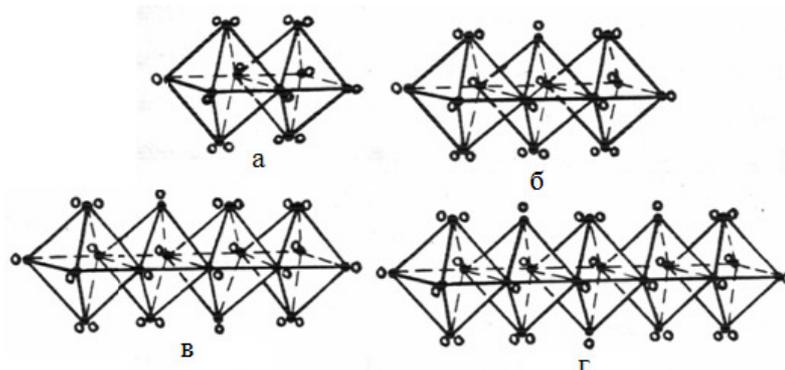


Рис. 1.4 – Возможные пространственные конфигурации полиядерных аквагидроксикомплексов железа (III) с n равным 2 (а), 3 (б), 4 (в) и 5 (г) по данным [49–51]: ● – O^{2-} ; ○ – H^+ .

Основными недостатками методов синтеза, основанных на щелочном гидролизе являются: а) образование полидисперсного неоднородного по фазовому и химическому составу конечного продукта вследствие неравномерного распределения щелочного агента в реакционной среде; б) торможение процессов роста кристаллов формирующейся фазы продуктами гидролиза; в) взаимодействие между образовавшимися гидроксидами металлов и щелочью с образованием смешанных по катионному составу оксидных соединений на основе M^{z+} -ионов и ионов щелочного металла. Отмеченные выше обстоятельства определяют зависимость химического, фазового и дисперсного состава и, как следствие, физико–химических свойств гидроксидов металлов, полученных щелочным гидролизом из солей металлов, от многочисленных параметров синтеза: мольного соотношения реагентов и их природы, скорости, порядка и условий дозирования реагентов, температуры и вязкости реакционной среды и т.д.

Вышеуказанных недостатков не имеют разработанные в последнее десятилетие технологии синтеза нанодисперсных гидроксидов р- и 3d-металлов из металлорганических соединений [52–55]. В этом случае в результате торможения реакции гидролиза M^{z+} -ионов снижается пересыщение раствора относительно кристаллообразующего вещества и формируются оксидные соединения металлов более однородные по фазовому и дисперсному составу. Однако, использование дорогостоящего реагента ведет к существенному повышению стоимости продукции.

При термическом гидролизе равномерным прогревом реакционной среды удается исключить локальные пересыщения в системе, а подбором температуры и концентрации исходного раствора достичь оптимальных пересыщений. Вместе с тем, поскольку реакция (1.6) сопровождается увеличением кислотности раствора, что в свою очередь приводит к уменьшению константы скорости реакции, то на практике для достижения достаточно высоких скоростей кристаллообразования температуру поддерживают на несколько десятков градусов выше оптимальной. При термическом, также как и при щелочном гидролизе в процессе синтеза происходит изменение ионного состава раствора (увеличивается концентрация кислоты), что с учетом зависимости состава АГК от кислотности раствора может привести к торможению процесса роста кристаллов.

Автор [56] выделяет две основные стадии термогидролитического осаждения ионов металла из растворов: молекулярную, связанную с протеканием химических взаимодействий в растворе, в результате которых формируются моно- и полиядерные АГК металла, и коллоидную стадию, сопровождающуюся конденсацией кристаллообразующего вещества из раствора и формированием кристаллов новой фазы. Коллоидная стадия включает следующие элементарные процессы: зародышеобразование, рост кристаллов (в том числе, формирование рентгеноаморфных осадков с мицеллярной структурой), коагуляцию осадка с образованием агрегатов из первичных кристаллов. Лимитирующей для процессов термического гидролиза является стадия образования зародышей твердой фазы. Об этом свидетельствует наличие латентного периода, предше-

ствующего конденсации кристаллообразующего вещества из раствора, длительность которого при малых пересыщениях может меняться в широких пределах [29]. Поэтому в реальных условиях используют приемы, направленные на уменьшение либо полное исключение латентного периода при гидролитическом осаждении. Таким приемом в щелочном гидролизе является увеличение степени пересыщения раствора относительно ПГК путем введения избыточного по отношению к стехиометрическому количеству щелочи. При этом возрастает концентрация ПГК в растворе, а, следовательно, и вероятность их взаимодействия между собой с образованием зародышей твердой фазы, что ведет к уменьшению латентного периода зародышеобразования. Другой прием, также широко применяемый на практике для ускорения процесса термического гидролиза, заключается во введении в реакционную среду затравочных кристаллов, которые по своей структуре идентичны или близки к синтезируемым соединениям. Затравочные кристаллы в зависимости от условий синтеза могут быть как центрами кристаллохимического роста, так и центрами мицеллообразования [56]. Образование в последнем случае рентгеноаморфного продукта, по-видимому, обусловлено формированием на поверхности введенных затравочных кристаллов большого числа зародышей по гетерогенному механизму.

1.2.2 Метод окисления

Синтез оксидных (в том числе гидратированных) соединений металлов переменной валентности методом окисления основан на зависимости констант гидролиза M^{z+} -ионов от величины заряда, что проявляется в увеличении степени гидролиза и реакционной способности M^{z+} -ионов с ростом z [36]. Фазовый, химический и дисперсный состав образующейся твердой фазы зависит от величины рН реакционной среды [57–60], природы аниона и имеющихся в растворе примесей [58, 61–66], температуры [57, 58, 60, 67, 68], скорости подачи окисляющего агента, его активности и эффективности распределения в реакционной среде [60, 61, 68–70], наличия в системе затравочных кристаллов [60, 67, 71,

72], концентрации ионов металла в растворе [58, 59, 70, 73] и ряда других условий синтеза. К настоящему времени с той или иной степенью полноты установлены лишь основные качественные закономерности процесса кристаллообразования, дискуссионными остаются вопросы о механизме и лимитирующих стадиях процесса синтеза, причинах влияния различных параметров на фазовый, химический и дисперсный состав осадка. Проиллюстрируем вышеизложенное на примере системы $\text{Fe(II)R}_{\frac{2}{n}} - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2(\text{O})$ ($\text{R}^{n-} = \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ и др.), в которой согласно литературным данным могут образовываться различные фазы: гидроксид железа (III) [58, 64, 74, 75], оксигидроксиды железа (III) α -, γ -, δ -, β - модификаций [57, 58, 61, 63, 65, 66, 68–75], оксиды железа Fe_3O_4 [57, 58, 60, 61, 68] и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [60, 63, 67, 71], а также смешанные по анионному составу соединения железа (II, III) – H^+ - форма ярозита и основные сульфаты железа (III) [63], фазы, известные в литературе под названием «зеленые ржавчины» (в дальнейшем ЗР) [61, 62, 65, 70, 73].

В частности, влияние pH раствора соли железа (II) или суспензии гидроксида железа (II) проявляется в том, что смешанные по анионному составу соединения железа (II,III) формируются при строго определенных значениях pH реакционной среды. Так по данным работы [63] H^+ - форма ярозита образуется при окислении раствора сульфата железа (II) при $\text{pH} < 2$, а при добавлении в раствор сульфата железа (II) сульфата аммония продуктом синтеза является NH_4^{4+} - форма ярозита. Наряду с H^+ - формой ярозита может образовываться основной сульфат железа (III) состава $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ [63], массовая доля которого монотонно возрастает с увеличением кислотности раствора. При окислении раствора хлорида железа (II) ($\text{pH} < 2$) наряду с оксигидроксидом железа (III) α -модификации формируется фаза $\beta\text{-FeOOH}$, которая как показано в [62, 65, 66], наряду с кислородом содержит ионы хлора. При добавлении в раствор хлорида железа (II) хлорида аммония отмечено [63] увеличение массовой доли $\beta\text{-FeOOH}$ в осадке. Аналогичный эффект отмечен и при уменьшении pH раствора FeSO_4 .

Согласно [62, 65, 70, 73], при неполном осаждении щелочным агентом ионов железа (II) из раствора ($6 < \text{pH} < 9$) в процессе окисления первоначально образуется фаза «зеленая ржавчина» (ЗР). В [62, 65] показано, что ЗР кристаллизуется в рамках гексагональной сингонии, причем величина параметров ее элементарной ячейки зависит от природы аниона соли. Это позволило авторам [61] сделать вывод о том, что ЗР представляет собой смешанные по анионному составу соединения железа (II,III), который независимо подтвержден авторами работ [70, 73] данными химического анализа их составов. При дальнейшем окислении ЗР испытывает химическое превращение в оксидные соединения железа (III), фазовый и дисперсный состав которых зависит от параметров процесса: температуры и скорости подачи окисляющего агента [70, 73], а также мольного отношения соли железа (II) и щелочного агента [57].

При $2 < \text{pH} < 6$ и $\text{pH} > 9$ формируются оксидные, в том числе гидратированные, соединения железа (III) [19, 57, 59–61, 67–69, 71, 76]. Однако, литературные данные не позволяют выделить интервалы pH реакционной среды преимущественного формирования той или иной фазы, что, по-видимому, обусловлено многопараметрической зависимостью фазового состава от условий синтеза.

Примеси, содержащиеся в растворах, могут оказывать влияние на процесс фазообразования. Как показано авторами работы [64], введение в суспензию гидроксида железа (II) даже небольших количеств водорастворимых фосфатов или силикатов щелочных металлов препятствует образованию фазы Fe_3O_4 . Так при введении в суспензию $\text{Fe}(\text{OH})_2$ водного раствора Na_2HPO_4 в количестве 0,5% (моль) при окислении вместо магнетита, который образовывался в параллельных опытах без добавок, получен мелкокристаллический оксигидроксид железа (III) γ -модификации. С этой же добавкой при окислении раствора сульфата железа (II) вместо $\gamma\text{-FeOOH}$ формируется рентгеноаморфный гидроксид железа (III).

По мнению авторов [64], механизм влияния фосфат-ионов на процессы кристаллообразования оксидных соединений железа заключается в химической адсорбции фосфат-ионов на поверхности растущих кристаллов, что приводит к

торможению их роста. Вопросы кинетики и механизма адсорбции различных катионных и анионных примесей на поверхности оксидов и оксигидроксидов железа (III) достаточно полно освещены в литературе и систематизированы в обзоре [19]. Полагается, что адсорбция ионов на поверхности частиц гидратированных оксидов может протекать в результате либо замещения лигандом гидроксильной группы в поверхностном слое кристалла (при этом устанавливается химическая связь между ионами металла и анионом кислорода лиганда), либо образования водородной связи OH-группой поверхностного слоя кристалла с лигандом. В водной среде поверхность кристалла приобретает электрический заряд, знак которого зависит от соотношения процессов диссоциации M–OH-связей и адсорбции ионов металла из раствора, причем в изоэлектрической точке ($pH_{из}$) заряд поверхностей изменяет свой знак. Поэтому анионы будут оказывать влияние на процессы кристаллообразования, если pH раствора меньше $pH_{из}$, а катионы – при $pH > pH_{из}$ [19].

Температура и скорость подачи окисляющего агента при прочих одинаковых параметрах синтеза оказывают существенное влияние на кристаллообразование оксидных соединений железа (III), что проявляется в зависимости размера кристаллов, их морфологии и дефектности, а так же фазового состава конечных продуктов от этих параметров. В литературе сложились две альтернативные точки зрения о природе влияния температуры и скорости окисления на процесс кристаллообразования, соответственно которым разработаны кинетическая и термодинамическая модели синтеза.

В кинетической модели [58, 61, 69] считается, что более значимым параметром, определяющим фазовый и дисперсный состав оксидных соединений железа, является скорость подачи окисляющего агента и его активность. В частности, авторами [70] установлено, что при окислении суспензии гидроксида железа (II) в присутствии ионов железа (II) при малой скорости подачи воздуха образуется фаза α -FeOOH, а при большой – γ -FeOOH. В этой же области pH авторами [63] синтезирована фаза Fe₃O₄, которая по сравнению с оксигидроксидами железа (III) образуется при более медленной скорости подачи воздуха, а в работе [77]

– также и оксигидроксид железа (III) δ - модификации. При интенсивном окислении растворов железа (II) кислородом воздуха или суспензии карбоната железа (II) перекисью водорода удается [73] получить рентгеноаморфный гидроксид железа (III), а в присутствии затравочных кристаллов при умеренной скорости подачи воздуха – оксид или оксигидроксид железа (III) α -модификации [71].

Аналогичная тенденция зависимости фазового состава образующегося осадка от скорости подачи окисляющего агента и его активности наблюдается и для случая окисления суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} > 9$. В частности, при малых скоростях подачи воздуха в [69] зафиксировано образование фазы Fe_3O_4 , а при больших – $\alpha\text{-FeOOH}$. Об образовании фазы $\delta\text{-FeOOH}$ при окислении суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ сообщается в работах [68, 69, 74]. При этом для получения однофазного образца рекомендуется [74] в качестве окислителя использовать растворы пероксидных соединений, которые в избыточном по отношению к стехиометрическому количеству подают в суспензию гидроксида железа (II).

Таким образом, фазовый состав образующегося осадка существенным образом зависит от скорости подачи окисляющего агента, его активности и эффективности распределения в реакционной среде, причем в зависимости от параметров окисления можно получать различные по химическому составу и структуре соединения железа: рентгеноаморфный гидроксид железа (III), оксигидроксиды железа (III) α -, γ -, δ - модификаций, фазу Fe_3O_4 , а в присутствии затравочных кристаллов и оксид железа (III) α - модификации. С увеличением скорости подачи окисляющего агента и его активности при фиксированной температуре и pH раствора наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера кристаллов, увеличению их дефектности, образованию фаз с менее симметричной структурой [68], что является основополагающим экспериментальным фактом кинетической модели фазообразования оксидных соединений железа.

Однако наряду с влиянием на процесс кристаллообразования кинетического фактора, фазовый, химический и дисперсный составы образующегося продукта зависят и от температуры. Например, в [57] показано, что при постоянной скорости подачи воздуха и фиксированном мольном соотношении щелочного

агента и соли железа (II) фазовый состав осадка, образующегося при окислении суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$, с увеличением температуры от 5 до 85 °С при молярном соотношении X щелочного агента к ионам железа (II) меньшим двух изменяется в последовательности: $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, а при $X > 2$ – $\delta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Кроме того, с ростом температуры отмечено увеличение среднего размера кристаллов формирующихся фаз, появление у них огранки.

В работе [63] исследована зависимость фазового состава осадка, полученного окислением кислородом воздуха водного раствора бромида железа (II), от температуры. Показано, что при температурах ниже 20 °С преимущественно образуется оксигидроксид железа (III) β - модификации. По мере увеличения температуры раствора наблюдается следующая последовательность фазообразования: $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Конечный продукт, за исключением области низких температур, является многофазным, причем с увеличением температуры прослеживается тенденции к увеличению массовой доли фаз с более симметричной кристаллической структурой и увеличению среднего размера кристаллов. Аналогичный вывод о влиянии температуры на процесс фазообразования при окислении раствора сульфата железа (II) в присутствии затравочных кристаллов сделан авторами работы [60].

В заключение данного раздела обратимся к анализу вопросов о механизме и лимитирующих стадиях процесса кристаллообразования, которые в той или иной мере рассматриваются в статьях [57, 60, 62, 63, 68, 69, 71, 75], обзорах и монографиях [19, 49, 58, 59, 61, 78].

Анализ литературных данных показывает, что если относительно получения оксидных соединений металлов из растворов, в том числе при щелочном либо термическом гидролизе, мнения различных авторов о механизме образования и роста кристаллов оксидных соединений в основном близки и не противоречивы, то при обсуждении процесса синтеза этих соединений методом окисления суспензий их гидроксидов (в частности, гидроксида железа (II), «зеленой ржавчины») существует по крайней мере две альтернативные точки зрения на механизм процесса. Согласно первой модели [57, 75] образование и рост

кристаллов оксидных соединений железа (III) осуществляется через раствор путем растворения кристаллов метастабильной в данных условиях фазы $\text{Fe}(\text{OH})_2$, «зеленая ржавчина»), окисления ионов железа (II) в растворе до трехвалентного состояния, гидролиза ионов железа (III) и перехода их из раствора в конденсированное состояние (механизм «растворения – осаждения» – РОМ). Напротив, в работах [58, 61, 62, 69] полагается, что окисление метастабильных твердых продуктов протекает по механизму топохимических твердофазных реакций (ТПХР). В основе этих представлений лежат косвенные данные о преемственности в морфологиях кристаллов исходной и образующейся при окислении фаз.

Так, в [62] на основании общности структурных мотивов различных оксидных соединений железа сделан вывод о том, что их взаимные превращения, вероятнее всего, осуществляются не путем полного нарушения структуры кристаллов исходной фазы, а посредством небольших смещений атомов в пределах элементарной ячейки, приводящих к перестройке анионной подрешетки. В [79] высказано предположение о существовании двух гомологических рядов соединений железа, в рамках которых превращения могут осуществляться по механизму ТПХР. Начальным соединением первого ряда является гидроксид железа (II), а второго – основные соли железа (II). Предложена [79] возможная схема взаимных превращений оксидных соединений железа при различных физико-химических воздействиях.

В [69] с целью экспериментальной проверки возможности реализации ТПХР при окислении суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ для широкого интервала параметров окисления (рН суспензии, температура, интенсивность окисления и т.д.), изучена взаимосвязь между морфологией и размером кристаллов исходной и образующейся фаз. Электронно-микроскопическими исследованиями образцов оксигидроксида железа (III) δ - модификации, полученного окислением суспензии гидроксида железа (II) перекисью водорода, установлено, что размер и морфология кристаллов δ - FeOOH зависят от условий получения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и проведения процесса окисления. В частности, если окислению подвергать крупнокристаллический $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который получили осаждением из раствора сульфата

железа (II) концентрированным раствором гидроксида натрия с последующим продолжительным старением полученной суспензии без доступа воздуха при $\text{pH} \approx 13$, то образуются $\delta\text{-FeOOH}$ с хорошо сформированной структурой и пластинчатой формой кристаллов, морфология которых и размеры близки к таковым исходного образца гидроксида железа (II). При одновременной подаче в раствор сульфата железа (II) растворов гидроксида аммония и перекиси водорода образовывались тонкие пластинчатые кристаллы $\delta\text{-FeOOH}$ меньшего размера. Образец с более мелкими кристаллами получен окислением раствора сульфата железа (II) перекисью водорода в присутствии буферной смеси при $\text{pH} \approx 8$. Несмотря на отсутствие прямых экспериментальных данных о размере и морфологии кристаллов гидроксида железа (II), образующегося в последних двух опытах, в [69] сделан вывод о наличии преемственности между кристаллами $\delta\text{-FeOOH}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, что является одним из основных признаков топохимического характера протекающих реакций.

Напротив, при медленном окислении суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в присутствии ионов железа (II) автором [69] отмечены изменения размеров и морфологии кристаллов: тонкие продолговатые кристаллы «зеленой ржавчины» превращаются в изометричные по форме кристаллы Fe_3O_4 меньшего, чем кристаллы «зеленой ржавчины», размера, однако псевдоморфные к ним. На основании вышеуказанных данных в [69] к топохимическим реакциям относит превращения $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \delta\text{-FeOOH}$ и «зеленая ржавчина» $\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Для других превращений оксидных соединений железа при окислении преемственности в морфологии и размере кристаллов не наблюдается. Например, при медленном окислении гидроксида железа (II) в щелочной среде образуются фазы $\alpha\text{-FeOOH}$ и Fe_3O_4 , первая из которых имеет игольчатую, а вторая сфероидальную форму кристаллов, причем их размер существенно превышает размер кристаллов $\text{Fe}(\text{OH})_2$. На основании этого автором [69] делается вывод о том, что в данном случае образование оксидных соединений железа при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_2$ осуществляется через раствор путем образования (возможно, и по топохимическому механизму) зародышей новой фазы, растворения кристал-

лов гидроксида железа (II) и переноса вещества через раствор к образовавшимся зародышам. Кроме вышеуказанных превращений по механизму «растворение – осаждение», по мнению автора [69], протекает образование «зеленой ржавчины», фаз α -, γ -FeOOH при окислении суспензии Fe(OH)₂ при pH \approx 8.

Однако сделанный в [69] вывод о топохимическом характере превращения $3P \rightarrow Fe_3O_4$ не подтвердился более поздними исследованиями [57] кинетики окисления гидроксида железа (II). Автором этой работы показано, что содержание ионов железа (III) в осадке вплоть до полного превращения Fe(OH)₂ в «зеленую ржавчину» и далее в магнетит линейно возрастает с течением времени. Поскольку для ТПХР из-за увеличения толщины слоя продукта следовало ожидать параболическую зависимость степени превращения $3P$ от времени окисления в [57] сделан вывод о том, что окислению подвергаются ионы железа (II) не твердой фазы, а находящиеся в растворе; образующиеся ионы железа (III) гидролизуются и служат строительным материалом для Fe₃O₄.

1.3. Превращения высокодисперсных оксидных соединений металлов в растворах электролитов

Как показано в 1.2.1 и 1.2.2, высокодисперсные оксидные соединения металлов, формирующиеся в растворах в условиях высоких пересыщений, по своему фазовому и химическому составу могут отличаться от равновесных для данных термодинамических параметров фаз, что с учетом их развитой удельной поверхности предопределяет возможность протекания в них фазовых и химических превращений, процессов кристаллизации (в случае аморфных дисперсных систем) и коалесценции, приводящих к уменьшению свободной энергии системы. Например, при термообработке дисперсных соединений в растворах в результате обмена кристаллообразующим веществом через дисперсионную среду между отдельными кристаллами системы может протекать процесс перекристаллизации (переконденсации, коалесценции), сопровождающиеся

увеличением среднего размера частиц (кристаллов) при сохранении ими химического состава и структуры [29, 80, 81]. Движущей силой этого процесса является уменьшение поверхностной энергии мелкодисперсной системы, поэтому перекристаллизация наиболее интенсивно протекает в ультрадисперсных системах с размером кристаллов менее 100 нм [81]. Кроме того, при прочих одинаковых условиях скорость процесса возрастает с увеличения равновесной концентрации кристаллообразующего вещества в растворе. Из-за низкой растворимости труднорастворимых оксидных соединений металлов в водных растворах при нормальном давлении перекристаллизация в них заторможена. По этой причине для увеличения растворимости и, как следствие, ускорения процесса изменяют ионный состав (в основном pH) раствора, либо проводят термообработку дисперсных соединений в гидротермальных условиях [58, 62, 69, 82–84].

В одной из первых работ [85] по исследованию старения рентгеноаморфных гелей гидроксида железа (III) в водных растворах показано, что в процессе длительной выдержки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в маточном растворе даже при комнатной температуре происходит кристаллизация геля с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Слабые рефлексы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появляются через пять месяцев выдержки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в маточном растворе, при дальнейшем увеличении времени старения наблюдается сужение рефлексов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, свидетельствующее о росте его кристаллов. Скорость превращения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ возрастает с увеличением температуры. Так, при 100 °C фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по данным рентгенографических исследований обнаруживается уже через 1 час термообработки, с ростом ее продолжительности отмечено [85] увеличение интегральной интенсивности и сужение рефлексов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

По данным [86] кинетика превращения рентгеноаморфного гидроксида железа (III) в щелочных растворах зависит от концентрации щелочи. В слабощелочном ($C_{\text{NaOH}} \sim 0,04$ г/л) растворе, а также при высокой концентрации щелочи ($C_{\text{NaOH}} \sim 160$ г/л) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ достаточно долгое время не претерпевает изменений. Напротив, в растворах гидроксида натрия с концентрацией ~ 40 г/л рентгеноаморфный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уже при комнатной температуре теряет устойчивость и испытывает превращение в оксигидроксид железа (III) α -модификации.

В [87, 88] исследовано влияние pH на фазовый и дисперсный состав осадка, образующегося в процессе термической обработки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при 100 °С. Показано [87], что при увеличении pH раствора от 5,8 до 13,8 проявляется тенденция к уменьшению содержания в осадке оксида железа (III) α - модификации и, напротив, увеличению массовой доли фазы α - FeOOH . Согласно данным [88], степень кристалличности образцов, полученных термообработкой при 100 °С суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_3$, монотонно возрастает с увеличением pH от 6,5 до 9, а при более высоких значениях pH остается неизменной. Образование фазы α - FeOOH отмечено при термообработке $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в растворе при pH ~ 7,5; с увеличением pH до 12 ее массовая доля в образце возрастает до 100%.

В [86] показано, что скорость кристаллизации гидроксида железа (III) в щелочных растворах зависит от природы катиона щелочи. Наиболее быстро превращение $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha$ - FeOOH при комнатной температуре протекает в растворе гидроксида натрия; в растворе LiOH этот процесс замедляется и полностью тормозится в растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Такое же действие на старение гелей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ оказывают ионы лития и бария, если их добавлять в раствор гидроксида натрия, что, по мнению авторов [86], обусловлено адсорбцией указанных ионов на частицах гидроксида железа (III).

При термообработке в растворах неравновесные оксидные, в том числе гидратированные, соединения металлов могут испытывать фазовые и химические превращения в равновесные для данных термодинамических условий по химическому и фазовому составу фазы. Кинетика ФП и ХП в значительной степени зависит от температуры термообработки, состава раствора, предыстории получения образца (размер кристаллов, наличие примесей и дефектов структуры), а также ряда других факторов. Рассмотрим тенденции влияния указанных параметров на примере фазовых и химических превращений оксигидроксида железа (III). Согласно выполненным в [89] термодинамическим расчетам в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах ниже 82 °С равновесной фазой является α - FeOOH , а при более высоких температурах – фаза α - Fe_2O_3 .

Превращения δ -FeOОН. Оксигидроксид железа (III) δ -модификации в зависимости от условий может испытывать химическое или фазовое превращение в оксид либо оксигидроксид железа (III) α -модификации, соответственно. По данным [62] при термообработке δ -FeOОН в замкнутом объеме при 100 °С образуется фаза α -Fe₂O₃. Проведенные в [69] исследования превращений δ -FeOОН в водном растворе гидроксида натрия показали, что фазовый и дисперсный состав образующегося продукта зависит как от концентрации щелочи, так и размера кристаллов исходной фазы. В частности, в растворе NaOH с концентрацией 40 г/л при температуре 70 °С мелко- и крупнокристаллические образцы δ -FeOОН испытывают фазовое превращение в α -FeOОН, причем средний размер кристаллов α -FeOОН пропорционален таковому δ -FeOОН. При увеличении концентрации гидроксида натрия до 400 г/л скорость превращения мелкокристаллического δ -FeOОН уменьшается, а наряду с α -FeOОН образуется оксид железа (III) α -модификации, который наблюдается на микрофотографиях в виде сфероидальных утолщений на кристаллах α -FeOОН игольчатой формы. Крупнокристаллический δ -FeOОН, подвергнутый термообработке в аналогичных условиях, испытывает фазовое превращение в α -FeOОН. В [69] отмечено своеобразное срастание кристаллов α -FeOОН, при котором образуются прочные агрегаты треугольной и ромбовидной формы, что, по мнению автора, обусловлено топохимическим характером ФП $\delta \rightarrow \alpha$ -FeOОН и наличием ориентационного соответствия между решетками вышеуказанных фаз: ось c в структуре δ -FeOОН параллельна оси a в решетке α -FeOОН.

Превращения γ -FeOОН. Фазовый состав продукта, образующегося при термообработке γ -FeOОН в щелочной среде, как и для δ -FeOОН, зависит от концентрации щелочного агента. В частности, по данным [74] при гидротермальной обработке γ -FeOОН при температуре 150 °С в 15 % водном растворе гидроксида калия образуется фаза α -FeOОН, а при уменьшении, либо увеличении концентрации щелочи – оксид железа (III) α -модификации.

В [90] изучены превращения высокодисперсного γ -FeOОН, содержащего в качестве примеси 5 мас. % рентгеноаморфного гидроксида железа (III), при

термообработке в автоклаве в дистиллированной воде. Показано, что температура устойчивости γ -FeOOH составляет 140 °С, конечным продуктом термообработки является оксид железа (III) α -модификации с небольшой (до 5 мас. %) примесью фазы α -FeOOH. С увеличением температуры термообработки от 140 до 185 °С отмечено резкое уменьшение удельной поверхности подвергнутого обработке образца, что, по мнению авторов, свидетельствует о сильной зависимости константы скорости превращения γ -FeOOH от температуры. Проведенные в [90] кинетические исследования зависимости фазового и дисперсного состава образцов показали, что в процессе ХП происходит рост кристаллов α -Fe₂O₃. Установлено, что распределение кристаллов α -Fe₂O₃ по размерам удовлетворительно аппроксимируется нормальной логарифмической функцией, причем величина дисперсии σ функции распределения кристаллов α -Fe₂O₃ по размерам в процессе всего превращения практически не изменяется. На основании экспериментально обнаруженной линейной зависимости среднего объема кристаллов α -Fe₂O₃ от степени превращения γ -FeOOH авторами [90] сделан вывод о том, что зародышеобразование не выступает лимитирующей стадией превращения γ -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃.

В растворах щелочей и солей железа (II) температура устойчивости γ -FeOOH понижается до 50–100 °С [58, 91–94]. В частности, в растворе гидроксида калия (концентрация ~ 70 г/л) ФП $\gamma \rightarrow \alpha$ -FeOOH протекает со значительной скоростью уже при 70 °С [91].

При термообработке γ -FeOOH в растворе сульфата железа (II) образование α -FeOOH фиксируется при температуре 50–60 °С [92]. Автором установлено, что с увеличением концентрации соли железа (II), а также размеров кристаллов γ -FeOOH происходит замедление процесса полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ -FeOOH. На зависимость скорости превращения γ -FeOOH от размера и степени совершенства кристаллов, указывается также и в [91]: с увеличением дефектности кристаллов и уменьшением их размера скорость превращения возрастает.

В [94] изучено влияние условий получения, температуры и концентрации ионов железа (II) в растворе на превращения γ -FeOOH при термообработке.

Установлено, что фазово-чистый лепидокрокит при температуре 95 – 100 °С в течение 0,3 ч полностью переходит в α -FeOOH; при дальнейшем увеличении времени ($\tau \sim 3$ ч) в образцах фиксируются кристаллы α -Fe₂O₃, массовая доля которых с течением времени монотонно возрастает, а фазы α -FeOOH, напротив, уменьшается. Образованию фазы α -Fe₂O₃ в данном случае предшествует стадия формирования неравновесной фазы α -FeOOH, которая характеризуется высокой дефектностью кристаллов. При добавлении к фазово-чистому лепидокрокиту рентгеноаморфного гидроксида железа (III), который при термообработке испытывает превращение в α -Fe₂O₃, характер и последовательность превращений γ -FeOOH не изменились [94]. Напротив, образец γ -FeOOH, полученный окислением раствора хлорида железа (III), и отличающийся от предыдущего меньшим размером кристаллов и более высокой дефектностью, уже после 1 ч термообработки более чем на 90 % превратился в α -Fe₂O₃. С увеличением концентрации в растворе сульфата железа (II) отмечается тенденция к росту в конечном образце содержания фазы α -FeOOH; при увеличении температуры, напротив, в осадке возрастает массовая доля α -Fe₂O₃ [94].

Мессбауровскими исследованиями продуктов гидротермальной обработки γ -FeOOH, показано [94], что с увеличением ее продолжительности происходит сужение полуширины линий спектра, а также увеличение сверхтонкого магнитного расщепления основного секстета α -Fe₂O₃. По мнению авторов, эти эффекты связаны с дегидратацией α -Fe₂O₃, приводящий к уменьшению числа дефектов решетки, т.е. образующуюся в процессе превращения γ -FeOOH фазу α -Fe₂O₃ следует рассматривать как частично гидратированный оксид железа (III), который в процессе старения в растворе, теряя воду, превращается в безводный α -Fe₂O₃.

Превращения α - и β -FeOOH, Fe₃O₄ и γ -Fe₂O₃. Литературные данные о превращениях в растворах других оксидных соединений железа (III) менее полны и в большей мере противоречивы. В частности, по данным [65] фаза β -FeOOH, полученная термическим гидролизом солянокислых растворов железа (III) при длительной термообработке в маточном растворе при 90 ÷ 100 °С ис-

пытывает превращение в α - Fe_2O_3 . Согласно [95], температура устойчивости, кинетика и механизм превращения β - FeOOH зависит от pH раствора. В сильнощелочном растворе (pH \sim 13) β - FeOOH испытывает превращение в α - FeOOH ; при уменьшении pH наряду с α - FeOOH образуется фаза α - Fe_2O_3 ; однофазный α - Fe_2O_3 образуется при термообработке β - FeOOH при pH \sim 5; при более низких значениях (pH \sim 3) β - FeOOH устойчив и превращений не претерпевает.

Оксигидроксид железа (III) α -модификации в ряду FeOOH характеризуется минимумом свободной энергии [89, 93, 96] и поэтому является наиболее устойчивым из вышеназванных фаз. При термообработке в растворах у α - FeOOH проявляется зависимость температуры его устойчивости от размера кристаллов. В частности, в литературе не описаны превращения крупнокристаллических образцов α - FeOOH (размер кристаллов более 5 мкм) при термообработке в растворах при температурах ниже 100 °С, что позволяет сделать вывод о том, что температура устойчивости α - FeOOH , по крайней мере, выше 100 °С. Мелкокристаллические образцы α - FeOOH (размер кристаллов \sim 100 нм) при длительной термообработке в растворе сульфата железа (II) могут испытывать превращения в оксид железа (III) α -модификации [94], а в дистиллированной воде гидратируется с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [97], причем в процессе гидратации в качестве промежуточной метастабильной фазы образуется соединение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с низкой степенью кристалличности.

Фаза Fe_3O_4 при термообработке в растворах, контактирующих с воздухом, испытывает ХП в γ - Fe_2O_3 [57, 58, 69]. В [69] исследована кинетика окисления мелкокристаллического (размер кристаллов \sim 5 нм) магнетита, полученного щелочным гидролизом из растворов хлоридов железа (II) и железа (III), взятых в стехиометрическом количестве, при pH \sim 13. Установлено, что по мере увеличения времени окисления от 1 до 40 ч, содержание ионов железа (III) в осадке возрастает от 69 до 87 % от общего количества железа, а средний размер кристаллов практически не изменяется. В растворах, содержащих ионы железа (II), скорость ХП $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma$ - Fe_2O_3 возрастает [57], причем процесс окисления активируется температурой. При дальнейшей термообработке в кислых средах

(рН ~ 3) оксид железа (III) γ -модификации испытывает превращения в фазы α -FeOОН и(или) α -Fe₂O₃ [57], которые по морфологии и размеру отличаются от исходных кристаллов маггемита.

В последние десятилетия большое развитие получили гидротермальные технологии получения микро- и нанодисперсных оксидов р- и 3d- металлов [15, 16, 98, 99], в том числе, различные их модификации с наложением дополнительных внешних воздействий (ультразвук, микроволновое поле) [17, 18], позволяющие по сравнению с традиционными технологиями существенно сократить продолжительность синтеза и получать высокодисперсные системы с узким распределением частиц по размерам частиц и более высокими функциональными свойствами.

Одним из представителей таких систем является оксид железа (III) α - модификации с пластинчатым габитусом кристаллов, который обладает высокими показателями по термо-, свето-, атмосферо- и коррозионной стойкости и применяется в качестве пигмента, известного как «железная слюдка», в рецептурах грунтовок и красок на основе различных связующих, предназначенных для окраски металлических конструкций [7]. Известные методы получения синтетической «железной слюдки», в том числе, основанные на гидротермальной обработке суспензий гидроксида [8] или оксигидроксидов железа (III) [9] в растворах NaOH, позволяют получать «железную слюдку» с размером кристаллов не менее 3 мкм (в плоскости пластины), что из-за седиментации не позволяет использовать ее в связующих с низкой вязкостью, например, в воднодисперсионных антикоррозионных покрытиях. В связи с этим важное научное и практическое значение приобретает вопрос получения нанодисперсных образцов «железной слюдки» гидротермальным способом.

Мнения различных авторов о механизме превращения неравновесных соединений металлов в растворах противоречивы. Так, в работах [90, 94] на основании экспериментальных данных о росте кристаллов α -Fe₂O₃ в процессе ХП оксигидроксида железа (III) γ -модификации сделан вывод о том, что данное ХП

осуществляется по механизму «растворения – осаждения» и сопровождается растворением кристаллов метастабильной фазы.

Вместе с тем, в [92] исходя из близких морфологических характеристик кристаллов γ -FeOОН и образующихся в процессе полиморфного превращения кристаллов α -FeOОН сделан вывод о том, что ФП γ - \rightarrow α -FeOОН осуществляется по механизму топохимических твердофазных реакций. В [58] рассмотрена возможная модель данного ФП, согласно которой, структурный переход решетки γ -FeOОН в решетку α -FeOОН «может быть осуществлен в результате сравнительного простого структурного преобразования за счет незначительного сдвига «лент»¹ в плоскости (014) лепидокрокита, которая становится плоскостью (100) гетита» [58, с.93]. По механизму ТПХР, как считают авторы работ [57, 69], реализуется и химическое превращение в растворах фазы Fe₃O₄ в фазу γ -Fe₂O₃, хотя ФП и ХП фазы γ -Fe₂O₃ при дальнейшей термообработке (в α -Fe₂O₃ и α -FeOОН, соответственно) осуществляются по механизму «растворения – осаждения» (РОМ) [57].

1.4 Постановка задач исследования

Из анализа литературных данных о фазо- и кристаллообразовании оксидных соединений металлов переменной валентности можно сделать следующие выводы:

1. Процессы щелочного и термического гидролиза достаточно полно изучены и освещены в литературе. Однако эти методы из-за присущих им недостатков, обусловленных нестационарным характером гидролитического осаждения, неприемлемы для синтеза оксидных металлов и позволяют лишь в узких пределах варьировать структуру и размер кристаллов их гидратов, что накладывает ограничения на применение данных методов на практике.

¹ Под «лентами» в [58] подразумеваются двойные цепи из Fe(O,OH)₆ – октаэдров, являющиеся характерными элементами структур фаз α - и γ -FeOОН.

2. Метод окисления позволяет в широких пределах изменять фазовый, химический и дисперсный состав оксидных соединений переменной валентности. Однако до настоящего времени отсутствуют количественные, а в ряде случаев и качественные зависимости состава осадка от параметров синтеза.

3. Гидротермальные технологии синтеза оксидных соединений железа (III), основанные на фазовых и химических превращениях неравновесных оксигидроксидов железа (III) в растворах, позволяют получать равновесные фазы с узким распределением кристаллов по размерам. Однако требует уточнения вопрос о влиянии режимов термообработки (температура, состав раствора и др.) на фазовый и дисперсный (включая морфологию кристаллов) составы образующихся продуктов, дискуссионным остается вопрос о механизме и лимитирующих стадиях процессов образования и роста кристаллов.

Целью работы являлось выявление закономерностей процесса синтеза нанодисперсного α - Fe_2O_3 , имеющего пластинчатую форму кристаллов, 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»).

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования фазообразования в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) являлись нанодисперсные оксиды и оксигидроксиды железа (III), формирующиеся при окислении сульфата железа (II).

Для установления общих закономерностей фазовых (ФП) и химических (ХП) превращений неравновесных оксигидроксидов железа (III) при гидротермальной обработке (ГТО) в водных растворах использовали нанодисперсные однофазные образцы $\delta\text{-FeOOH}$, а также бинарные смеси $\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$.

При проведении экспериментов и синтезе укрупненных лабораторных образцов «железной слюдки» использовали следующие реагенты и реактивы:

1. Железо (II) сернокислое 7- водное, квалификации х.ч. по ГОСТ 4148-78.
2. Гидроксид лития, квалификации ч. д. а, ГОСТ 8595-83.
3. Гидроксид натрия, квалификации ч. д. а, ГОСТ 4328-77.
4. Гидроксид калия, квалификации ч. д. а, ГОСТ 24363-80.
5. Пероксид водорода - 30 % водный раствор, по ГОСТ 177-77Е.
6. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
7. Кислота серная, 95,7 %, квалификации х. ч., ГОСТ 42 04-77.

Исходные вещества и растворы готовили в соответствии с рекомендациями [35, 100].

2.2. Методика проведения экспериментов

2.2.1. Синтез в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$

В качестве исходных реагентов использовали водные растворы сульфата железа (II), пероксида водорода, гидроксида калия, натрия и лития с концен-

трациями 1,1; 0,9; 3,8; 3,9 и 3,9 моль/дм³, соответственно. Исходные растворы готовили растворением в дистиллированной воде необходимого количества реагентов (раствор FeSO₄ предварительно восстанавливали железным порошком по ГОСТ 2402-79) с последующей фильтрацией растворов с целью очистки от механических примесей. Концентрации полученных растворов определяли по методикам, описанным в [35, 100].

Окисление проводили на лабораторной установке (рис. 2.1), состоящей из стеклянного реактора цилиндрической формы объемом 0,5 дм³, снабженном устройствами дозирования в непрерывном режиме растворов МОН и Н₂О₂. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой с подогревом марки ARE Heating Magnetic Stirrer. Контроль за температурой осуществляли лабораторным термометром, рН среды измеряли ионометром И-500. В процессе окисления поддерживали квазипостоянными следующие параметры: температуру и рН реакционной среды, скорость подачи водного раствора пероксида водорода. 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 и величину рН реакционной среды, при которой проводились эксперименты. Опыты проводились в следующей последовательности. В реактор заливали расчетное количество раствора FeSO₄, нагревали до заданной температуры t (20; 40; 60; 85 °С)² и подачей раствора МОН достигали необходимого значения рН реакционной среды³ (2,5; 4,0; 5,5; 6,5; 8,5; 10,5; 13,0). После этого 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 и раствор МОН. Отметим, что вследствие экзотермического характера реакции окисления во всех опытах с течением времени наблюдалось постепенное увеличение температуры реакционной среды на $\Delta t \approx 5$ °С.

² Ошибка в температуре t во всех опытах не превышало ± 2 °С.

³ Время достижения заданного значения рН не превышало 3 мин. Ошибка в величине рН во всех опытах не превышало $\pm 0,25$ ед.

Окончание процесса окисления контролировали по расходу реагентов и содержанию железа (II) в окисленной суспензии. Полученные образцы отделяли на воронке Бюхнера от маточного раствора, отмывали от водорастворимых соединений до отсутствия в фильтрате качественной реакции на примесные ионы и хранили в виде пасты в эксикаторе. Для исследования химического, фазового и дисперсного состава образцов пасты высушивали до постоянной массы при температуре от 50 до 100 °С и измельчали.

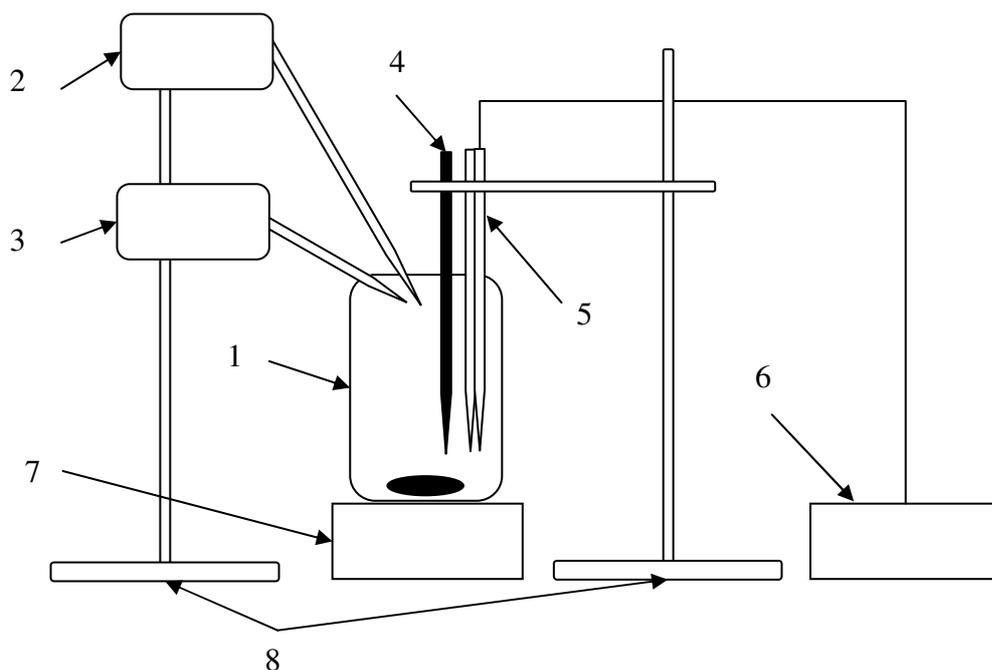


Рис. 2.1. Схема лабораторной установки для синтеза соединений железа в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$: 1 – реактор, 2 – устройство дозирования щелочного агента, 3 – устройство дозирования окисляющего агента, 4 – термометр, 5 – электроды pH-метра, 6 – pH-метр, 7 – магнитная мешалка, 8 – штативы.

2.2.2. Гидротермальная обработка в системе $\text{FeOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH}$

Гидротермальную обработку нанодисперсных FeOOH в растворах MOH ($M = \text{Na}, \text{K}$) проводили при температурах (t) 150, 175, 200 и 220 °С в течение от 1 до 4 ч. Пасты образцов репульпировали в дистиллированной воде и водных

растворах МОН с концентрацией ($C_{\text{МОН}}$) от 1,0 до 5,0 моль/дм³. Концентрацию FeOОН в суспензии составляла ~ 100 г/дм³.

Гидротермальную обработку суспензий FeOОН проводили в стальных лабораторных автоклавах емкостью 0,07 дм³, футерованных изнутри фторопластом. Коэффициент заполнения автоклава составлял 0,8. Нагрев и перемешивание осуществляли с помощью вращающейся стальной рамы, помещенной в предварительно нагретый термошкаф типа СНОЛ. К раме жестко крепили шесть автоклавов и приводили во вращение с помощью редуктора с частотой ~ 50 мин⁻¹. Контроль температуры осуществляли ХК- термопарой в комплекте с потенциометром КСП-3. Горячий спай термопары помещали в специальный карман неподвижного автоклава аналогичной конструкции, находящегося в термошкафе. Время нагрева автоклава до заданной температуры не превышало ~ 0,5 ч, точность поддержания температуры составляла ± 5 °С. По окончании термообработки автоклавы доставали из термошкафа и охлаждали под струей холодной воды. За нулевую точку отсчета времени термообработки принимали момент нагрева контрольного автоклава до заданной температуры. Для наработки укрупненных образцов термообработку нанодисперсных оксигидроксидов проводили при тех же значениях полноты загрузки в стальном автоклаве объемом 2,5 дм³. Время нагрева автоклава в предварительно нагретом термошкафе составляло ~ 1,0 ч.

Полученные образцы тщательно отмывали водой от щелочи, высушивали до постоянного веса при 100 °С и измельчали в агатовой ступке.

2.3. Методы исследования

В процессе исследования определяли химический, фазовый и дисперсный состав исходных веществ, конечных продуктов синтеза и гидротермального превращения соединений железа, их кристаллическую структуру, параметры элементарной ячейки, габитус кристаллов, а также химический состав раство-

ров. Для этого использовали комплекс современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрия и термоанализ, совмещенные с масс-спектрометрией. Ионный состав растворов определяли по методикам химического анализа, подробно изложенным в [35, 100].

2.3.1. Рентгеновские методы исследования

Краткое описание методов

Использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, предназначенный для исследований поликристаллических порошкообразных образцов, регистрация дифракционной картины в котором осуществляется последовательно при перемещении детектора. Последовательный принцип регистрации позволяет применить симметричную фокусирующую схему съемки по Брэггу–Брентано с Θ и 2Θ сканированием образца и детектора, соответственно (рис. 2.2).

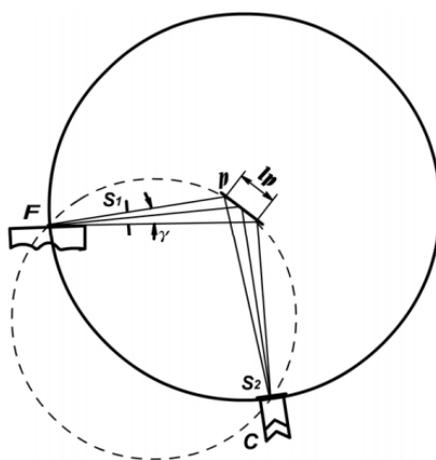


Рис. 2.2. Ход лучей в дифрактометре с фокусировкой по Брэггу-Брентано [101]:
F–источник излучения; P – плоский образец; C – детектор.

Данный дифрактометр позволяет получать порошковую рентгенограмму в интервале углов дифракции 2Θ от 4° до 150° с минимальным шагом $0,01^\circ$.

Для съемки в дифрактометре использовали плоский образец, который устанавливали во вращающуюся приставку, что способствует повышению воспроизводимости рентгенограммы из-за увеличения числа систем атомных плоскостей, находящихся в отражающем положении. Образец в виде тонкоизмельченного порошка помещали в углубление специальной металлической кюветы и запрессовывали. При прессовании в образце может возникнуть текстура, т.е. закономерная укладка одинаково ориентированных по плоскостям спайности или граням кристаллитов. Улучшение результатов съемки можно достичь при смешивании исходной мелкокристаллической фазы с изотропным материалом (например, крахмалом) или с материалом, который может играть роль внутреннего стандарта (например, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и одновременно ослабить эффект, связанный с образованием текстуры.

Исследование образцов

Использовали следующие рентгенографические методики исследования:

- а) рентгенофазовый анализ (РФА) для изучения фазового состава образцов;
- б) количественный РФА для определения массовой доли фаз в двухфазных образцах $\alpha\text{-FeOOH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- в) прецизионное определение параметра элементарной ячейки фазы со структурой типа шпинели;
- г) определение среднего размера кристаллитов по полуширине дифракционных максимумов.

Съемку рентгенограмм и отдельных рефлексов фаз проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М с использованием фильтрованного $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучения в режимах как непрерывной записи рентгенограммы со скоростью 0,5 или 1 град/мин., так и методом пошагового сканирования дифракционных максимумов (шаг сканирования $\Delta 2\theta = 0,01 - 0,05^\circ$; время экспозиции – 10 – 60 сек.). Напряжение на трубке составляло 30 кВ, анодный ток – 10 мА. Регистрация дифракционных максимумов осуществлялась сцинтилляционным счетчиком. Данные измерений выводились на ПК с помощью специализированной приставки производителя ООО «Эталон-ПТЦ» и сопутствующего программного обеспечения DifWin, позволяющего определить углы дифракции

рефлексов, их межплоскостные расстояния, интегральную интенсивность и полуширину $\Delta 2\theta$.

Методика РФА. Для определения фазового состава образцов съемку рентгенограмм проводили в интервале углов дифракции $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. Для идентификации фаз использовали электронную базу данных порошковой дифрактометрии ICSD.

Количественный фазовый анализ двухфазных образцов (α -FeOOH + α -Fe₂O₃) проводили по рекомендациям, изложенным в [102]. В качестве аналитических использовали не накладывающиеся друг на друга рефлексы (110) фазы α -FeOOH и (012) фазы α -Fe₂O₃. Из фазово-чистых образцов α -FeOOH и α -Fe₂O₃ были приготовлены образцы сравнения с различным содержанием той или иной фазы, по которым были построены градуировочные графики зависимостей (рис. 2.2):

$$\frac{I_{110}^{\alpha\text{-FeOOH}}}{I_{012}^{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}} = f\left[\frac{C_{\alpha\text{-FeOOH}}}{C_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}} \right], \quad (2.1)$$

где: I_i^k – интегральные интенсивности вышеуказанных рефлексов соответствующих фаз; C_k – массовые доли этих фаз в образцах сравнения. Зависимость (2.1) носит линейный характер (рис. 2.3), причем коэффициент ее пропорциональности $k = 2,284$. С учетом очевидного соотношения $C_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 1 - C_{\alpha\text{-FeOOH}}$, формула для определения массовой доли фазы α -Fe₂O₃ в исследуемых образцах приобретает вид:

$$C_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = \frac{k}{k + \frac{I_{110}^{\alpha\text{-FeOOH}}}{I_{012}^{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}}}. \quad (2.2)$$

Погрешность данной методики в пяти параллельных опытах не превышала 5 % от среднего значения.

Параметр элементарной ячейки фазы со структурой типа шпинели определяли методом независимого эталона (в качестве эталонного вещества использовали поликристаллические MgO и NaCl квалификаций “осч”, которые пред-

варительно отжигали в инертной атмосфере при температурах близких к температурам плавления этих соединений по методике [102]. Предварительно было установлено, что все рефлексы (hkl) этой фазы удовлетворительно описываются квадратичной формой для кристаллов кубической сингонии:

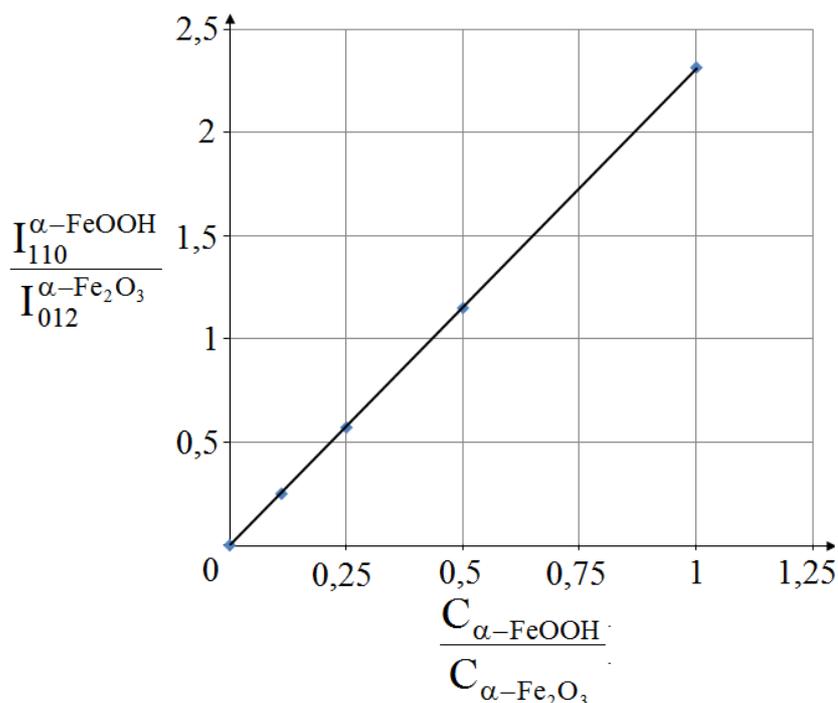


Рис. 2.3. Градуировочные графики зависимостей $\frac{I_{110}^{\alpha-FeOOH}}{I_{012}^{\alpha-Fe_2O_3}} = f\left[\frac{C_{\alpha-FeOOH}}{C_{\alpha-Fe_2O_3}}\right]$.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2.3)$$

где a – параметр элементарной ячейки фазы со структурой типа пирохлора; (hkl) индексы Миллера соответствующей системы плоскостей. Параметр определяли по аналитическим рефлексам (751) и (662), которые сканировали по точкам с шагом $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ (время экспозиции – 30 секунд). Погрешность в определении параметров элементарной ячейки не превышала 0,05 % от измеряемой величины.

Размеры областей когерентного рассеивания ($D_{окр}$) синтезированных фаз (ярозита, α -, γ -, δ -FeOOH, α -, γ -Fe₂O₃) определяли исходя из физического уширения рефлексов по формуле Селякова – Шерера [102]:

$$D_{\text{опр}} = \frac{k\lambda}{\cos \Theta \cdot \sqrt{[(\Delta 2\Theta_{\text{обр}})^2 - (\Delta 2\Theta_{\text{эт}})^2]}}, \quad (2.4)$$

где: k – постоянная зависящая от форм-фактора кристаллов, величина, которой для случая изометрических по форме кристаллов близка к единице; λ – длина волны характеристического $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучения; Θ – угол, при котором наблюдается дифракционный максимум; $\Delta 2\Theta_{\text{обр}}$ и $\Delta 2\Theta_{\text{эт}}$ – полуширины дифракционных максимумов исследуемого образца и эталона (в качестве эталона выбирали образец с размер кристаллов более 100 нм).

В качестве аналитических выбраны не накладывающиеся рефлексы фаз со следующими кристаллографическими индексами (hkl): ярозит – (112); α -FeOOH – (110); γ -FeOOH – (120); δ -FeOOH – (101); α -Fe₂O₃ – (012); γ -Fe₂O₃ – (220), которые сканировали по точкам с шагом $\Delta 2\Theta = 0,02^\circ$ (время экспозиции – 30 секунд). Погрешность в определении не превышала 10%.

2.3.2. Электронная растровая микроскопия

Краткое описание метода

В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5–10 нм) лучом электронов – электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5–1000 нм. При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы (рис. 2.4). Эти излучения можно регистрировать с применением различных приборов и датчиков. Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы после их регистрации приборами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, развертка которой синхронна со смещением электронного зонда. Таким образом, между каждой точкой на поверхности образца ставится в соответствие

точка на экране электронно–лучевой трубки. При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1–2 мкм и диаметром существенно большим зоны падения электронного луча. Изображение поверхности получается с не очень высоким разрешением, зато отличается сильным черно-белым контрастом. При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер.

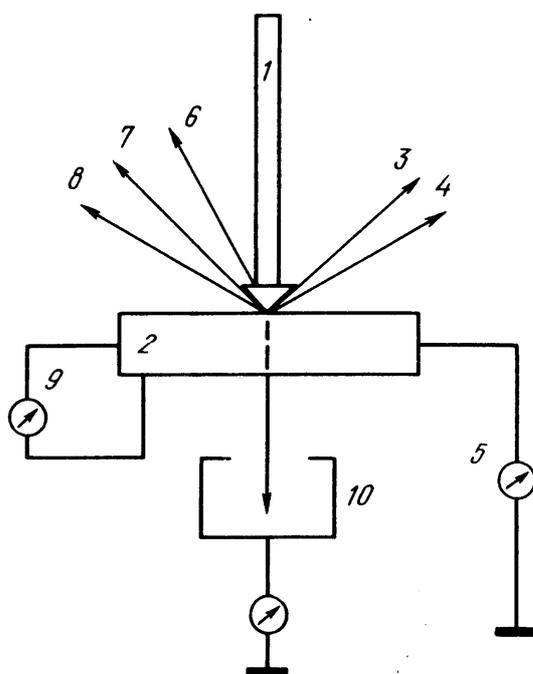


Рис. 2.4. Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с веществом [103]: 1 – электронный луч, 2 – изучаемый образец, 3 – отраженные электроны, 4 – вторичные электроны, 5 – ток от поглощенных электронов, 6 – катодолуминисценция, 7 – рентгеновское излучение, 8 – электроны, 9 – наведенный ток, 10 – электроны прошедшие через образец.

Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, а также вызывает испускание харак-

теристического рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет определить элементный состав микрообъёма образца – метод рентгеноспектрального микроанализа (РСА) элементного состава. Существует энергодисперсионные (EDX) и волнодисперсионные (WDX) анализаторы. Имеется возможность регистрировать спектры длин волн компонентов рентгеновского излучения и энергий рентгеновских квантов. Это обеспечивает проведение высокочувствительного (десятые – тысячные доли процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности изучаемого материала, в том числе в отдельно выбранной точке. Пространственное разрешение РСА составляет до 200–500 нм и сильно зависит от качества подготовки поверхности образцов.

Исследование образцов

Для исследования и анализа наноструктур был использован сканирующий электронный микроскоп с катодом Шоттки и автоматизированной электронной пушкой JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

Для исследований образцы наносились на двусторонний токопроводящий скотч компании SPI, с последующим напылением слоя платины на поверхность образцов. Съёмку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличении от 100 до 100000 раз. Для определения элементного состава образцов методом РСА использовались внутренние стандарты на элементы O, S, K, и Fe (систематическая погрешность не превышала 5 % от определяемой величины). Данные количественного химического анализа получали усреднением результатов с трех различных участков образца при увеличении в 100 раз.

2.3.3. Термический, термогравиметрический, масс- и ИК-спектроскопические методы анализа

Краткое описание методов

Термогравиметрический анализ (ТГА) позволяет определить величину и характер изменения массы образца в задаваемой газовой атмосфере в результа-

те программируемого изменения температуры [104]. Результатом ТГА являются ТГ-кривые – зависимости изменения массы навески от температуры или времени. Для интерпретации результатов ТГА необходима обработка ТГ-кривых. Производная от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), представляемая кривой ДТГ, позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро. Регистрируя во времени температуру и потерю массы образца, определяют температуру разложения и делают заключение о содержании веществ.

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи. В непосредственной близости от образца, например, под доньшком тигля, находится контрольная термопара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер.

При ТГА температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора, и может достигать 1500 °С и более. В методе ТГ-анализа высокое разрешение достигается за счёт наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения веса образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется вес можно установить с большой точностью. Современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи ИК-, Фурье- и масс-спектрометры для непосредственного анализа химического состава газов, выделяющихся при термической деструкции исследуемого образца.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) позволяет определить разность температур между образцом и эталоном при программируемом изменении температуры во времени. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) предназначен для количественного измерения величины тепловых потоков, возникающих при одновременном программированном нагреве

образца и эталона, позволяет изучать процессы, связанные с химическими и фазовыми переходами в системе, производить высокоточное определение зависимости теплоемкости от температуры или времени при изотермическом анализе.

При синхронном ТГ-ДТА/ДСК анализе одновременно измеряется изменение теплового потока и веса образца как функция от температуры или времени, обычно при этом используется контролируемая атмосфера. Такой синхронный анализ не только увеличивает производительность измерений, но и упрощает интерпретацию результатов, благодаря возможности отделить эндо- и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением веса (например, фазовые переходы) от тех, при которых происходит изменение.

Масс-спектрометрия – метод исследования вещества путём определения отношения массы к заряду и количества заряженных частиц, образующихся при том или ином процессе воздействия на вещество [104]. Масс-спектрометр – это вакуумный прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, и необходимый для получения масс-спектра. Масс-спектр, как и любой спектр, в узком смысле – это зависимость интенсивности ионного тока (количества) от отношения массы к заряду (качества). Ввиду квантования массы и заряда типичный масс-спектр является дискретным. Однако, природа анализируемого вещества, особенности метода ионизации и вторичные процессы в масс-спектрометре могут влиять на характер масс-спектра. Вследствии этого ионы с одинаковыми отношениями массы к заряду могут оказаться в разных частях спектра и даже сделать часть его непрерывным [104].

ИК-Фурье спектроскопия представляет собой один из вариантов метода ИК-спектроскопии [104]. ИК-спектры с помощью Фурье-спектрометров получают в два этапа. Сначала регистрируется интерферограмма т.е. выходной световой поток в зависимости от разности хода разделенной на когерентные пучки входной волны от источника. Затем путём обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр. Вторая часть требует относительно большого объема вычислений, поэтому метод получил широкое распространение

только с появлением современных компьютеров. Однако сложность получения спектров с помощью Фурье-спектрометров значительно перекрывается преимуществами над другими спектральными приборами:

1) с помощью Фурье-спектрометров можно регистрировать одновременно весь спектр;

2) благодаря тому, что в интерферометре входное отверстие больших размеров, чем щель спектральных приборов с диспергирующим элементом такого же разрешения, то Фурье-спектрометры по сравнению с ними имеют выигрыш в светосиле.

Это позволяет: а) уменьшить время регистрации спектров; б) уменьшить отношение сигнал – шум; в) повысить разрешение; г) уменьшить габариты прибора; 3) Фурье-спектрометры выигрывают также в точности отсчета длины волны λ , поскольку в Фурье-спектрометрах она определяется непосредственно.

Исследование образцов

Термогравиметрические исследования образцов проводили на синхронном ТГ/ДСК термическом анализаторе с платиновой печью Netzsch Jupiter 449С, совмещенный с приборами для анализа выделяющихся газов: квадрупольным масс-спектрометром QMS Aeolos 403С и Фурье-ИК-спектрометром Bruker «Tensor 27» с газовой ячейкой. Термограммы записывали при скорости нагрева 10 К/мин, в потоке воздуха 20 мл/мин, от комнатной температуры до 900 °С.

Для исследования процессов дегидратации и десульфатизации снимали ИК-спектры исследуемых образцов, полученных термообработкой при различных температурах. ИК-спектры получали при помощи спектрометра Bruker Tensor 27 в таблетках с КВг с соотношением 1:100 в интервале волновых чисел от 4000 до 400 см^{-1} (количестве сканов – 200; разрешающая способность прибора – 2 см^{-1}).

Техника работы на приборах соответствовала инструкциям по их эксплуатации.

Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

В данном разделе приведены экспериментальные данные по окислению в квазистационарном режиме водных растворов сульфата железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) водным раствором пероксида водорода с использованием 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 – 1000 °С, на основании которых уточнен брутто-состав этих соединений.

3.1. Влияние температуры и pH на фазообразование в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Проведенные исследования показали, что общие закономерности фазообразования в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в интервале значений pH от 4,0 до 13,0 в целом одинаковы (существенные отличия в фазовом составе продуктов, образующихся в вышеуказанных системах, имеют место только для экспериментов, проведенных при pH = 2,5). Поэтому в дальнейшем более подробно рассмотрим влияние параметров синтеза на фазовый состав продуктов, формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, представляющей важный практический интерес в связи с разработкой гидротермальной технологии синтеза нанодисперсного оксида железа (III) α -модификации с пластинчатой формой кристаллов, а в заключении отметим характерные отличия, имеющие место для других систем.

3.1.1. Система $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (pH – 4,0 ÷ 13,0)

В экспериментах, проведенных при фиксированном значении pH, в пересчете на 1 моль FeSO_4 в среднем расходовалось $0,51 \pm 0,01$ моль H_2O_2 , а также следующие количества KOH:

pH	4,0	5,5	6,5	8,5	10,5	13,0
KOH, моль	2,05	2,05	2,05	2,05	2,10	2,80

При подаче в реактор H_2O_2 наблюдалось образование осадка желтого цвета (опыты, проведенные при pH = 4,0), либо изменение цвета суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (pH \geq 5,5). Следует отметить характерный темно-зеленый цвет промежуточных отборов суспензий, полученных в интервале значений pH 6,5 ÷ 8,5, который в конце окисления в зависимости от температуры и pH изменялся на желтый, оранжевый или коричневый. По данным [58, 61] в вышеуказанном интервале pH, который соответствует частичному осаждению ионов железа (II) из раствора, в процессе окисления формируется промежуточное соединение, известное в литературе под названием “зеленая ржавчина II”, которое и определяет соответствующий цвет суспензии.

На рис. 3.1 в качестве примера представлены рентгенограммы образцов⁴, синтезированных при фиксированных значениях pH (4,0; 6,5; 8,5; 13,0) и разных значениях температуры. Анализ рентгенограмм указывает на существенную зависимость фазового состава и среднего размера кристаллов осадка от параметров синтеза. По данным РФА в исследуемой системе в указанном интервале pH в зависимости от конкретных значений t и pH могут образовываться оксигидроксиды железа (III) α -, γ - и δ - модификаций и фаза со структурой типа шпинели – оксид железа (III) γ - модификации⁵ (табл. 3.1).

⁴ В шифре образца ($M; a; b$) символ M соответствует обозначению катиона используемого щелочного агента, а числа a и b – величинам pH (ед.) и t ($^\circ\text{C}$), при которых проводились эксперименты.

⁵ Вопрос о составе и структуре фазы со структурой типа шпинели подробно рассмотрен в разделе 3.2.3.

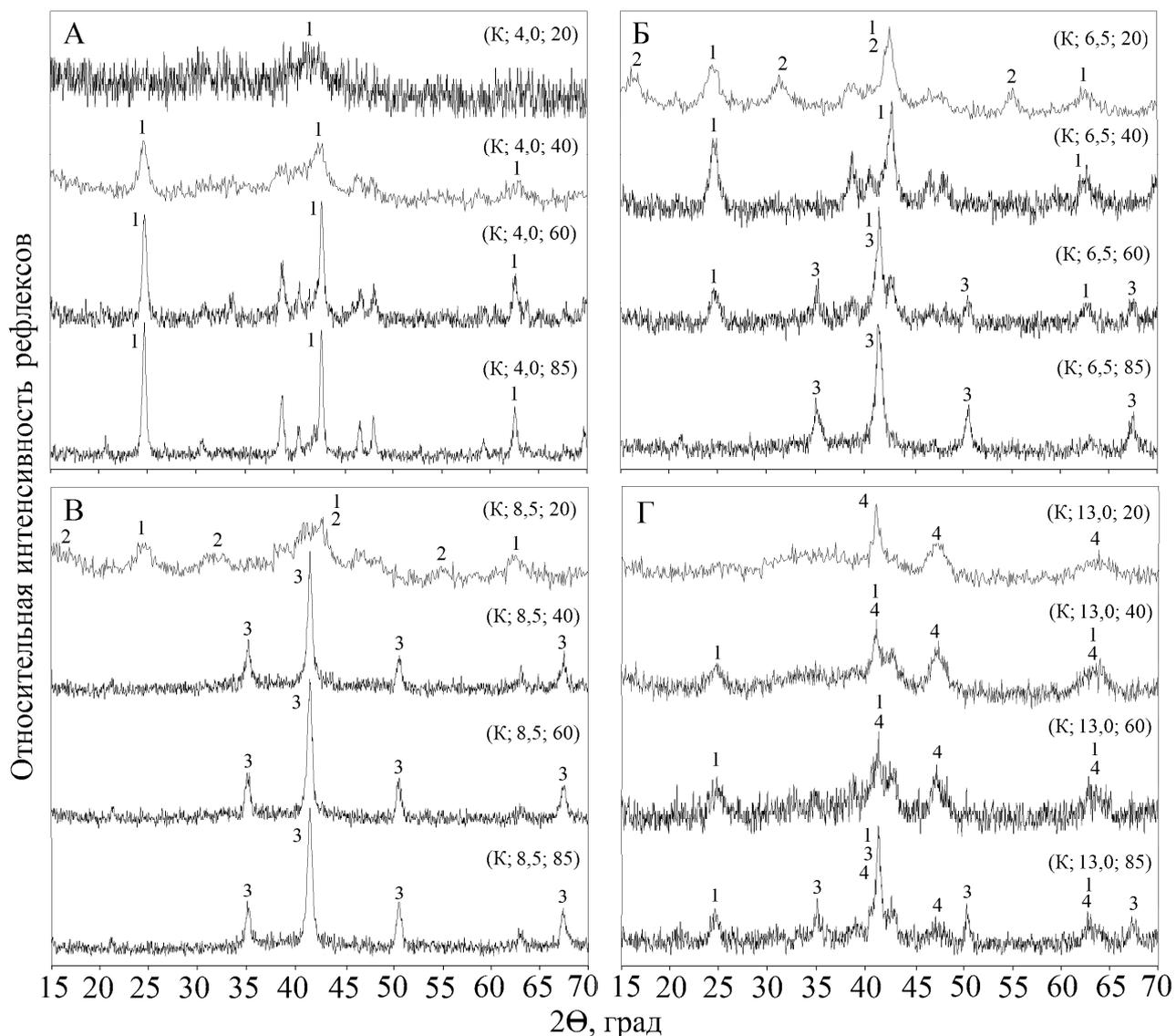


Рис. 3.1. Рентгенограммы осадков, формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ при pH равном 4,0 (А), 6,5 (Б), 8,5 (В), 13,0 (Г) и различных значениях температуры. Цифрами отмечены наиболее интенсивные рефлексy фаз, присутствующих в образцах:

1 – $\alpha\text{-FeOOH}$; 2 – $\gamma\text{-FeOOH}$; 3 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 4 – $\delta\text{-FeOOH}$.

Зависимость фазового состава продуктов, образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ от параметров эксперимента представлена на рис. 3.2 в координатах $t - \text{pH}$, из которого следует, что каждая из указанных фаз формируется в строго определенном интервале значений pH. В частности, фаза $\alpha\text{-FeOOH}$ образуется во всем исследованном интервале значений pH реакцион-

ной среды, фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – при $\text{pH} \geq 5,5$; фаза $\gamma\text{-FeOOH}$ – в интервале значений pH от 5,5 до 8,5, а фаза $\delta\text{-FeOOH}$ – только при $\text{pH} = 13,0$, что в целом согласуется с экспериментальными данными, приводимыми в работах [13, 57, 105] для аналогичных систем.

Таблица 3.1.

Зависимость фазового и дисперсного⁶ 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
4,0	$\alpha\text{-FeOOH}$, 9	$\alpha\text{-FeOOH}$, 12	$\alpha\text{-FeOOH}$, 19	$\alpha\text{-FeOOH}$, 40
5,5	$\alpha\text{-FeOOH}$, 8, $\gamma\text{-FeOOH}$, 7	$\alpha\text{-FeOOH}$, 12, $\gamma\text{-FeOOH}$, 9	$\alpha\text{-FeOOH}$, 18, $\gamma\text{-FeOOH}$, 12	$\alpha\text{-FeOOH}$, –, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 23
6,5	$\alpha\text{-FeOOH}$, 8, $\gamma\text{-FeOOH}$, 7	$\alpha\text{-FeOOH}$, 10	$\alpha\text{-FeOOH}$, 12, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 20	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 27
8,5	$\alpha\text{-FeOOH}$, 9, $\gamma\text{-FeOOH}$, 10	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 20	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 23	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 30
10,5	$\alpha\text{-FeOOH}$, 10 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 20	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 23	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 25	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 40
13,0	$\delta\text{-FeOOH}$, 8	$\alpha\text{-FeOOH}$, 10, $\delta\text{-FeOOH}$, 10	$\alpha\text{-FeOOH}$, 15, $\delta\text{-FeOOH}$, 16	$\alpha\text{-FeOOH}$, 15, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 50, $\delta\text{-FeOOH}$, –

Для разных интервалов значений pH реакционной среды с ростом температуры наблюдаются следующие закономерные изменения фазового состава осадка:



⁶ Средний размер d кристаллов фаз (в нм), рассчитанный по формуле Селякова-Шерера, приведен в таблице после обозначения фазы.

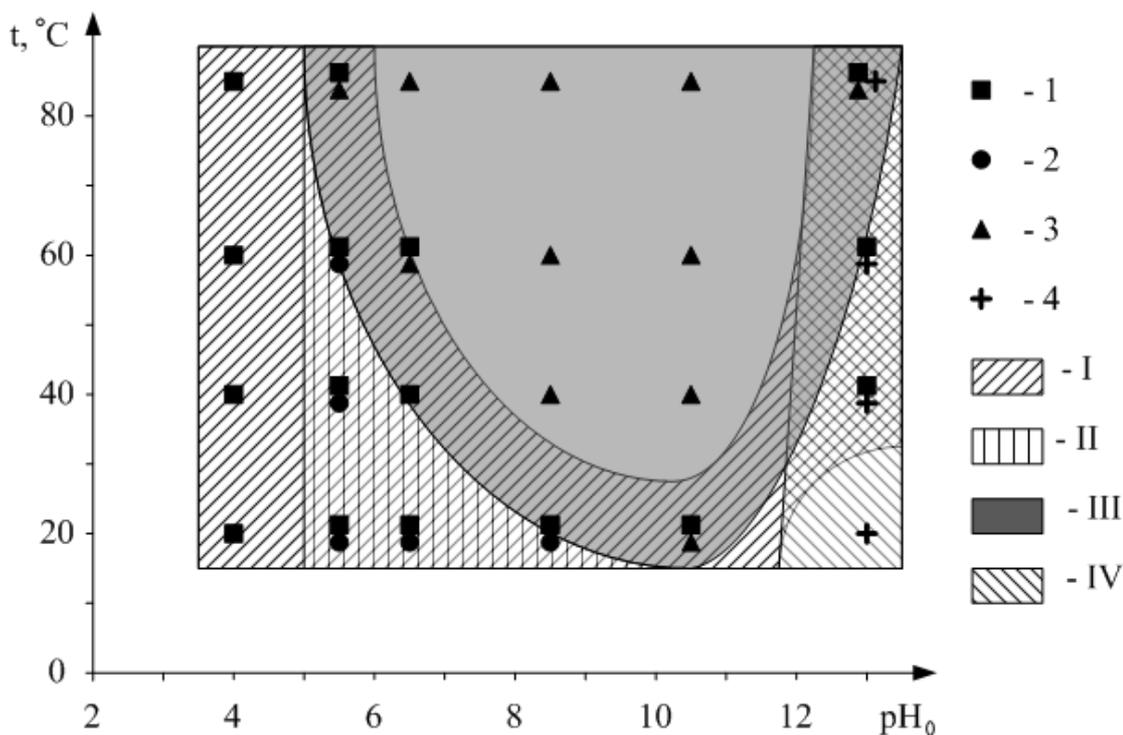


Рис. 3.2. Зависимость фазового состава осадка, полученного в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, от температуры и величины pH. Обозначения фазы, содержащейся в осадке: 1 – $\alpha\text{-FeOOH}$; 2 – $\gamma\text{-FeOOH}$; 3 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 4 – $\delta\text{-FeOOH}$.

Области формирования указанной фазы: I – $\alpha\text{-FeOOH}$; II – $\gamma\text{-FeOOH}$;
III – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; IV – $\delta\text{-FeOOH}$.

Это согласуется с данными РФА (рис. 3.1), которые свидетельствуют о том, что при $\text{pH} = \text{const}$ для фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ с ростом температуры проявляется тенденция к увеличению, а для фаз γ - и $\delta\text{-FeOOH}$, напротив, – к уменьшению массовой доли этих фаз в синтезированных образцах.

Обратимся к анализу морфологии и размера кристаллов формирующихся фаз, микрофотографии которых представлены на рис. 3.3.

Фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однофазные по данным РФА образцы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные в опытах (К; 10,5; 40) и (К; 6,5; 85), состоят из отдельных кристаллов изометричной (близкой к сферической) формы (рис. 3.3,а и 3.3,б). У некоторых кристаллов образца (К; 6,5; 85) проявляются признаки огранки в виде кубических и гексагональных форм. Средний размер кристаллов фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах

(К; 10,5; 40) и (К; 6,5; 85), оцененный из данных РЭМ, составляет 30 и 40 нм, соответственно.

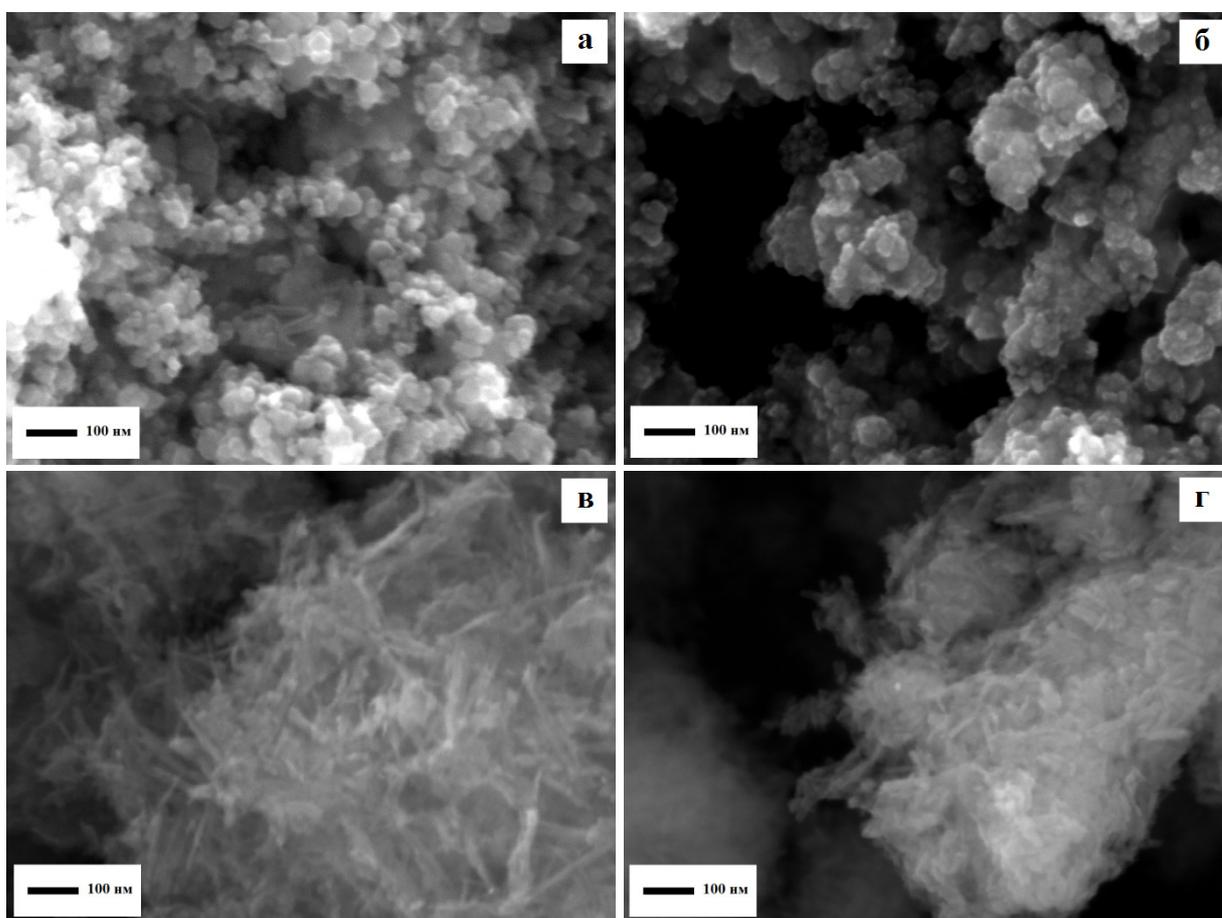


Рис. 3.3. Микрофотографии образцов, полученных в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$: (К; 10,5; 40) – а; (К; 6,5; 85) – б; (К; 6,5; 40) – в; (К; 5,5; 40) – г.

Фазы α - и γ - FeOOH имеют ярко выраженную анизометричную форму кристаллов⁷. В частности, на микрофотографиях образца (К; 6,5; 20), который по данным РФА является однофазным (α - FeOOH), наблюдаются кристаллы игольчатой формы длиной ~ 100 нм и толщиной ~ 10 нм (рис. 3.3, в). У образца (К; 5,5; 20), представляющего собой смесь фаз α - и γ - FeOOH , наряду с кристаллами α - FeOOH игольчатой формы наблюдаются тонкие пластинчатые кристаллы фазы γ - FeOOH со средним размером ~ 70 нм в плоскости пластины

⁷ Отнесение кристаллов определенной формы к той или иной фазе находится в соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии [10, 11, 9].

(рис. 3.3,г). По данным [13] для фазы δ -FeOOH характерна эллипсоидальная форма кристаллов⁸, Средний размер кристаллов образца (К; 13,0; 40), оцененный из рентгенографических данных составляет ~ 10 нм.

Зависимости среднего размера кристаллов d (рассчитан из рентгенографических данных по формуле Селякова–Шерера) фаз, синтезированных при $\text{pH} = \text{const}$, от температуры представлен на рис. 3.4, из которого следует, что с ростом температуры величина d кристаллов всех синтезированных фаз монотонно возрастает. Этот вывод подтверждается данными электронномикроскопических исследований. Отметим, что самые большие изменения среднего размера кристаллов наблюдаются у фаз α -FeOOH и γ -Fe₂O₃, а у фаз γ - и δ -FeOOH изменения величины d значительно меньше.

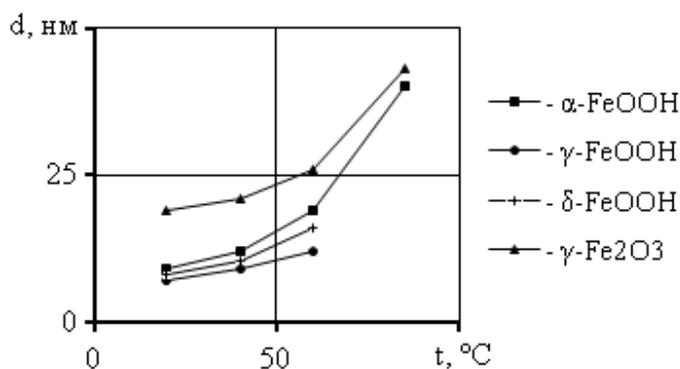


Рис. 3.4. Зависимость среднего размера кристаллов d фаз, образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ при фиксированной величине pH от температуры: α -FeOOH ($\text{pH} = 4,0$); γ -FeOOH ($\text{pH} = 5,5$);

δ -FeOOH ($\text{pH} = 13,0$); γ -Fe₂O₃ ($\text{pH} = 10,5$).

3.1.2. Система $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{pH} = 2,5$)

В экспериментах по окислению водного раствора FeSO_4 , проведенных при различных температурах ($\text{pH} = 2,5$), в пересчете на 1 моль сульфата желе-

⁸ Методом РЭМ не удалось получить четкие микрофотографии образцов, содержащих фазу δ -FeOOH, что, по-видимому связано как с разрешающей способностью метода, так и особенностями взаимодействия падающего электронного пучка с кристаллами δ -FeOOH.

за (II) в среднем также расходовалось $0,51 \pm 0,01$ моль H_2O_2 , а также следующие количества КОН:

температура, °С	40	60	85
КОН, моль	1,22	1,17	1,25.

На начальном этапе окисления наблюдался индукционный период, предшествующий образованию осадка, который сопровождался характерным изменением цвета раствора от светло-зеленого до светло-коричневого. Такое изменение цвета раствора свидетельствует о появлении в нем ионов железа (III). Длительность индукционного периода не превышала нескольких минут⁹. По окончании индукционного периода во всех опытах наблюдалось выпадение осадка желтого цвета.

На рентгенограммах всех образцов, полученных при $\text{pH} = 2,5$ наблюдаются одинаковые совокупности дифракционных максимумов (рис. 3.5.), которые согласно электронной базе данных порошковой дифрактометрии ICSD могут быть отнесены к фазе типа ярозита¹⁰. Вместе с тем необходимо отметить, что с ростом температуры наблюдаются характерные изменения дифракционной картины синтезированных образцов, заключающиеся в уменьшении полуширины одноименных дифракционных максимумов и, напротив, увеличении отношения пиковой интенсивности рефлексов I_{hkl} к интенсивности фона I_ϕ ($\frac{I_{hkl}}{I_\phi}$). В частности, у образца (К; 2,5; 40) отношение пиковой интенсивности рефлекса с индексами Миллера (012) составляет 0,8, а у образца (К; 2,5; 85) – 2,8. Значительная величина фона в образце (К; 2,5; 40) может быть обусловлена наличием в нем наряду с кристаллической (ярозит), также и рентгеноаморфной фазы.

⁹ Наблюдалось незначительное сокращение длительности индукционного периода с ростом температуры от 5 минут при 40 °С до 3 минут при 85 °С.

¹⁰ Приблизительно одинаковыми структурными параметрами обладают K^+ -, K^+H^+ - и H^+ - формы ярозита, поэтому вопрос о химическом составе синтезированных образцов нуждается в уточнении и будет проанализирован в разделе 3.3.

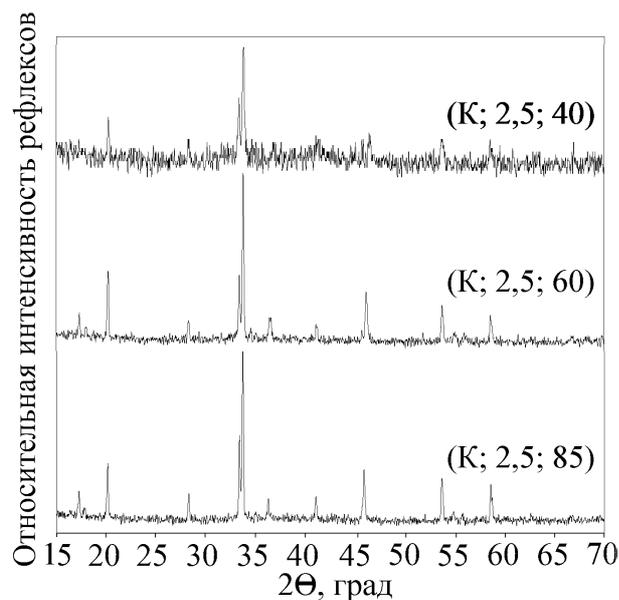


Рис.3.5. Рентгенограммы осадков, формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ при $\text{pH} = 2,5$ и различных температурах.

По данным растровой электронной микроскопии образцы ярозита в значительной мере полидисперсны. В частности, образец (К; 2,5; 40) состоит преимущественно из сростков крупных кристаллов со средним размером 250 нм и плотных агрегатов неправильной формы размером до 1 мкм, (рис. 3.6,а). Кроме того, в нем присутствуют отдельные более мелкие образования неправильной формы, имеющие размер менее 100 нм (рис. 3.6,б), которые могут располагаться как на поверхности отдельных кристаллов и агрегатов (возможно, это обусловлено их эпитаксиальным ростом на поверхности кристаллов, входящих в агрегат), так и в массе образца. В последнем случае они формируют в результате коагуляции рыхлые агрегаты.

Основная фракция (~ 95 мас. %) образца (К; 2,5; 85) представлена хорошо ограниченными кристаллами различной формы (пластинчатая, столбчатая, равноосная и др.) средним размером 2000 нм и их сростками (рис. 3.6,в). Остальная часть представляет собой мелкие кристаллы (средний размер 50 нм) и их агрегаты, а также слабоконтрастные образования на поверхности отдельных крупных кристаллов (рис. 3.6,г).

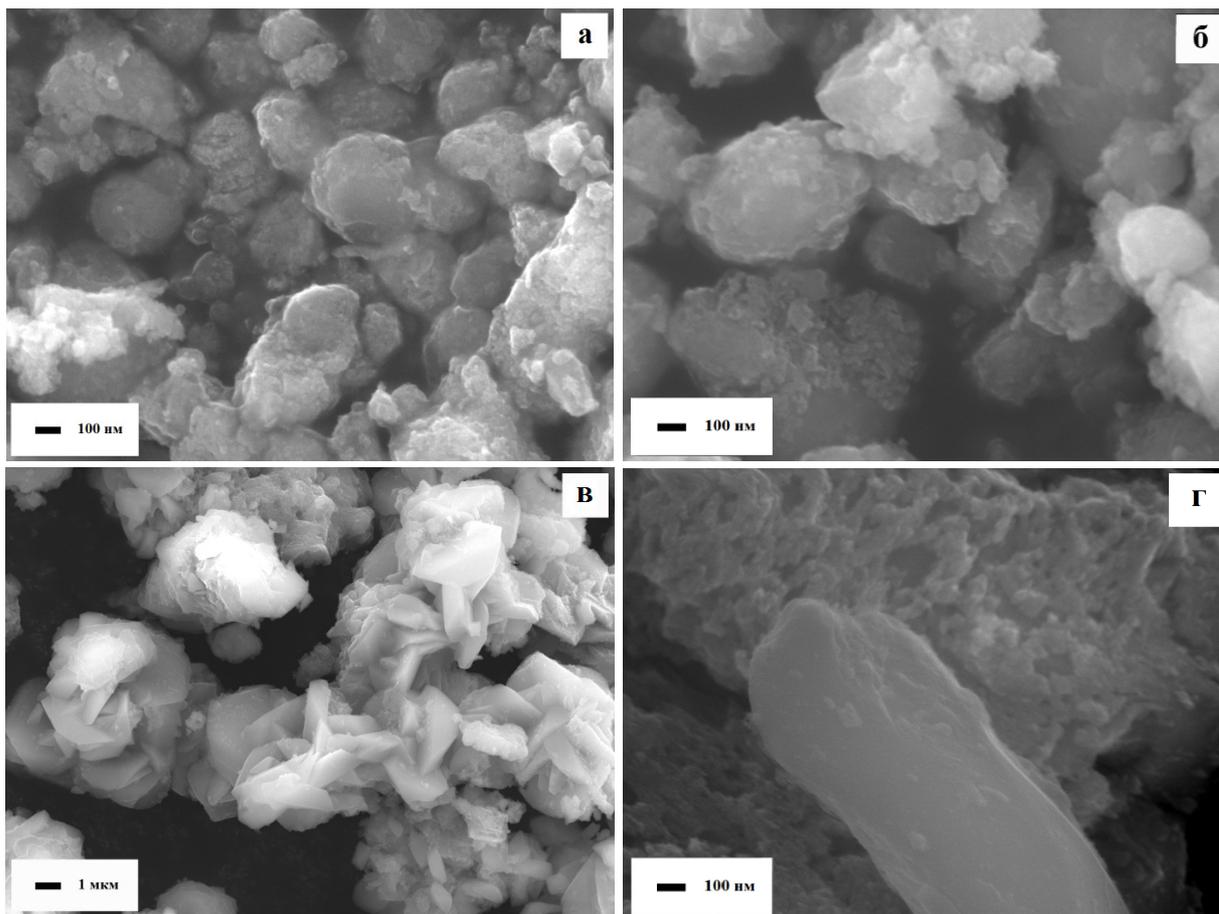


Рис. 3.6. Микрофотографии образцов, полученных в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$: (К; 2,5; 40) – а и б; (2,5; 85) – в и г.

3.1.3. Фазообразование в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$

Как уже указывалось выше общие закономерности фазообразования в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ в интервале значений рН 4,0 ÷ 13,0 аналогичны таковым для системы $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$. Подтверждением этому является близкие по фазовому составу продукты синтеза, полученные в данных системах при одних и тех же параметрах проведения эксперимента, а также одинаковый вид зависимостей фазового и дисперсного составов полученных образцов от температуры (при фиксированном значении рН) и величины рН (при фиксированном значении температуры). От-

личия между системами заключаются в незначительном сдвиге в координатах рН – температура областей формирования той или иной фазы и ее дисперсного состава (среднего размера кристаллов d).

Для иллюстрации этого обратимся к рассмотрению данных рентгенографических исследований образцов полученных при одинаковых параметрах синтеза (рН, температура), представленных на рис. 3.7.

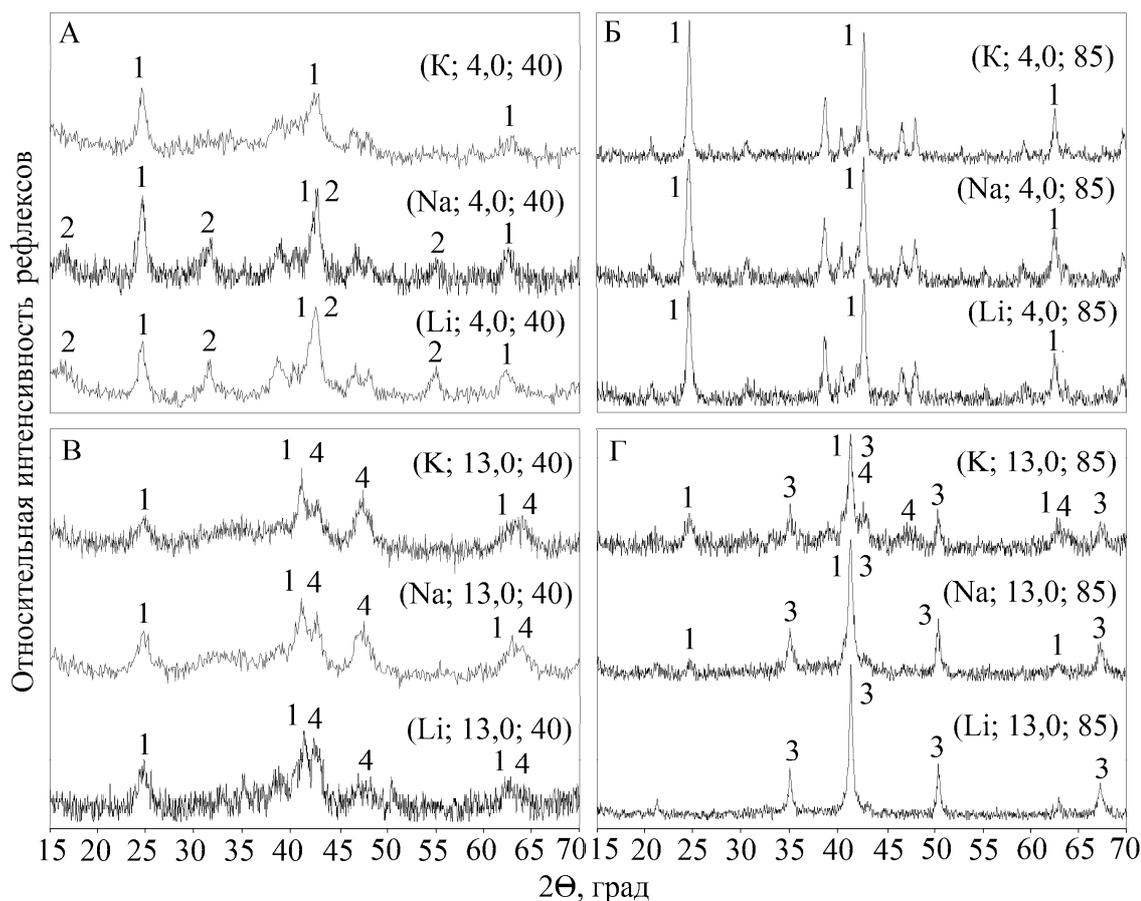


Рис. 3.7. Рентгенограммы осадков, формирующихся в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (M – Li, Na, K) при рН равном 4,0 (А, Б), 13,0 (В, Г) и различных значениях температуры. Цифрами отмечены наиболее интенсивные рефлексy фаз, присутствующих в образцах:

1 – $\alpha\text{-FeOОН}$; 2 – $\gamma\text{-FeOОН}$; 3 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 4 – $\delta\text{-FeOОН}$.

В частности, образцы, полученные при рН = 4,0 и $t = 40^\circ\text{C}$ отличаются друг от друга лишь тем, что образец (К; 4,0; 40) является по данным РФА однофазным – $\alpha\text{-FeOОН}$, а в образцах (Li; 4,0; 40) и (Na; 4,0; 40), наряду с фазой

α -FeOOH присутствует небольшое количество фазы γ -FeOOH. Кроме того в этих образцах средний размер кристаллов фазы α -FeOOH на $\sim 15\%$ больше, чем у образца (К; 4,0; 40). Образцы (М; 4,0; 85) и (М; 13,0; 40) по фазовому составу практически не отличаются, а в образце (К; 13,0; 85) в отличие от (Li; 13,0; 85) и (Na; 13,0; 85) наряду с фазами α -FeOOH и γ -Fe₂O₃ присутствует фаза δ -FeOOH.

Отсутствие ярко выраженной зависимости фазового и дисперсного состава продуктов, формирующихся в системах FeSO₄ – H₂O – MOH – H₂O₂ (M – Li, Na, K) от природы катиона щелочного агента, по-видимому, обусловлено тем, что M⁺- ионы в растворе находятся во внешней координационной сфере аквагидрокомплексов железа (II). Вследствие этого они не оказывают большое влияние на константу скорости реакции окисления, а, следовательно, и на пересыщение реакционной среды относительно аквагидрокомплексов железа (III), от величины которого по данным [29] существенно 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* меньше трех, в частности при pH = 2,5 [41]. Например, по данным работы [105] в этом случае в системе FeSO₄ – H₂O – NaOH – H₂O₂ образуется практически рентгеноаморфная фаза известная в литературе как «ферригидрит» [58]. Авторами [105] показано, что данная фаза содержит в своем составе сульфат-ионы и характеризуется следующим эмпирическим составом – Fe₂O₃·0,42SO₃·2,05H₂O. В системе FeSO₄ – H₂O – KOH – H₂O₂ практически при таких же параметрах синтеза формируется (возможно в смеси с рентгеноаморфной фазой) хорошо окристаллизованная фаза типа ярозита состава [K,(H₃O)]Fe₃(SO₄)₂(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 кристаллохимически, включая структурный мотив кристаллической решетки, особенностями

формирующихся фаз: размеры катиона должны быть близки к размерам полостей в кристаллической структуре.

3.2. Уточнение состава фаз формирующихся в системе



Состав фаз, формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ и продуктов их термообработки на воздухе рассчитывали из данных рентгеноспектрального (РСА) и химического анализов, изо- и неизотермической термогравиметрии, масс- и ИК- спектроскопии.

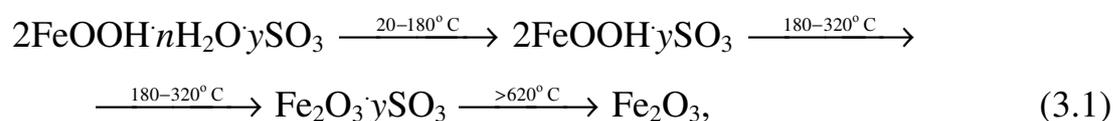
3.2.1. Фазы α - и γ -FeOОН

Образцы (К; 6,5; 40) и (К; 5,5; 40), которые по результатам РФА являются однофазным (α -FeOОН) и двухфазным (α - + γ -FeOОН), соответственно, характеризуются по данным РСА следующим элементным составом (ат. %):

	К	Fe	O	S
(К; 6,5; 40)	0,04	31,81	67,61	0,54
(К; 5,5; 40)	0,01	31,59	67,75	0,65.

Термограммы образцов FeOОН во многом схожи, поэтому их удобно рассмотреть на примере термических превращений однофазного α -FeOОН –образец (К; 6,5; 40). Относительное изменение массы этого образца в интервале температур 20–900 °С ($\frac{\Delta m_{20-900}}{m_0} \times 100$ %; $\Delta m_{t_1-t_2}$ – изменение массы образца в интервале от t_1 до t_2 ; m_0 – масса исходного образца), определенное по термогравиметрической (TG) кривой, составляет 16,49 % (рис. 3.8). 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. 3.8; кривые H_2O , SO_2), что первый и второй эндоэффект обусловлен дегидратацией, а третий – процессом разложения сульфат-ионов. По данным РФА, образец $\alpha\text{-FeOOH}$, при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$, испытывает превращение в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из сопоставления полученных данных с литературными [105, 106], можно заключить, что при первом и втором эндоэффектах из образца удаляется соответственно физически адсорбированная и конституционная вода (ОН-группы). Тогда эмпирическую структурную формулу FeOOH можно представить в виде $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot y\text{SO}_3$, а термические превращения $\alpha\text{-FeOOH}$ при термообработке – в виде следующей схемы:



где n и y – содержание в образце адсорбированной воды и SO_4^{2-} -ионов, в пересчете на Fe_2O_3 .

Отличительной особенностью образца (К; 5,5; 40) является то, что при температурах прокаливания второго эндоэффекта фаза $\gamma\text{-FeOOH}$, содержащаяся в нем, испытывает химическое превращение в фазу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому образец, прокаленный при $300\text{ }^\circ\text{C}$ представляет собой смесь фаз $\alpha\text{-} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Из данных термогравиметрических исследований образцов, содержащих оксигидроксид железа (III) α -модификации или смесь оксигидроксидов железа (III) α - и γ -модификаций, по изменению массы на каждой стадии термического превращения, рассчитаны величины n и y , а с учетом структурной формулы FeOOH – и соотношения Fe/O и S/O в исходных образцах, которые приведены в табл. 3.4. Из табл. 3.4 следует, что данные о химическом составе образцов FeOOH , полученные двумя независимыми методами исследования (РСА и ТГ), совпадают между собой в рамках погрешностей экспериментальных результатов.

Таблица 3.4

Фазовый и химический составы наиболее характерных образцов, формирующихся в системе
 $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$

№ п/п	Образец	Фазовый состав	Химический состав									
			Метод РСА		Метод ТГ							
			Fe/O, отн. ед.	S/O, отн. ед.	$\Delta m_1/m_0^a$, отн. ед.	$\Delta m_2/m_0^b$, отн. ед.	$\Delta m_3/m_0^b$, отн. ед.	n, ед	m, ед	y, ед	Fe/O ^г , отн.ед.	S/O, отн. ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1.	(К; 6,5; 40)	$\alpha\text{-FeOOH}^d$	0,47	0,008	0,0474	0,1011	0,0164	0,25	–	0,020	0,49	0,009
2.	(К; 5,5; 40)	$\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$	0,47	0,010	0,0444	0,1012	0,0204	0,26	–	0,024	0,48	0,010
3.	(К; 6,5; 20)	$\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$	0,46	0,014	0,0738	0,1011	0,0297	0,24	–	0,038	0,47	0,015

Продолжение табл. 3.4.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4.	(К; 13,0; 40)	α - + δ -FeOOH	0,52	0,001	0,0407	0,1011	–	0,21	–	< 0,001	0,50	–
5.	(К; 6,5; 85)	γ -Fe ₂ O ₃ ^е	0,57	0,004	0,021	0,0168	0,0042	0,195	0,156	0,009	0,63	0,003
6.	(К; 10,5; 40)	γ -Fe ₂ O ₃	0,50	0,002	0,0194	0,0155	0,0021	0,179	0,143	0,0044	0,63	0,0015

Условные обозначения и примечания:

- а) $\Delta m_1/m_0$ – относительное изменение массы образцов в температурном интервале 1^{ого} эндоэффекта (20–180 °С);
- б) $\Delta m_2/m_0$ – относительное изменение массы образцов в температурном интервале 2^{ого} эндоэффекта (200–500 °С);
- в) $\Delta m_3/m_0$ – относительное изменение массы образцов в температурном интервале 500–900 °С;
- г) При расчете Fe/O по данным ТГ не учитывался кислород, входящий в адсорбированную образцом воду, поскольку вода данного типа практически полностью десорбировалась в условиях высокого вакуума в методе РСА;
- д) Для образцов, содержащих α -, γ -, δ -FeOOH, эмпирическая формула имеет вид: FeOOH·nH₂O·ySO₃;
- е) Для образцов, содержащих Fe₂O₃, эмпирическая формула имеет вид: Fe₂O₃·(n + m)H₂O·ySO.

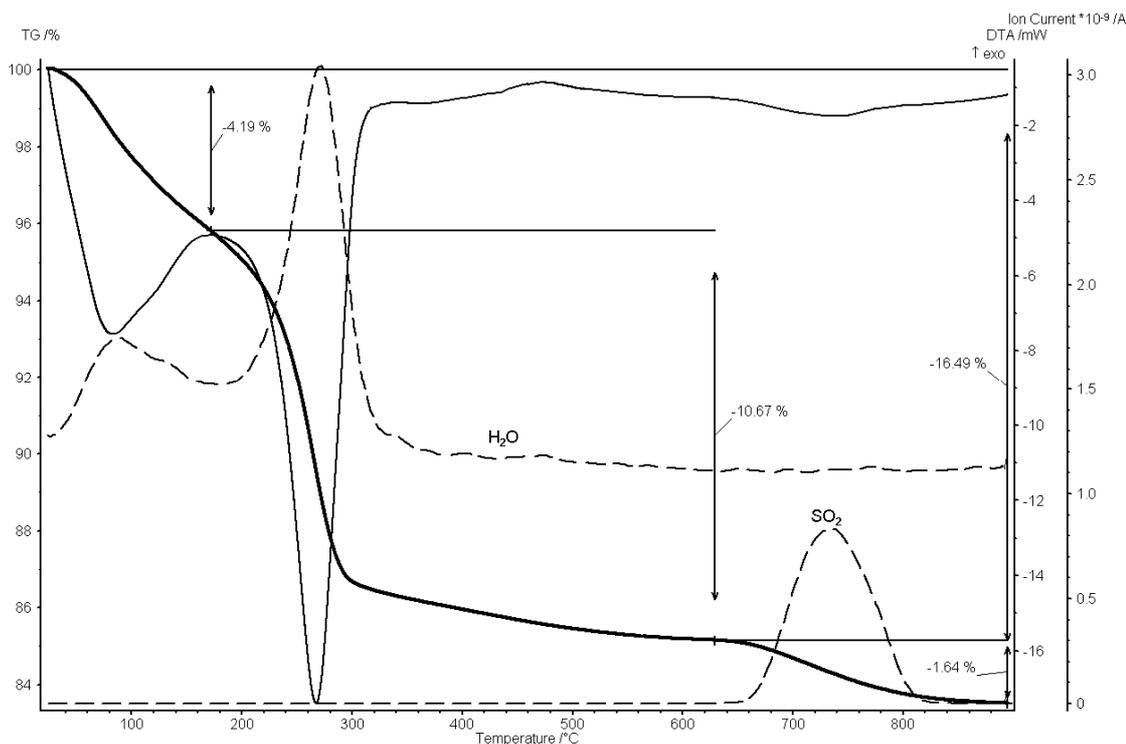


Рис. 3.8. Данные термического (кривые TG – жирная линия, DTA – тонкая линия) и масс-спектрометрического (кривые H₂O, SO₂ – прерывистые линии) анализов образца α -FeOON.

Данные о фазовом и химическом составе образцов подтверждаются данными ИК-спектроскопии. В частности, ИК-спектр однофазного по данным РФА образца α -FeOON (К; 6,5; 40) содержит (рис. 3.9, кривая а): узкие полосы поглощения связей Fe–O с волновыми числами ν 407, 462 и 631 см⁻¹; колебаний OH-групп (797 и 893 1787 см⁻¹); деформационных колебаний H₂O (1645 см⁻¹), а также широкую полосу поглощения с максимумом при 3158 см⁻¹ валентных колебаний связей Н–О [107]. 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 SO₄²⁻-ионов [108].

В ИК-спектре образца (К; 5,5; 40), представляющего собой бинарную смесь α - + γ -FeOON наряду с полосами поглощения, характерными для α -FeOON, присутствует дополнительная полоса поглощения (рис. 3.9, кривая б)

с волновым числом 1022 см^{-1} . Согласно [108] эту полосу поглощения следует отнести к колебаниям ОН-групп в $\gamma\text{-FeOOH}$.

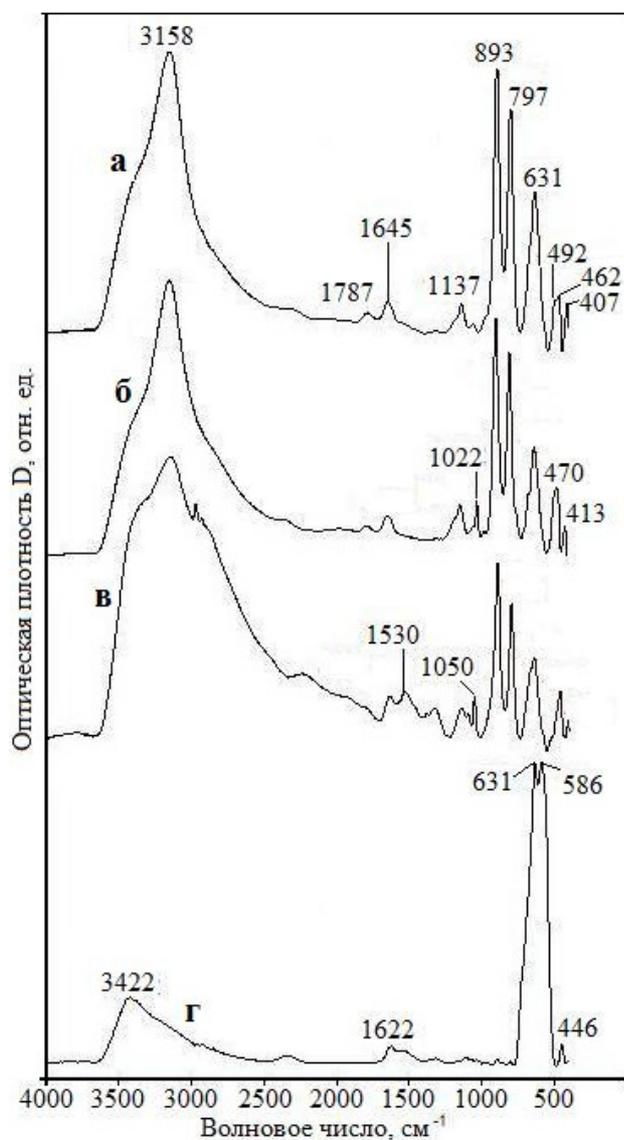


Рис. 3.9. ИК- спектры образцов: а – (К; 6,5; 40) – $\alpha\text{-FeOOH}$; б – (К; 5,5; 40) – $\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$; в – (К; 13,0; 40) – $\alpha\text{-} + \delta\text{-FeOOH}$; г – (К; 10,5; 40) – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.2.2. Фаза $\delta\text{-FeOOH}$

Образец (К; 13,0; 40), представляющий собой по данным РФА смесь оксигидроксидов железа(III) α - и δ - модификаций по результатам рентгеноспектрального анализа характеризуются следующим элементным составом (ат. %):

	K	Fe	O	S
(K; 13,0; 40)	0,04	34,02	65,86	0,08.

По данным ТГ (рис. 3.10) относительное изменение массы данного образца в интервале температур 20 – 900 °С ($\frac{\Delta m_{20-900}}{m_0} \times 100 \%$) составляет 14,13 %.

На кривой ДТА фиксируются три накладывающиеся друг на друга эндоэффекта с максимумами при температурах 100, 150 и 250 °С¹¹, сопровождающиеся уменьшением массы. Кроме того, в интервале температур 300 – 900 °С наблюдается монотонное уменьшение массы образца, составляющее 1,66 % от массы конечного образца. Масс-спектрометрические исследования состава газовой фазы показали (рис. 3.10), что все эндоэффекты, а также монотонное изменение массы образца в интервале 300 – 900 °С обусловлены процессом дегидратации.

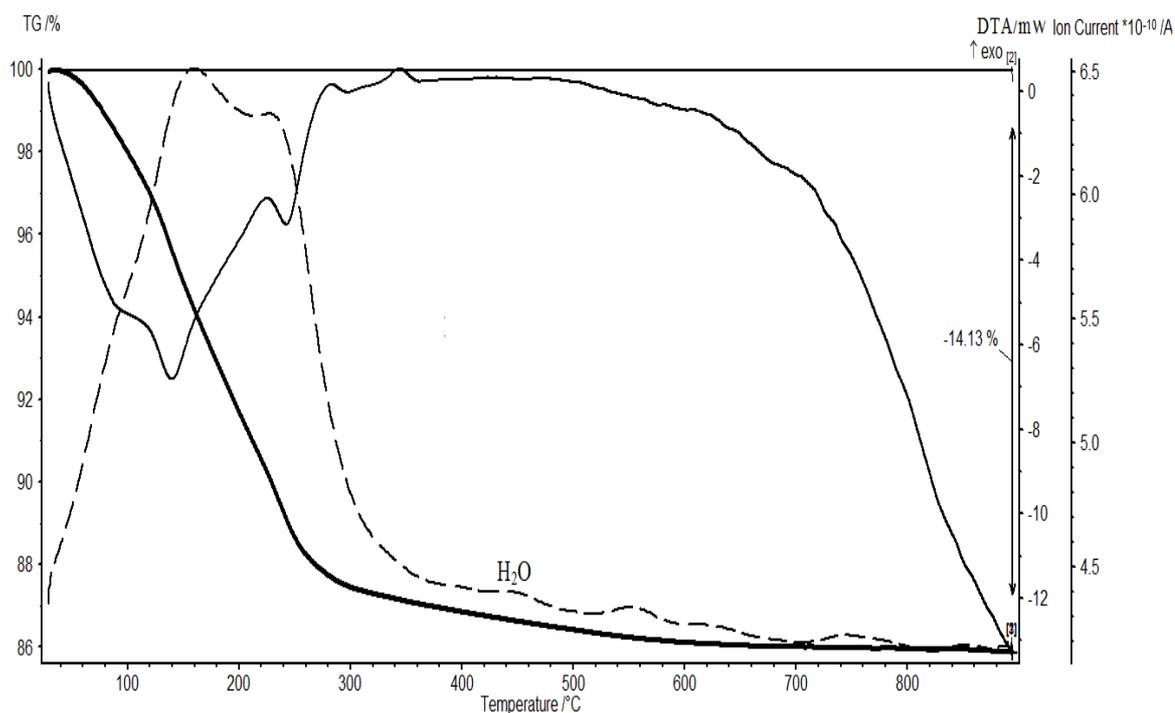


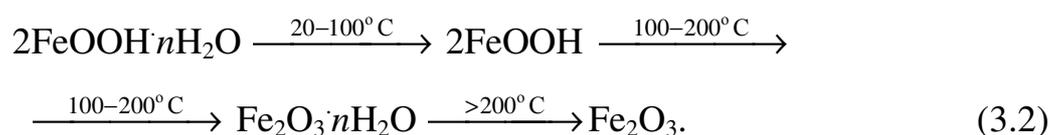
Рис. 3.10. Данные термического и масс-спектрометрического анализов образца (K; 13,0; 40) – α - + δ -FeOОН.

¹¹ Из-за наложения термических эффектов фактическая температура, при которой проявляется максимум первого эндоэффекта меньше 100 °С, а третьего – больше 250 °С.

По данным РФА образец (К; 13,0; 40), подвергнутый прокалке на воздухе при 200 °С, представляет собой смесь фаз α -Fe₂O₃ и α -FeOOH. Следовательно, в температурном интервале второго эндоэффекта фаза δ -FeOOH, присутствующая в данном образце, испытывает превращение в α -Fe₂O₃, а первый и третий эндоэффекты обусловлены соответственно удалением физически адсорбированной и конституционной воды (ОН-группы) из структуры α -FeOOH.

Рентгенографические исследования образцов (К; 13,0 40), подвергнутых изотермической термообработке на воздухе в течение 2 ч в интервале 400 – 900 °С показали, что с ростом температуры происходит монотонное уменьшение полуширины рефлекса (012) α -Fe₂O₃, что свидетельствует об увеличении среднего размера кристаллов этой фазы. Поэтому можно предположить, что изменения массы образца (К; 13,0 40) в интервале температур 300 – 900 °С обусловлено удалением ОН-групп, находящихся на поверхности кристаллов α -Fe₂O₃, которые в данном случае, согласно [109], выполняют функцию «ионов минерализаторов», стабилизирующих поверхностный слой кристаллов.

На основании вышеизложенного термические превращения δ -FeOOH можно представить в виде следующей схемы:



Уточненный состав образца (К; 13,0 40), рассчитанный из данных рентгеноспектрального анализа и термогравиметрических исследований приведен в табл. 3.4.

Отметим, что в ИК-спектре данного образца наряду с полосами поглощения, характерными для α -FeOOH, присутствуют дополнительные полосы поглощения (рис. 3.9, кривая в) с волновыми числами 1050, 1530 см⁻¹, которые согласно [107, 108] следует отнести к колебаниям ОН-групп в оксигидроксиде железа (III) δ - модификации.

3.2.3. Фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Образец (К; 10,5; 40), являющийся по данным РФА однофазным $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (фаза со структурой типа шпинели), согласно результатам рентгеноспектрального анализа характеризуются следующим элементным составом (ат. %):

	К	Fe	О	S
(К; 10,5; 40)	0,11	33,22	66,86	0,13.

ИК-спектры данного образца содержат (рис. 3.9, кривая г) полосы поглощения связей Fe–O с волновыми числами 446, 586 и 631 см^{-1} , характерные для Fe_2O_3 [110], 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 валентных колебаний SO_4^{2-} -ионов.

По данным ТГ (рис. 3.11) относительное изменение (уменьшение) массы образца (К; 10,5; 40) в интервале температур 20–900 °С ($\frac{\Delta m_{20-900}}{m_0} \times 100$ %) составляет 5,13 %. На ДТА-кривых данного образца (рис. 3.11) фиксируются два эндоэффекта с максимумами при температурах 80 и 260 °С, обусловленные процессами удаления физически адсорбированной и конституционной воды, соответственно, 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 %).

Для выяснения природы экзоэффекта, обратимся к анализу состава фазы со структурой типа шпинели. Согласно [19, 57, 105], при окислении водных растворов солей железа (II) могут образовываться только два соединения, имеющие структуру типа шпинели – фазы Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отметим, что при термообработке на воздухе фаза Fe_3O_4 испытывает химическое превращение в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [19, 57, 62], которое сопровождается увеличением массы образца на 3,45 мас. %.

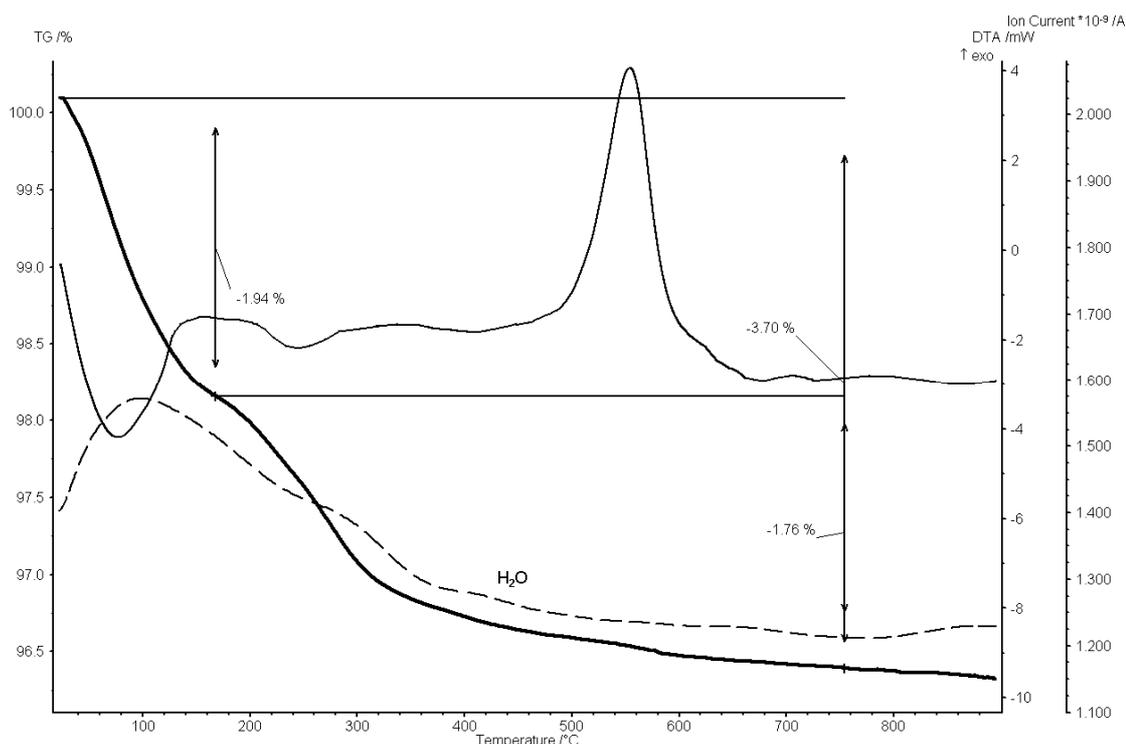
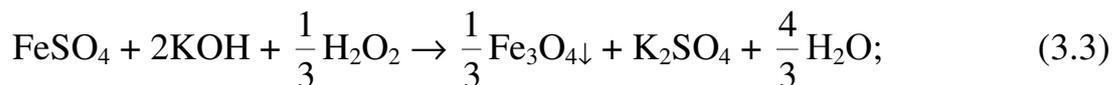


Рис. 3.11. Данные термического и масс-спектрометрического анализов образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

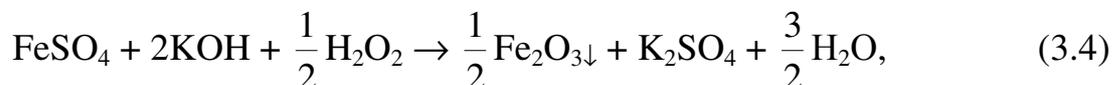
Однако, согласно рис. 3.11, напротив, с ростом температуры наблюдается монотонное уменьшение массы образца, что указывает на формирование при окислении фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для подтверждения этого вывода был определен параметр элементарной ячейки фазы со структурой типа шпинели, который оказался равным $0,835 \pm 0,001$ нм. В пределах ошибки экспериментальных данных эта величина согласуется с таковой, приводимой для кубической модификации фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в электронной базе данных порошковой дифрактометрии ICSD ($a = 0,83515$ нм, card No 36-1346), и меньше, чем параметр элементарной ячейки фазы Fe_3O_4 – $0,83963$ нм (card No 7-322).

Кроме того, вывод о формировании фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подтверждается и данными о расходе реагентов при окислении раствора FeSO_4 . Действительно, суммарные химические реакции, описывающие образование фаз Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеют следующий вид:

фаза Fe_3O_4 :



фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

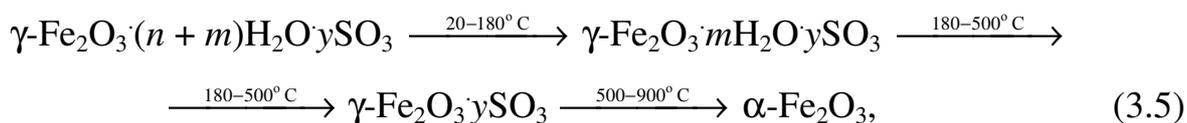


т.е. в случае формирования фазы Fe_3O_4 на один моль FeSO_4 должно было бы израсходовано 0,33 моля пероксида водорода. Согласно экспериментальным данным во всех опытах, проведенных при $\text{pH} \geq 4,0$, в среднем расходовалось $0,51 \pm 0,01$ моль H_2O_2 на один моль FeSO_4 , что соответствует реакции (3.4), которая описывает образование фазы, которая имеет состав Fe_2O_3 .

Вместе с тем, согласно многочисленным экспериментальным данным [19, 57, 62, 105] при окислении растворов кислородом воздуха в аналогичных условиях (температура, величина pH реакционной среды) образуется именно фаза Fe_3O_4 . Противоречие снимается, если учесть, что в растворах, содержащих окисляющие агенты, фаза Fe_3O_4 может испытывать химическое превращение в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [19, 57, 62, 105], которое может реализоваться по механизму топохимических твердофазных реакций [62]. Использование в наших опытах более активного по сравнению с кислородом воздуха окисляющего агента (пероксид водорода) активизировало процесс ХП $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, фаза со структурой типа шпинели идентифицируется как оксид железа (III) γ -модификации. По данным РФА экзоэффект, наблюдающийся на кривых ДТА при 560°C обусловлен фазовым переходом фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Полагая, что изменения массы образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах выше 500°C , как и в случае термообработки фазы $\alpha\text{-FeOOH}$, обусловлены процессом десульфатизации, структурную формулу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно представить в виде $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SO}_3$, а его термические превращения при термообработке в виде следующей схемы:



где n , m и y – содержание в образце адсорбированной, конституционной воды и SO_4^{2-} - ионов, в пересчете на одну молекулу 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 (табл. 3.4). Из табл. 3.4 следует, что метод РСА по сравнению с ТГ дает несколько заниженные результаты по соотношению Fe/O в образцах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.2.4. Состав образцов, содержащих ярозит

Образцы (К; 2,5; 40) и (К; 2,5; 85) по данным рентгеноспектрального анализа характеризуются следующим элементным составом (ат. %) ¹²:

	К	Fe	О	S
(К; 2,5; 40)	2,20	22,63	69,10	6,07;
(К; 2,5; 85)	3,53	15,13	73,37	7,97,
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	5,00	15,00	70,00	10,00.

ИК-спектры данного образца содержат (рис. 3.12) полосы поглощения связей $\text{Fe}-\text{O}$ с волновыми числами 476, 515 и 629 cm^{-1} , валентных колебаний SO_4^{2-} - ионов с волновыми числами 1005, 1087 и 1192 cm^{-1} , деформационных колебаний H_2O (1639 cm^{-1}), а также широкую полосу поглощения с максимумом при 3385 cm^{-1} валентных колебаний связей $\text{H}-\text{O}$.

Отметим, что по своему составу образцы (К; 2,5; 40) и (К; 2,5; 85) существенно отличаются от стехиометрического состава K^+ -формы ярозита. В частности, в образце (К; 2,5; 40), который по данным РФА идентифицирован как

¹² Ниже для сравнения приведен элементный состав стехиометрической K^+ - формы ярозита – $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

язрозит, атомные доли калия и серы соответственно в 2,27 и 1,64 раза меньше, а железа, – напротив, в 1,48 раз больше по сравнению со стехиометрическим составом ярозита¹³. По величине эти различия существенно превышают систематическую ошибку рентгеноспектрального метода анализа. Эмпирический состав образца (К; 2,5; 85) ближе к стехиометрическому составу ярозита: атомные доли элементов калия, серы, железа и кислорода составляют 70,6; 79,7; 100,9 и 104,8 % по сравнению со стехиометрическим составом K^+ -формы ярозита.

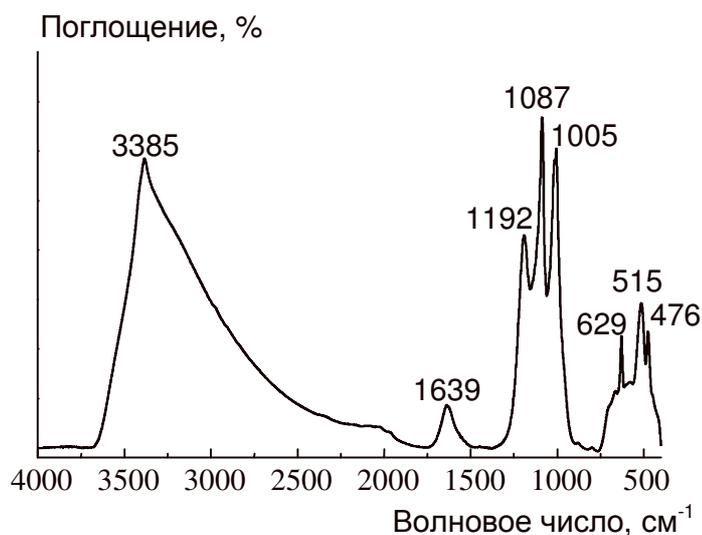


Рис. 3.12. ИК- спектр образца (К; 2,5; 40).

Снижение в образцах атомной доли калия и, напротив, увеличение содержания кислорода может быть обусловлено образованием при синтезе наряду с K^+ -формой ярозита ее H^+ -, или K, H^+ -форм, которые по электронной базе данных порошковой дифрактометрии ICSD имеет аналогичную кристаллическую структуру. Однако, существенное отклонение от стехиометрии образца (К; 2,5; 40) по содержанию серы и железа не может быть объяснено с этих позиций и нуждается в дополнительной аргументации. С этой целью обратимся к анализу экспериментальных данных о превращениях образца (К; 2,5; 40) при термообработке на воздухе.

¹³ Содержание кислорода в образце (2,5; 40) близко к стехиометрическому составу K^+ - формы ярозита.

По данным ТГ (рис. 3.13) относительное изменение массы в интервале температур 20–900 °С ($\frac{\Delta m_{20-900}}{m_0} \times 100 \%$) этого образца составляет 35,53 %. На кривой ДТА фиксируются семь эндотермических эффектов с максимумами при температурах 130, 250, 360, 550, 660, 720 и 820 °С, сопровождающиеся уменьшением массы.

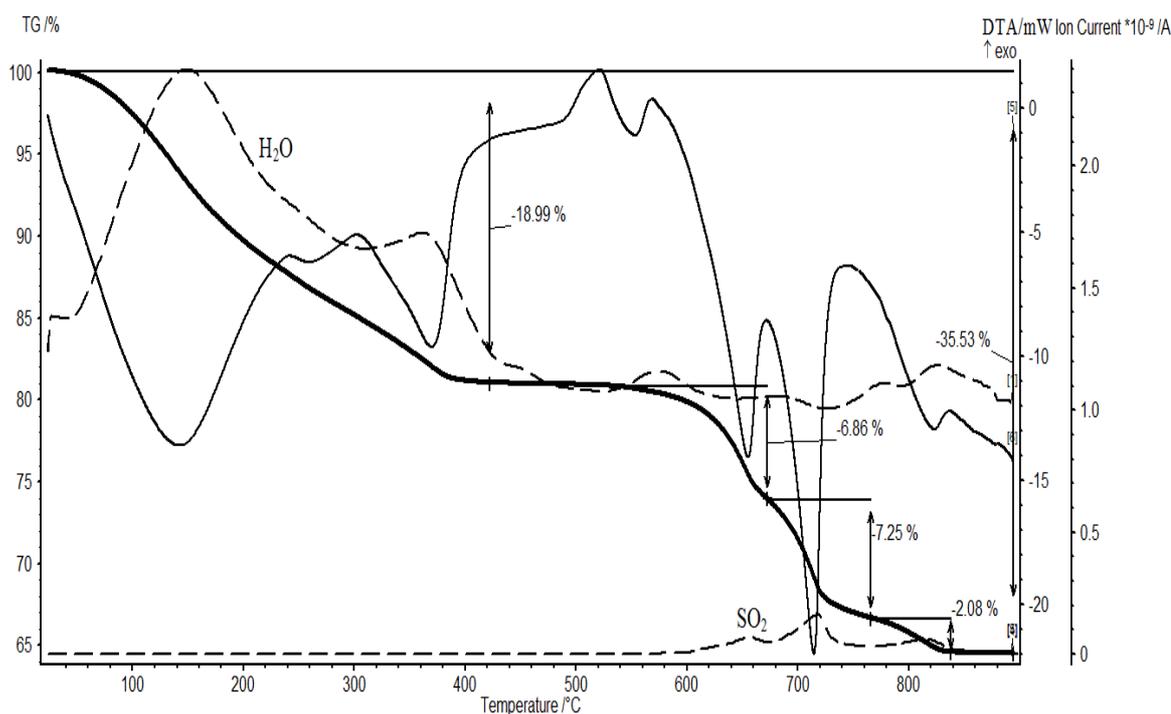


Рис. 3.13. Данные термического и масс-спектрометрического анализов образца (К; 2,5; 40).

Масс-спектрометрические исследования состава газовой фазы показали (рис. 3.13), что первый – четвертый эндоэффекты обусловлены процессом дегидратации, а пятый – седьмой – процессом десульфатизации. Относительные изменения массы образца в температурных интервалах процессов дегидратации и десульфатизации составляют $\frac{\Delta m_{20-520}}{m_0} \times 100 \%$ – 19,53 % и $\frac{\Delta m_{20-520}}{m_0} \times 100 \%$ – 16,00 %, соответственно. Отметим, что по своей величине суммарные потери

массы образцом при дегидратации существенно (в 1,8 раза) превышают таковые для K^+ -формы ярозита стехиометрического состава (10,78 %).

По данным РФА, образцы (К; 2,5; 40) и (К; 2,5; 85), прокаленные на воздухе в течении 2 ч при температуре 570 °С, имеют одинаковый набор широких (полуширина $\Delta 2\theta$ превышает 0,7 град.) дифракционных максимумов, совокупность которых, согласно электронной базе данных порошковой дифрактометрии ICSD, можно отнести к фазе $KFe(SO_4)_2$ (card No 3-617). Наличие высокого

фона на рентгенограммах ($\frac{I_{hkl}}{I_\phi} < 0,5$) указывает на присутствие в образцах на-

ряду с кристаллической также и рентгеноаморфной фазы. Образцы (К; 2,5; 40) и (К; 2,5; 85), подвергнутые аналогичной термообработке при 900 °С, двухфазны. На их рентгенограммах присутствуют узкие (полуширина $\Delta 2\theta$ соответствует аппаратурному уширению рефлексов) интенсивные дифракционные максимумы фазы $\alpha-Fe_2O_3$ и слабые по интенсивности рефлексы феррата калия состава K_2FeO_4 (card No 3-650). Отметим, что относительная интенсивность рефлексов фазы K_2FeO_4 пропорциональна содержанию ионов калия в исходных образцах ярозита. В частности, по данным РСА образец (К; 2,5; 85) по сравнению с (К; 2,5; 40) содержит в 1,6 раза больше ионов калия, а относительная интенсивность рефлексов фазы K_2FeO_4 на рентгенограммах соответствующих образцов, подвергнутых термообработке при 900 °С, возросла в 1,8 раза.

Обратимся к рассмотрению фазового состава образца (К; 2,5; 40). На основании следующих экспериментальных фактов: а) повышенного (по сравнению со стехиометрическим количеством) содержания ионов железа (III) и, напротив, значительно меньшего – сульфат-ионов; б) существенно больших по сравнению с K^+ -формой ярозита изменений массы этого образца при термообработке в температурном интервале протекания процесса дегидратации (20 – 560 °С); в) более высоким по сравнению с образцом (К; 2,5; 85) фоном на рентгенограммах, г) наличия в образце по данным растровой электронной микроскопии слабоконтрастных бесформенных образований, можно заключить, что образец (К; 2,5; 40) на-

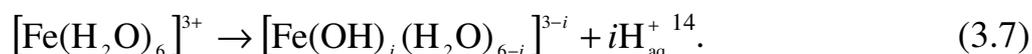
ряду с фазой типа ярозит, содержит в качестве примеси рентгеноаморфную фазу, не содержащую сульфат-ионов, например, гидроксид железа (III).

Причины, приводящие к формированию в процессе синтеза примесных фаз, в том числе, на поверхности растущих кристаллов («двумерная» квазифаза), рассмотрены в [105]. В [111] предложен возможный механизм образования «двумерной» квазифазы в процессе термического гидролиза сернокислых растворов титана (IV) в гидротермальных условиях, согласно которому формирование основной и примесной фаз следует рассматривать как конкурирующие процессы, причем реализация того или иного процесса зависит от соотношения активностей между основными (в нашем случае, кристаллообразующие комплексы железа) и другими компонентами раствора в локальной области вблизи растущего кристалла.

Суммарная химическая реакция, протекающая при формировании ярозита имеет вид:



и сопровождается реакцией гидролиза ионов $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ в растворе:



Отметим, что в опытах, проведенных при $\text{pH} = 2,5$, расход KOH в среднем на 20 % превышал стехиометрический согласно реакции (3.6). Учитывая данные о величине pH полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из растворов [35] и зависимости концентрации различных форм аквагидроксикомплексов железа (III) от pH раствора [36, 41], можно заключить, что при $\text{pH} = 2,5$ ионы железа (III) в растворе в основном находятся в двух состояниях: в виде заряженного аквагидроксикомплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и электронейтрального – $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$. Переход аквагидроксикомплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ в конденсированное состояние в силу электронейтральности кристалла сопровождается одновременным встраиванием в его поверхность и сульфат-ионов, что предопределяет формирование сульфат-оксидных соединений, в частности, ярозитов.

¹⁴ В формуле (3.7) учтено, что ионы железа в растворе находятся в октаэдрической координации в виде аквагидроксикомплексов.

Электронейтральные аквагидроксикомплексы $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ при переходе в конденсированное состояние, вероятно, формируют рентгеноаморфную оксидно-гидроксидную фазу на поверхности кристалла ярозита, либо выделяются в виде отдельных аморфных глобул (Рис. 3.6). Повышение температуры синтеза ведет к симбатному изменению равновесной концентрации и подвижности комплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ в растворе, что проявляется в увеличении размера кристаллов ярозита а также в снижении содержания рентгеноаморфной фазы в образце (К; 2,5; 85).

3.3. Закономерности фазообразования в системах

$\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (M – Li, Na, K)

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что при квазистационарном режиме процесса окисления ($\text{pH} = \text{const}$; $t = \text{const}$) и близких в различных опытах значениях концентрации ионов железа (II) в растворе FeSO_4 и (или) суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и средней скорости окисления $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ химический, фазовый и дисперсный составы продуктов, формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (M – Li, Na, K) зависят от двух основных параметров: величины pH реакционной среды и температуры. Влияние вышеуказанных параметров на процессы фазообразования в исследуемых системах с точки зрения термодинамики [13, 61] обусловлено зависимостью степени гидролиза аквагидроксикомплексов железа (II) и железа (III) от величины pH и температуры [36–38, 40, 41]. Проявлением данной тенденции являются следующие экспериментальные факты:

а) Образование оксидно-сульфатных соединений железа (III) в области значений pH ($1,5 \leq \text{pH} \leq 2,5$), в которой ионы железа (III) в растворе присутствуют в виде заряженного аквагидроксикомплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Детально этот вопрос обсуждался в разделах 3.2.3 и 3.2.4.

б) Формирование в области рН, соответствующей неполному осаждению ионов железа (II) из раствора ($5,0 - 6,0 < \text{pH} < 8,5$), в процессе окисления промежуточного оксидно-сульфатного соединения железа (II) и железа (III), известного в литературе под названием «зеленой ржавчина II» [19, 57, 62, 105]. Отметим, что в этой области рН ионы железа (II) в растворе преимущественно находятся в виде заряженного аквагидроксокомплекса $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ [40].

в) Резкое снижение температуры образования фазы Fe_3O_4 (или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в случае последующего окисления Fe_3O_4) в интервале значений $8,5 \leq \text{pH} \leq 10,5$. Согласно полученным экспериментальным данным при $t = 20^\circ\text{C}$ с ростом величины рН от 5,0 до 8,5 последовательность фазообразования имеет вид (рис. 3.2): $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при дальнейшем увеличении рН реакционной среды вплоть до 13,0 последовательность фазообразования противоположна предыдущей: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \delta\text{-FeOOH}$. Эти зависимости согласуются с экспериментальными данными работ [57, 105]. Таким образом, величина рН ≈ 9 выступает разграничительной точкой вышеуказанных последовательностей фазообразования. По данным работы [40] при указанном значении рН реакционной среды ионы железа (II) в растворе в основном присутствуют в виде электронейтральных аквагидроксокомплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, при окислении которых согласно модели, разработанной в [105], образуется два типа кристаллообразующих комплексов, являющихся «строительным материалом» структурного мотива фазы Fe_3O_4 . Этим в [105] объясняется снижение температуры образования фазы Fe_3O_4 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Наряду с термодинамическими на процесс фазообразования большое влияние оказывают и кинетические факторы. В частности, обнаруженная зависимость фазового и дисперсного состава осадка, формирующегося в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), от параметров процесса окисления, которая в целом согласуется с результатами исследования аналогичных систем [9, 13, 19, 57, 58, 60, 63, 69, 105], свидетельствует о том, что рост кристаллов при окислении водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий гидрокси-

да железа (II), особенно в области низких температур, протекает в условиях высоких пересыщений. Проявлением этой тенденции является уменьшение среднего размера кристаллов (вплоть до образования рентгеноаморфных фаз), возрастание их дефектности, образование фаз с неупорядоченной кристаллической структурой, в частности, фазы δ -FeOОН. С ростом температуры возрастает как диффузионная подвижность кристаллообразующих комплексов, так и вероятность их ориентированного встраивания в поверхностный слой кристалла, что проявляется в увеличении среднего размера кристаллов, образовании зародышей фаз, равновесных для данных термодинамических условий.

В заключении обратимся к рассмотрению вопроса о природе конституционной воды в фазе γ -Fe₂O₃. Известны две модификации оксида железа (III) γ -модификации, имеющие кубическую (card No 36-1346 в электронной базе данных порошковой дифрактометрии ICSD; пространственная группа симметрии P4132; $a = 0,83515$ нм; $z = 10,67$) и тетрагональную (card No 25-1402; пространственная группа симметрии – не установлена; $a = 0,834$ нм, $c = 2,502$ нм; $z = 32$) кристаллические структуры. Детальное исследование дифракционной картины синтезированных образцов γ -Fe₂O₃ показало, что они относятся к кубической сингонии¹⁵ с параметром $a = 0,835$ нм. Согласно [19, 62] кубическая модификация γ -Fe₂O₃ имеет дефектную структуру типа шпинели и регулярные дефекты в катионной подрешетке. Структурная формула имеет вид Fe_{8-2,67}Fe_{13,33}O₃₂, где знак \square означает вакансии в октаэдрических катионных позициях. При топомической реакции окисления молекулы воды раствора могут занять вакантные позиции, образовав с анионами кислорода водородные связи, и тем самым стабилизируя решетку γ -Fe₂O₃. Этим, по-видимому, объясняется более высокие (по сравнению с физически адсорбированной водой) температуры удаления конституционной воды при термообработке γ -Fe₂O₃ на воздухе (200 °C).

¹⁵ Подтверждением этому является: а) линеаризация всех экспериментально определенных межплоскостных расстояний d_{hkl} в рамках квадратичной формулы для кристаллов кубической сингонии; б) отсутствие на рентгенограммах сверхструктурных для кубической сингонии рефлексов, например, с индексами Миллера (103), (009), (428) и др., которые наблюдаются у тетрагональной модификации γ -Fe₂O₃.

Глава 4. ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА(III) ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ В РАСТВОРАХ МОН (М – Na, K)

В литературном обзоре (глава 1) и главе 3 было показано, что оксидные соединения металлов с постоянной и переменной степенью окисления, в том числе оксигидроксиды железа (III), например, γ - и δ - модификаций, формирующиеся в растворах в условиях высоких пересыщений, как правило, являются неравновесными по своему фазовому, химическому или дисперсному составу и обладают избытком поверхностной энергии. В связи с этим, в системах на основе неравновесных FeOOH возможно протекание химических (ХП; в α -Fe₂O₃) и фазовых (ФП; в α -FeOOH) превращений, процессов кристаллизации (в аморфных системах) и коалесценции, приводящих к уменьшению свободной энергии системы и образованию равновесных в данных термодинамических условиях фаз. В этой главе приведены экспериментальные данные исследований ХП и ФП оксигидроксидов железа (III), при гидротермальной обработке в воде и водных растворах МОН (М – Na, K). 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 FeOOH при термообработке в растворах.

4.1. Условия получения и состав образцов FeOOH

Для исследования закономерностей превращений оксигидроксидов железа (III) при гидротермальной обработке в воде и водных растворах МОН были наработаны два образца FeOOH, отличающиеся по своему фазовому составу. Первый образец по данным РФА является двухфазным (смесь фаз α - и γ -FeOOH), а второй – однофазным (δ -FeOOH). Микрофотографии образцов представлены на рис. 4.1. Параметры синтеза, фазовый, дисперсный (данные

рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии) и эмпирический (результаты рентгеноспектрального и термогравиметрического анализов) составы образцов FeOOH приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Условия получения и состав образцов FeOOH

Параметры синтеза, характеристики образцов FeOOH	α - + γ -FeOOH	δ -FeOOH
рН реакционной среды	$7,0 \pm 0,5$	$11,0 \pm 0,5$
Концентрация FeOOH в суспензии, моль/дм ³	0,5	
Окисляющий агент	Раствор H ₂ O ₂	
Щелочной агент	KOH	
Средняя скорость окисления ионов железа(II), ммоль/(дм ³ ·мин)	15 ± 1	
Фазовый состав (массовая доля фазы в образце ¹⁶ , мас. %)	α -FeOOH (78) γ -FeOOH (22)	δ -FeOOH (100)
Средний размер кристаллов FeOOH по данным рентгенографии, нм	7 (α -FeOOH) 4 (γ -FeOOH)	14
Морфология кристаллов FeOOH	Столбчатая (α -FeOOH) Пластинчатая (γ -FeOOH)	Эллипсоидальная
Средний размер кристаллов FeOOH по данным РЭМ, нм	100×7×7 (α -FeOOH) 80×80×7 (γ -FeOOH)	10×7,5×7,5
Эмпирический состав воздушно-сухих образцов FeOOH	FeOOH·0,25H ₂ O·0,024SO ₃	FeOOH·0,23H ₂ O

¹⁶ Массовая доля оксигидроксидов железа (III) α - и γ - модификаций уточнена из данных количественного рентгенофазового анализа образца α - + γ -FeOOH, подвергнутого ГТО в дистиллированной воде при 150 °С.

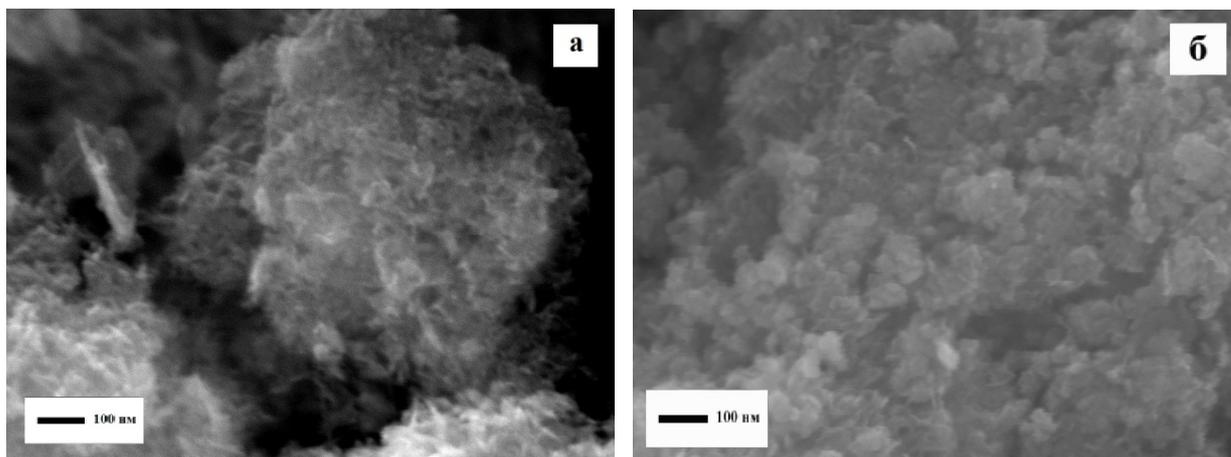


Рис. 4.1. Микрофотографии исходных образцов α - + γ -FeOOH (а) и δ -FeOOH (б).

4.2. Превращения FeOOH при термообработке в воде

В процессе ГТО оба образца FeOOH претерпевают существенные изменения, сопровождающиеся процессами ФП и (или) ХП, а также роста кристаллов¹⁷. При этом тип превращения, габитус и средний размер кристаллов формирующейся равновесной фазы существенно зависят от состава дисперсионной среды и температуры термообработки. В частности, согласно результатам РФА образец α - + γ -FeOOH, подвергнутый ГТО в воде при 150 °С, представляет собой смесь фаз α -FeOOH и α -Fe₂O₃ (рис. 4.2.А, кривая б), средние размеры кристаллов которых, рассчитанные по формуле Селякова–Шерера из полуширины аналитических рефлексов, составляют 10 и 13 нм, соответственно. Следовательно, при данной температуре в процессе гидротермальной обработки протекает ХП γ -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃, а фаза α -FeOOH сохраняет устойчивость. Методом количественного рентгенофазового анализа установлено, что в образце α - + γ -FeOOH, подвергнутом ГТО в воде при 150 °С, массовая доля фазы α -Fe₂O₃ составляет ~ 20 мас. %, что с учетом процесса дегидратации, протекающего при

¹⁷ По данным РСА образцы FeOOH, подвергнутые ГТО, практически не содержат элементов К и S, а по содержанию Fe и O удовлетворительно согласуются со стехиометрическим составом образующихся фаз.

химическом превращении $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, соответствует массовой доли фазы $\alpha\text{-FeOOH}$ в исходном образце $\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$ в количестве 78 мас. %.

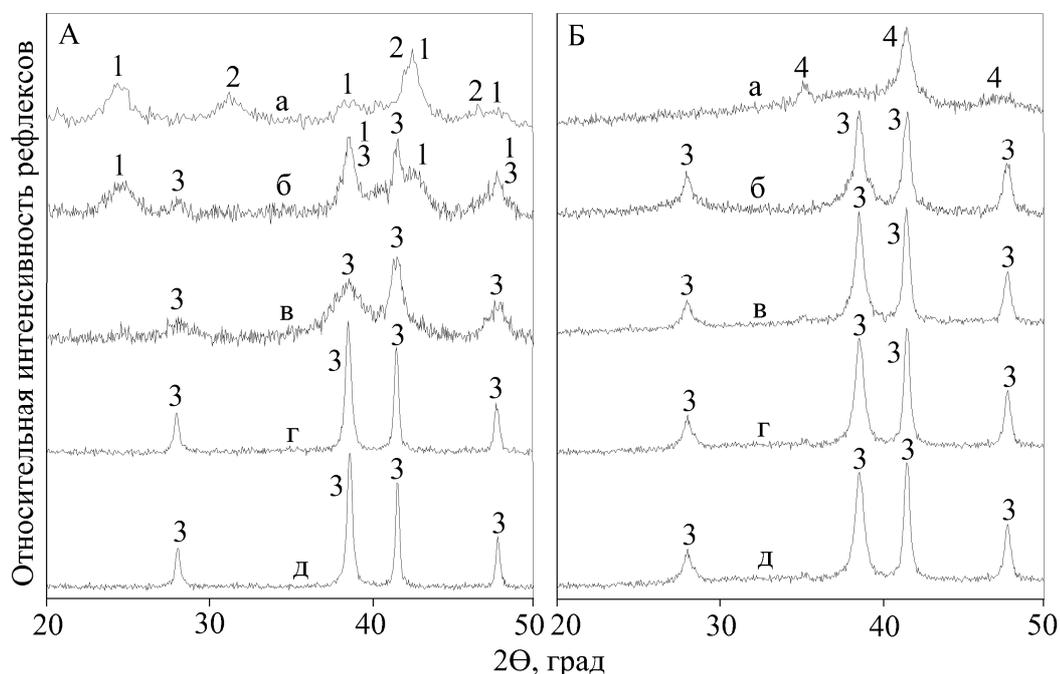


Рис. 4.2. Рентгенограммы исходных образцов FeOOH (а), а также подвергнутых ГТО в воде при 150 (б), 175 (в), 200 (г) и 220 °С (д). Условные обозначения: А – образец $\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$, Б – образец $\delta\text{-FeOOH}$; цифрами отмечены наиболее интенсивные рефлексы фаз, присутствующих в образцах: 1 – $\alpha\text{-FeOOH}$; 2 – $\gamma\text{-FeOOH}$; 3 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 4 – $\delta\text{-FeOOH}$.

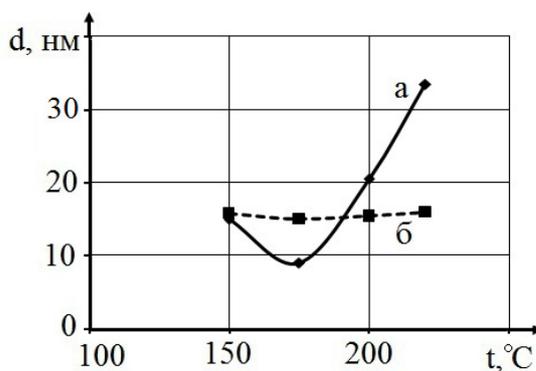


Рис. 4.3. Зависимость среднего размера d кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах FeOOH, подвергнутых гидротермальной термообработке в дистиллированной воде от температуры: а – образец $\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$, б – образец $\delta\text{-FeOOH}$.

При ГТО данного образца FeOОН в воде при температурах $t \geq 175$ °С обе фазы (α - и γ -FeOОН) испытывают ХП в α -Fe₂O₃ (рис. 4.2.А, кривые в, г, д). Следует отметить немонотонную зависимость полуширины одноименных дифракционных максимумов фазы α -Fe₂O₃ от температуры ГТО. В частности, при увеличении температуры от 150 до 175 °С полуширина $\Delta 2\theta$ рефлекса (012) фазы α -Fe₂O₃ сначала возрастает от 1,09 до 1,93°, а при дальнейшем росте температуры монотонно уменьшается вплоть до $\Delta 2\theta = 0,51^\circ$ при температуре ГТО 220 °С.

Зависимость среднего размера d кристаллов α -Fe₂O₃ от температуры ГТО, рассчитанная из данных о полуширине рефлекса (012), представлена на рис. 4.3, кривая а. По данным растровой электронной микроскопии кристаллы α -Fe₂O₃ имеют изометрическую форму с признаками огранки (рис. 4.4, а), причем их средний размер по величине согласуется с определенным рентгенографическим методом.

Отметим, что температура, при которой достигается минимальное значение среднего размера кристаллов α -Fe₂O₃, по величине совпадает с нижней границей макроскопического проявления химического превращения α -FeOОН \rightarrow α -Fe₂O₃. По данным [29], средний размер кристаллов d образующейся равновесной фазы изменяется симбатно с концентрацией C_0 кристаллообразующего вещества в растворе, от величины которого зависит интенсивность массопереноса в нанодисперсной системе между кристаллами неравновесной (FeOОН) и равновесной (α -Fe₂O₃) фаз. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что фаза α -FeOОН по сравнению с γ -FeOОН характеризуется меньшей величиной растворимости в воде, что согласуется с данными работ [58, 90] о термодинамической устойчивости этих фаз.

Фаза δ -FeOОН, подвергнутая ГТО в воде, во всем исследованном температурном интервале от 150 до 220 °С, испытывает ХП в α -Fe₂O₃ (рис. 4.2. Б). Кристаллы α -Fe₂O₃ имеют изометрическую форму (рис. 4.4,б), их средний размер d практически не зависит от температуры гидротермальной термообработки (рис. 4.2, кривая б) и составляет ~ 20 нм. Отметим, что средний размер кри-

сталлов d фазы α - Fe_2O_3 , образовавшейся при гидротермальной обработке при $220\text{ }^\circ\text{C}$ оксигидроксида железа (III) δ - модификации в ~ 10 раза меньше, чем в случае ХП образца α - + γ - FeOOH . Этот вывод подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований (рис. 4.4, а и б).

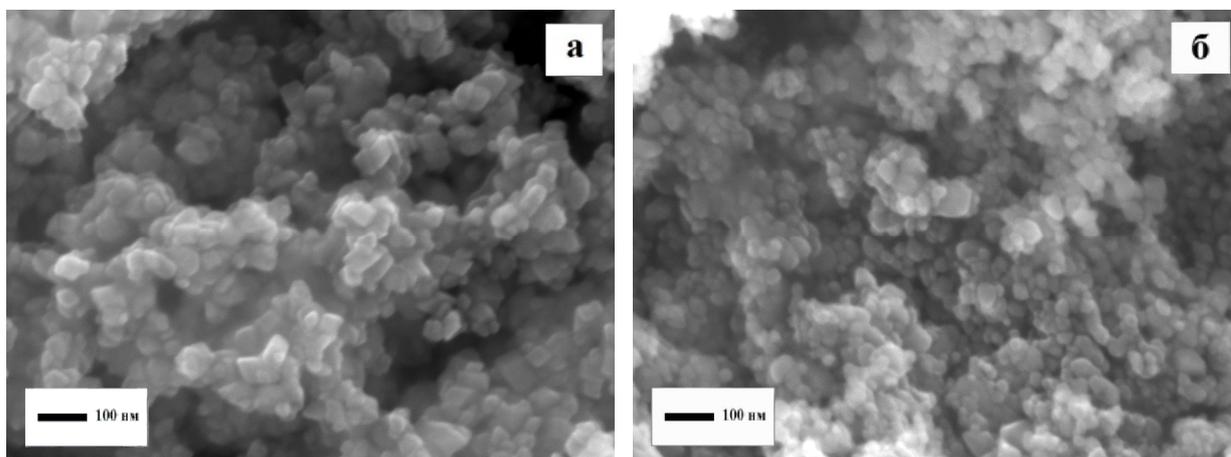


Рис. 4.4. Микрофотографии образцов α - + γ - FeOOH (а) и δ - FeOOH (б), подвергнутых ГТО в дистиллированной воде при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3. Превращения FeOOH при термообработке в водных растворах MOH ($\text{M} - \text{Na, K}$)

Проведенные исследования показали, что общие тенденции протекания ФП и ХП при ГТО оксигидроксида железа (III) в растворах NaOH и KOH одинаковы (незначительные различия отмечены только в количественных характеристиках), поэтому для определенности рассмотрим экспериментальные данные для системы $\text{FeOOH} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$, которая по сравнению с системой $\text{FeOOH} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ практически не описана в литературе.

Превращения образца, содержащего смесь фаз α - + γ - FeOOH . Фазовый и дисперсный составы образцов α - + γ - FeOOH , подвергнутых гидротермальной обработке в растворах KOH , зависят от температуры и концентрации щелочи C_{KOH} в растворе. В частности, рентгенограммы продуктов, полученных в результате ГТО исходного образца при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в растворах

КОН с концентрацией от 1 до 5 моль/дм³, содержат две группы дифракционных максимумов (рис. 4.5, I – 4.5, III – кривые а): интенсивные рефлексы фазы α -FeOОН и значительно более слабые, чем в исходном образце α - + γ -FeOОН, рефлексы фазы γ -FeOОН. Это позволяет сделать вывод о протекании в процессе ГТО фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ -FeOОН. С ростом концентрации щелочи отмечено симбатное изменение среднего размера d кристаллов фазы α -FeOОН. Например, при температуре ГТО, равной 150 °С, величина d возрастает от 13 ($C_{\text{КОН}} = 1$ моль/дм³) до 30 нм при $C_{\text{КОН}} = 5$ моль/дм³. По данным РЭМ кристаллы α -FeOОН характеризуется столбчатым габитусом. Их средние размеры в образце, подвергнутом ГТО при 150 °С в растворе КОН с концентрацией 5 моль/дм³, составляют: ~ 250 нм – в длину и 15 нм – ширину (форм фактор $f \sim 15$), что почти в 5 раз больше, чем у кристаллов α -FeOОН в исходном образце α - + γ -FeOОН.

Экспериментальные данные о существенном увеличении по сравнению с исходным образцом среднего размера кристаллов d фазы α -FeOОН в процессе ГТО образца α - + γ -FeOОН в растворах КОН в зависимости от концентрации щелочи свидетельствуют о том, что наряду с ФП $\gamma \rightarrow \alpha$ -FeOОН, особенно в области высоких концентраций щелочи, протекает процесс коалесценции кристаллов α -FeOОН. Действительно, если предположить, что а) фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ -FeOОН в растворах КОН как и в других растворах [13, 19, 81] реализуется по механизму «растворение – осаждение» (РОМ), причем кристаллообразующее вещество от растворяющихся кристаллов фазы γ -FeOОН через реакционную среду переносится на растущие кристаллы α -FeOОН; б) процесс коалесценции кристаллов фазы α -FeOОН заторможен, то средний размер кристаллов d фазы α -FeOОН будет зависеть от массовой доли β фазы α -FeOОН в исходном образце. Пусть в образце содержится N кристаллов фазы α -FeOОН, а их средний объем – V .

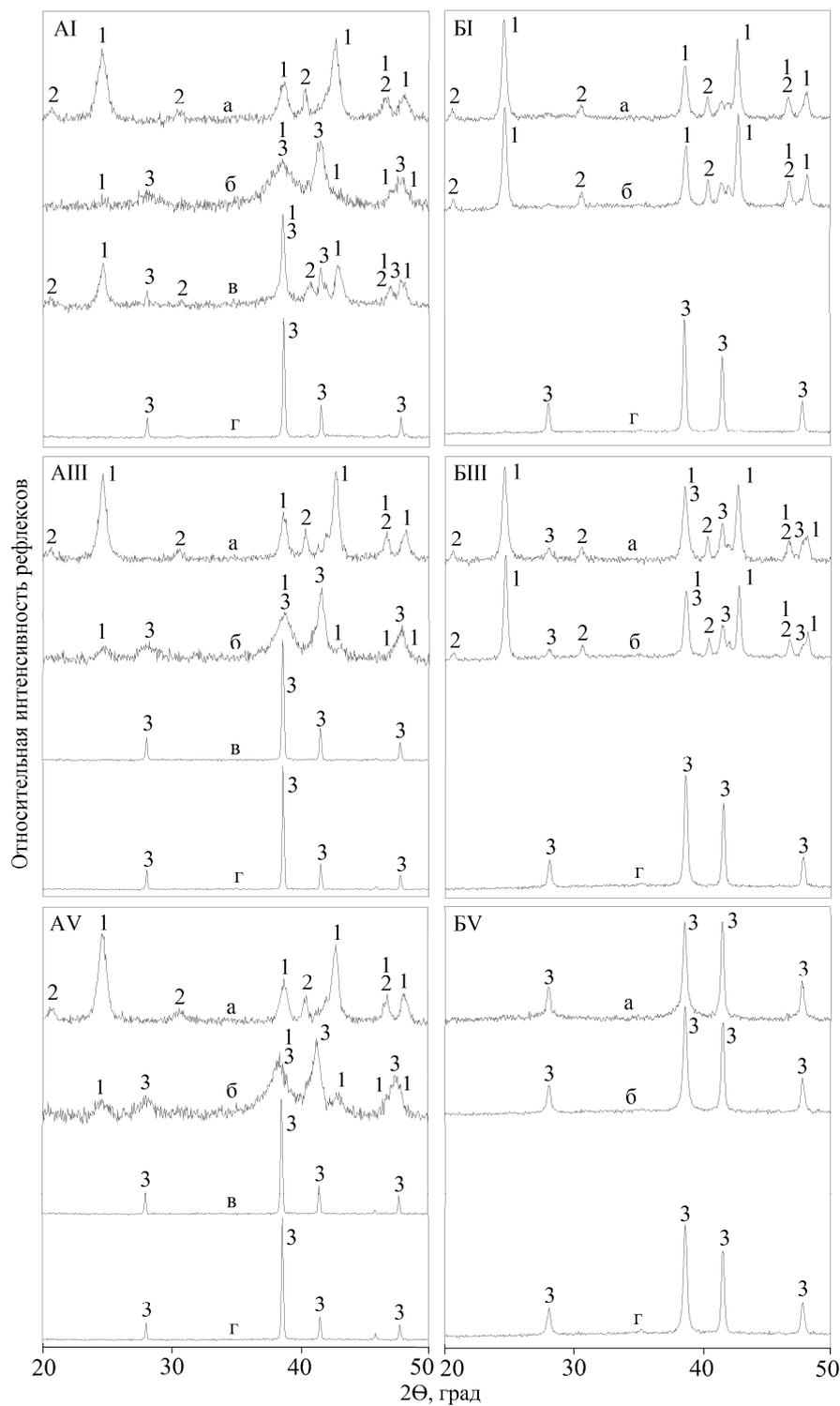


Рис. 4.5. Рентгенограммы образцов FeOOH, подвергнутых ГТО в растворах КОН при 150 (а), 175 (б), 200 (в) и 220 °С (г). Условные обозначения: А – образец α - + γ -FeOOH, Б – образец δ -FeOOH; римские цифры I, III, V – концентрация C_{KOH} в растворе, в моль/дм³, арабскими цифрами отмечены наиболее интенсивные рефлексы фаз, присутствующих в образцах:

1 – α -FeOOH; 2 – γ -FeOOH; 3 – α -Fe₂O₃.

Поскольку в бинарном образце α - + γ -FeOOH массовая доля фазы γ -FeOOH составляет $(1 - \beta)$, то средний объем кристаллов α -FeOOH при условии их среднестатистического роста и встраивания в их кристаллическую структуру всего кристаллообразующего вещества, содержащегося в кристаллах фазы γ -FeOOH, должен увеличиться на $\Delta V = \frac{1-\beta}{\beta}V$. Тогда средний объем кристаллов фазы α -FeOOH к окончанию фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ -FeOOH будет составлять $V_1 = V + \Delta V = \frac{V}{\beta}$. Следовательно, линейные размеры кристаллов α -FeOOH при условии сохранения ими пропорциональных размеров в различных кристаллографических направлениях должен стать равным $d_1 = \frac{d_0}{\sqrt[3]{\beta}}$, где d_0 – средний размер кристаллов α -FeOOH в исходном образце α - + γ -FeOOH. Поскольку величина β для данного образца равна 0,78, то по сравнению с исходным образцом средний размер кристаллов в рамках указанных допущений должен увеличиться в $\frac{1}{\sqrt[3]{0,78}} \approx 1,09$ раз. По данным рентгенографических исследований величина d кристаллов α -FeOOH при ГТО образца α - + γ -FeOOH при 150 °С в растворе КОН с концентрацией 5 моль/дм³ возрастает в ~ 5 раз, что свидетельствует о том, что наряду с фазовым превращением $\gamma \rightarrow \alpha$ -FeOOH протекает и процесс коалесценции кристаллов α -FeOOH, сопровождающийся уменьшением общего числа кристаллов оксигидроксида железа (III) α - модификации.

Фазовый состав образцов α - + γ -FeOOH, подвергнутых ГТО при температуре 175 °С, представлен смесью фаз α -FeOOH и α -Fe₂O₃, причем массовая доля фазы α -Fe₂O₃ в образцах в зависимости от концентрации $C_{\text{КОН}}$ в растворе составляет 50 – 70 мас. %. Существенное уменьшение (в ~2,6 раза) в этих образцах массовой доли фазы α -FeOOH свидетельствует о том, в процессе гидротермальной обработки образца α - + γ -FeOOH при 175 °С наряду с химическим превращением γ -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ протекает и α -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃.

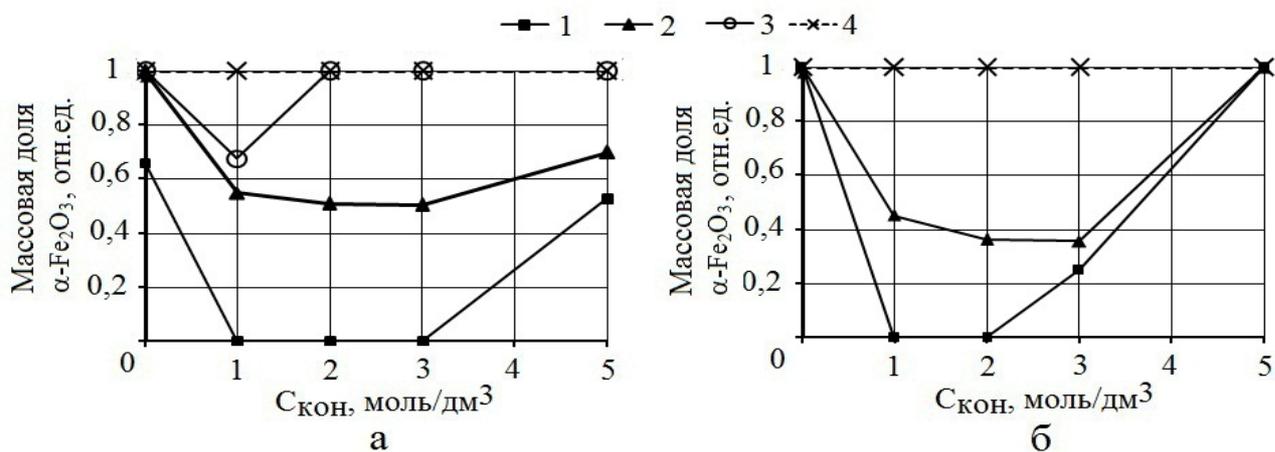


Рис. 4.6. Зависимости массовой доли фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах $\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$ (а) и $\delta\text{-FeOOH}$ (б), подвергнутых гидротермальной термообработке в дистиллированной воде и водных растворах КОН, от концентрации C_{KOH} : кривые 1, 2, 3 и 4 – температуры 150, 175, 200 и 220 °С, соответственно.

При температурах ГТО 200 и 220 °С в зависимости от концентрации щелочи C_{KOH} может образоваться как бинарная смесь фаз $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и однофазный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из зависимостей массовой доли фазы $\alpha\text{-FeOOH}$ в образцах, подвергнутых ГТО, от концентрации C_{KOH} (рис. 4.6, кривые 1 и 2) следует, что при фиксированной температуре массовая доля $\alpha\text{-FeOOH}$ в образцах с ростом концентрации щелочи изменяется не монотонно и имеет ярко выраженный максимум при $C_{\text{KOH}} \approx 1$ моль/дм³. С увеличением температуры проявляются тенденции к уменьшению массовой доли $\alpha\text{-FeOOH}$ в двухфазных образцах и расширению области концентраций щелочи, в которых формируются однофазные образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Активационным характером процесса дегидратации фазы $\alpha\text{-FeOOH}$ объясняется снижение устойчивости этой фазы с ростом температуры. В свою очередь, повышение концентрации КОН в растворе приводит к снижению в нем активности воды, что способствует сдвигу равновесия химического превращения от $\alpha\text{-FeOOH}$ к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с переходом конституционной воды из FeOOH в раствор. Этим процессом можно объяснить нисходящую часть зависимости $C_{\alpha\text{-FeOOH}} = f(C_{\text{KOH}})$ на рис. 4.6 в области концентраций КОН более

1 моль/дм³. Возрастание устойчивости фазы α -FeOOH с ростом концентрации KOH от 0 до 1 моль/дм³, вероятно, связано с образованием в растворе кристаллообразующих комплексов специфического состава, способствующих формированию и росту кристаллов α -FeOOH¹⁸.

Влияние концентрации щелочи в растворе на дисперсный состав и габитус образующихся кристаллов фазы α -Fe₂O₃ рассмотрим на примере химических превращений образца α - + γ -FeOOH при температуре гидротермальной обработки 220 °С. По данным растровой электронной микроскопии образец α -Fe₂O₃, полученный при $C_{\text{KOH}} = 2$ моль/дм³, состоит из кристаллов различного габитуса: октаэдрический, кубический, пластинчатый и др. (рис. 4.7, а), причем размеры отдельных кристаллов α -Fe₂O₃ изменяются в широких пределах от 0,1 до 2 мкм. Образец α - + γ -FeOOH, подвергнутый ГТО в растворе KOH с концентрацией 3 моль/дм³, практически не содержит субмикронной фракции и состоит из кристаллов α -Fe₂O₃ пластинчатой формы размером от 4 до 12 мкм (в плоскости пластины) и форм-фактором $f \approx 10$ с признаками гексагональной огранки (рис. 4.7, б). Дальнейшее увеличение концентрации KOH в растворе не приводит к значительным изменениям дисперсного и морфологического составов образцов α -Fe₂O₃ (рис. 4.7, в).

Превращения δ -FeOOH. Закономерности фазовых и химических превращений фазы δ -FeOOH при ГТО в растворах KOH в целом аналогичны вышеописанным для предыдущего образца. Вместе с тем, следует отметить важные отличительные характеристики ФП и ХП δ -FeOOH, заключающиеся в следующем: а) снижении температуры образования фазы α -Fe₂O₃ при ГТО оксигидроксида железа (III) δ - модификации в растворах KOH до 150 °С и сужение при фиксированной температуре ГТО интервала концентраций KOH, в котором образуется смесь фаз α -FeOOH и α -Fe₂O₃ (рис. 4.6,б); б) уменьшении среднего линейного размера пластинчатых кристаллов фазы α -Fe₂O₃ при одинаковых режимах ГТО (температура, концентрация щелочи) в ~ 50 раз (рис. 4.7,г).

¹⁸ Более подробно этот вопрос рассматривается в разделе 4.4.

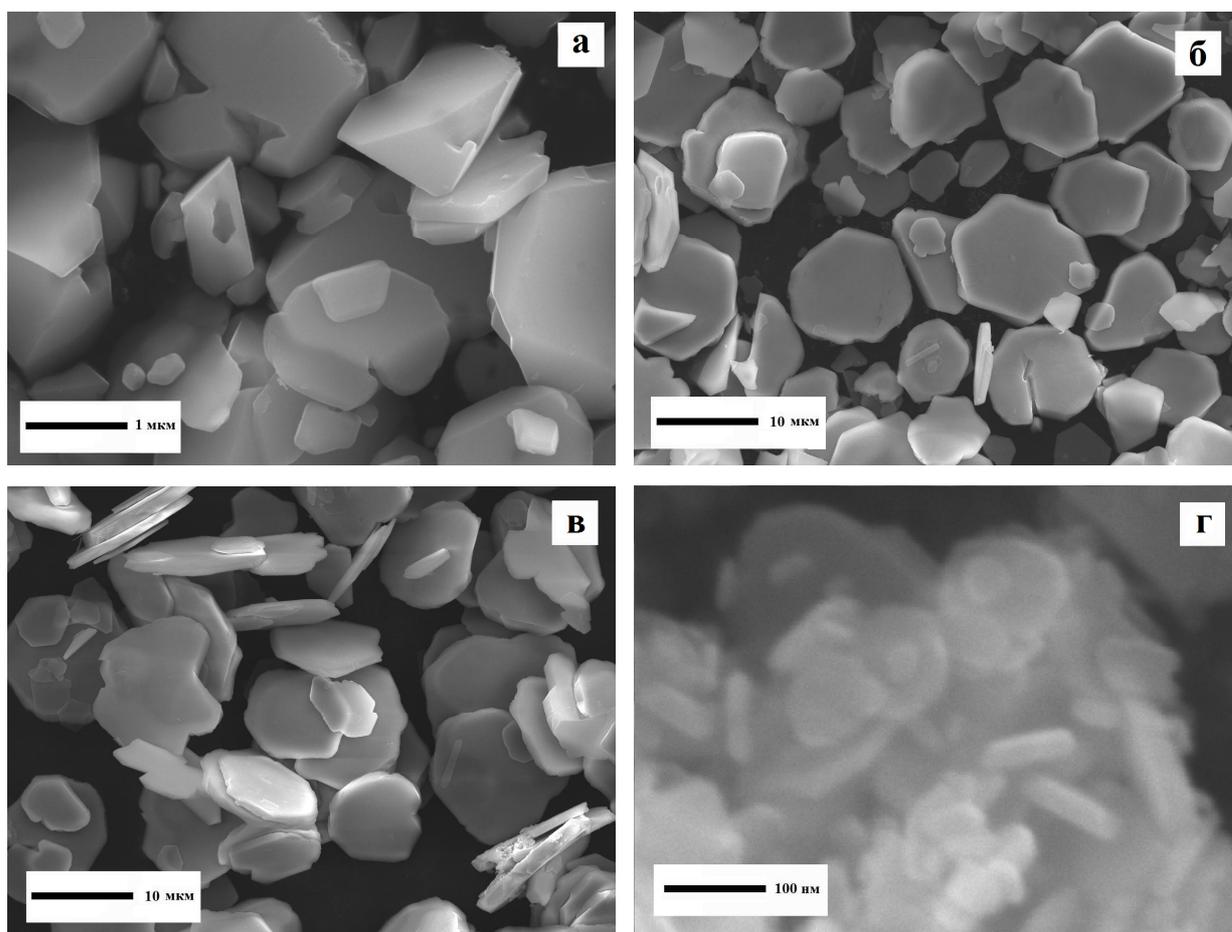


Рис. 4.7. Микрофотографии кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образовавшихся при различных параметрах ГТО образца $\alpha\text{-} + \gamma\text{-FeOOH}$ [а – (220; 2); б – (220; 3); в – (220; 5)] и образца $\delta\text{-FeOOH}$: [г – (220; 3)]. В шифре образцов (а; б) величина a соответствует температуре ГТО в $^{\circ}\text{C}$, а b – концентрации КОН в растворе в моль/дм³.

Вышеуказанные особенности ХП превращений фазы $\delta\text{-FeOOH}$ при гидротермальной обработке в растворах МОН (М – Na, К) в дальнейшем были использованы при разработке оригинального способа синтеза нового, не имеющего аналогов, пигмента – нанодисперсной «железной слюдки» (нанодисперсного оксида железа (III) α -модификации с пластинчатым габитусом кристаллов), и наработки укрупненного лабораторного образца данного пигмента.

4.4. Возможный механизм фазовых и химических превращений неравновесных FeOОН при гидротермальной обработке в растворах МОН (М – Na,К)

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что фазовые и химические превращения FeOОН в дистиллированной воде и водных растворах МОН (М – Na, К) сопровождаются существенным увеличением средних линейных размеров (d) и объема кристаллов $V_{кр}$. В частности, при ГТО ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца FeOОН в растворе МОН с концентрацией 5 моль/дм³ величина $V_{кр}$ фазы α -FeOОН возрастает в ~ 7 раз (от $1 \cdot 10^4$ – исходный образец до $6,9 \cdot 10^4$ нм³), а при ХП α -FeOОН \rightarrow α -Fe₂O₃ в том же растворе МОН при температуре 220 $^{\circ}\text{C}$ – в 50000 раз. Следовательно, превращения FeOОН сопровождаются массообменом кристаллообразующим веществом между отдельными кристаллами, который осуществляется через дисперсионную среду.

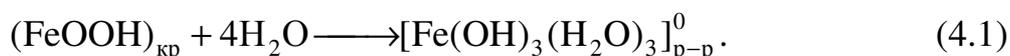
Существенные изменения габитуса и среднего размера кристаллов исходных ($\gamma(\delta)$ -FeOОН) и образующихся при гидротермальной термообработке (α -Fe₂O₃ и α -FeOОН) фаз свидетельствуют о том, что ФП и ХП неравновесных FeOОН в щелочных средах, так же как в слабокислых растворах, реализуются по механизму «растворения – осаждения» (РОМ) [9, 112]. В качестве элементарных РОМ включает следующие процессы: а) растворения кристаллов неравновесной фазы с образованием аквагидроксикомплексов (АГК) M^{z+} – ионов; б) взаимодействия между АГК, в результате которого формируются зародыши новой фазы¹⁹ 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) дегидроксирования. Общепринято [29], что лимитирующей стадией послойного механизма роста кристаллов является образование на атомно-гладкой грани дву-

¹⁹ 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.

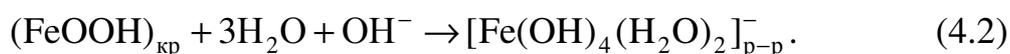
мерных зародышей. Поскольку для труднорастворимых соединений, в том числе для α -FeOOH и α -Fe₂O₃, размер двумерного зародыша сопоставим с размером КОК, присутствующих в растворе [71], то проблема его зарождения сводится к вопросу встраивания КОК в поверхностный слой этих кристаллов.

Очевидно, что интенсивность массообмена в нанодисперсных системах во многом зависит от природы дисперсионной среды. В частности, в средах, взаимодействие которых с оксидами металлов пренебрежимо мало (воздух, инертные газы), концентрация атомов (молекул), достаточная для активации в высокодисперсных системах процессов коалесценции и спекания, достигается при относительно высоких температурах (например, у фазы α -Fe₂O₃, как это следует из данных исследования химических превращений FeOOH при прокалке на воздухе – см. раздел 3.3. диссертации – при $t > 500$ °С, что согласуется с результатами работ [13, 116]). Напротив, в средах, химически активных к высокодисперсным системам, теплота, выделяющаяся при химической реакции, приводит к локальному перегреву поверхности кристалла и способствует разрыву связей ионов металла с решеткой. Следствием этого является снижение температуры макроскопического проявления РОМ [13, 117].

Проанализируем возможные химические реакции между неравновесными фазами FeOOH и исследованными растворами. В дистиллированной воде на поверхности кристаллов FeOOH может иметь место реакция гидратации ионов железа (III), в результате которой они из кристалла переходят в раствор:



В концентрированных растворах МОН, по-видимому, протекает реакция взаимодействия FeOOH со щелочью, приводящая к увеличению концентрации АГК железа (III) в растворе и, как следствие, к ускорению ФП и ХП FeOOH по сравнению с растворами первой группы:



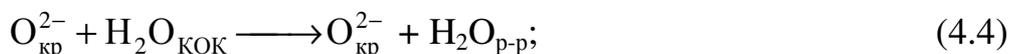
Согласно представлениям, разработанным в [13, 118, 119], рост кристаллов оксидных соединений р- и 3d- металлов в растворах осуществляется путем

встраивания в их поверхностный слой КОК, состав и структура которых определяется состоянием ионов металла в растворе. В условиях пренебрежимо малого взаимодействия поверхности кристаллов с дисперсионной средой, что справедливо для нейтральных растворов, в том числе для дистиллированной воды, с учетом электронейтральности кристаллов, атомно-гладкая грань (001) фазы α -FeOOH состоит из чередующихся рядов из молекул воды (слой I) и гидроксильных групп (слой II), а грани (100) и (010) – из трех и двух смежных рядов гидроксильных групп, соответственно, разделенных одним вакантным рядом (рис. 4.8, а); у фазы α -Fe₂O₃ грань (100) включает чередующиеся ряды из молекул воды (слой I) и анионов кислорода (слой II), а грань (001) – только гидроксильные группы, формирующие на ней гексагональную сетку (рис. 4.8, б). По данным [71] кристаллообразующий комплекс, существующий в указанных растворах, состоит из двух, сочлененных по ребру основания бипирамиды, октаэдров (рис. 4.8, в) и характеризуется составом $[\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ (в дальнейшем КОК-1).

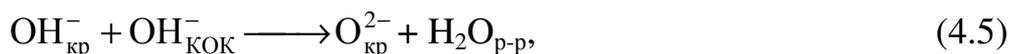
Рассмотрим элементарные химические реакции, протекающие при встраивании КОК-1 в различные грани кристаллов α -FeOOH и α -Fe₂O₃. В слабых, нейтральных и слабощелочных растворах при встраивании КОК-1 в грань {100} фазы α -Fe₂O₃ в точках 1–3 протекают реакции оляции:



в точках 4 и 5 – реакции дегидратации:



а на грани {001} в точках 1 – 3 имеют место реакции оксоляции:



и в точках 4 и 5 – реакции оляции (4.3).

При встраивании КОК-1 в кристаллы фазы α -FeOOH на атомно-гладкой грани {001} в точках 1 – 4 протекает реакция оляции (4.3); на грани {100} в точках 5 и 7 – реакция оксоляции (4.5), а в точке 6 – реакция оляции

(4.3); на грани $\{010\}$ в точках 8, 10 – реакция оксоляции (4.5) и в точке 9 – реакция оляции (4.3).

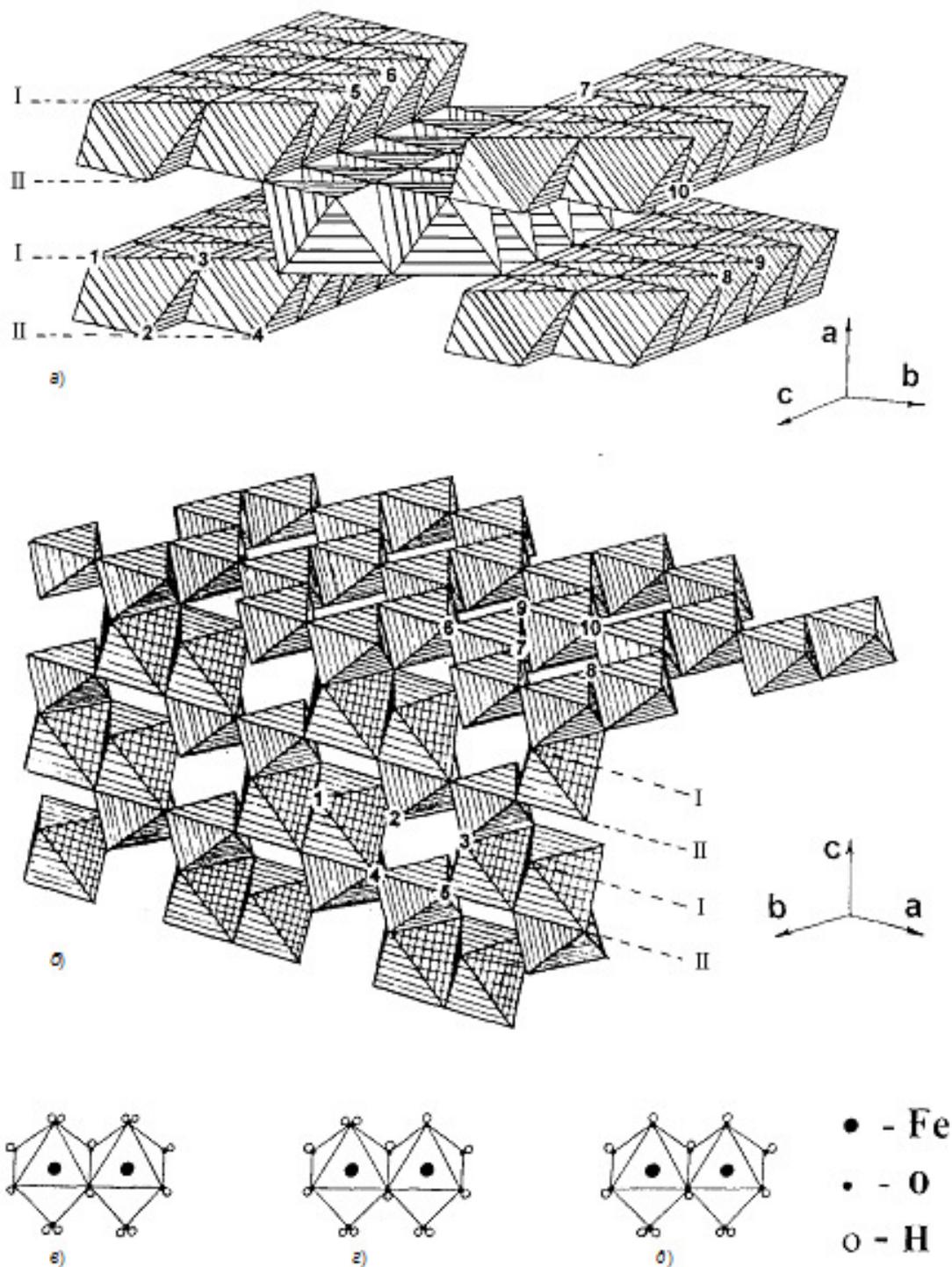


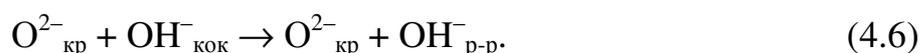
Рис. 4.8. Фрагменты структур фаз α -FeOOH (а) и α -Fe₂O₃ (б) в полиэдрической интерпретации и структура кристаллообразующих комплексов $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (в), $[\text{Fe}_2(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ (г) и $[\text{Fe}_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (д).

При химических превращениях неравновесных оксидгидроксидов железа (III) в нейтральных, слабощелочных и слабокислых водных растворах формируются изометричные по форме кристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о близких значениях как констант скорости роста граней $\{100\}$ и $\{001\}$, так и сопутствующих процессу встраивания КОК химических реакций.

В щелочных растворах, особенно в области высоких температур термобработки, щелочь может вступать в реакцию с лигандами, как расположенными на поверхности кристаллов, так и входящими в состав кристаллообразующих комплексов. Поэтому, во-первых, в низкоконтрированных растворах МОН следует ожидать протекания на гранях (001) у $\alpha\text{-FeOOH}$ и (100) у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ реакции замещения (полного или частичного) молекул воды на гидроксильные группы, а в высококонцентрированных растворах, наряду с этим, – реакции оксоляции между гидроксильными группами МОН и поверхностного слоя граней $\{001\}$, $\{010\}$ и $\{100\}$ у $\alpha\text{-FeOOH}$, а также грани $\{001\}$ у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В результате этих взаимодействий вышеуказанные грани приобретают отрицательный заряд, который компенсируется ионами M^+ , находящимися в адсорбционном слое вблизи кристалла. Изменением структуры поверхностного слоя кристаллов, по-видимому, объясняется возрастание растворимости оксидных соединений железа (III) в щелочных растворах по сравнению с нейтральными и слабокислыми средами, проявляющееся в увеличении равновесной концентрации аквагидрокомплексов железа (III) [113].

Во-вторых, по данным [114], в результате взаимодействия щелочи с электронейтральными АГК $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{aq}}$ в щелочных растворах образуются и отрицательно заряженные АГК $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{aq}}^-$, концентрация которых симбатно изменяется с ростом $C_{\text{МОН}}$. Поэтому можно допустить, что в растворах МОН наряду с КОК-1 состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ могут присутствовать и отрицательно заряженные комплексы $[\text{Fe}_2(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ (КОК', рис. 4.8,г) и $[\text{Fe}_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (КОК'', рис. 4.8,д), причем максимальная концентрация первого из них достигается в низко-, а второго – в высококонцентрированных растворах МОН.

В связи с этим по сравнению с нейтральными в щелочных средах изменяется тип реакций, протекающих при встраивании кристаллообразующих комплексов в поверхностный слой кристаллов. В частности, в низкоконцентрированных растворах МОН при встраивании КОК' в структуру α -FeOOH на грани {001} в точках 1–3 протекает реакция оляции (4.3), а в точке 4 – реакция оксоляции (4.5), а на гранях {100} и {010}, соответственно, в точках 5, 7 и 8, 10 – реакция оксоляции (4.5) и в точках 6 и 9 – реакция дегидроксилирования, в результате которой OH^- - группы КОК' переходят в раствор:



У α -Fe₂O₃ на грани {100} в точках 1–3 имеет место реакция оксоляции (4.5) и в точках 4, 5 – реакция дегидратации (4.4), а на грани {001} в точках 6–8 – реакция оксоляции (4.5) и в точках 9, 10 – реакция оляции (4.3).

В высококонцентрированных растворах МОН при встраивании комплекса КОК'' у α -FeOOH на грани {001} в точке 1 протекает реакция оляции (4.3), в точках 2 и 3 – реакция дегидроксилирования (4.6) и в точке 4 – реакция оксоляции (4.5), а на гранях {100} и {010} во всех точках 5–10 – реакция дегидроксилирования (4.6). Для фазы α -Fe₂O₃ на грани (100) тип протекающих реакций не изменяется, а на грани (001) в точках 6–8 – имеют место реакция дегидроксилирования (4.6) и в точках 9, 10 – реакция дегидратации (4.4).

Таким образом, встраивание кристаллообразующих комплексов в кристаллы α -FeOOH и α -Fe₂O₃ в зависимости от концентрации МОН в растворе может сопровождаться следующими конкурирующими реакциями: дегидратации, оляции, оксоляции и дегидроксилирования. С термодинамической точки зрения наиболее выгодными являются первые две реакции, при которых вместо слабых Ван дер Ваальсовых (Fe(III) – H₂O) устанавливаются прочные оловые или оксосвязи между ионами железа (III) поверхности кристалла и кристаллообразующего комплекса, что приводит к уменьшению свободной энергии F системы «кристалл – КОК». Реакция оксоляции ($\text{OH}^-_{\text{кр}} + \text{OH}^-_{\text{кок}} \rightarrow \text{O}^{2-}_{\text{кр}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{р-р}}$), сопровождающаяся депротонизацией гидроксильной группы с прочной кова-

лентной связью, по сравнению с реакциями оляции и дегидратации характеризуется большей энергией активации и, как следствие, реализуется при более высоких температурах термообработки [115]. Для реакции дегидроксилирования $\Delta F \approx 0$, поскольку для ее активации необходимо затратить энергию на разрыв Fe(III)–OH⁻–связи в кристаллообразующем комплексе, которая по величине сопоставима с энергией оловых и оксосвязей в кристалле, поэтому вероятность протекания этой реакции меньше по сравнению с вышерассмотренными.

Исходя из числа и типа протекающих реакций при встраивании кристаллообразующих комплексов качественно оценим вероятность образования зародышей на разных гранях кристаллов и на основании этого проанализируем экспериментальные данные. В частности, уменьшением количества связей, образующихся при встраивании КОК в грани (100) и (010) (три связи) по сравнению с гранью (001) (четыре связи), в [71] объясняется преимущественный рост кристаллов α -FeOОН в кристаллографическом направлении *c*, а, следовательно, и их столбчатый габитус. Увеличение температуры гидротермальной обработки при $C_{\text{МОН}} = \text{const}$ приводит к активации всех реакций, в том числе, и реакций оксоляции на гранях {100} и {010}, что проявляется как в увеличении средней длины, так и уменьшении форм-фактора кристаллов α -FeOОН. При встраивании комплексов в грани {100} и {001} α -Fe₂O₃ образуется одинаковое число (по пять) связей, следствием чего является изометрическая форма кристаллов α -Fe₂O₃, образующихся при ФП $\gamma(\delta)$ -FeOОН в нейтральных и низкоконтрированных щелочных растворах. В сильнощелочных средах из-за реакций дегидроксилирования вероятность образования зародышей на грани {001} снижается и формируются кристаллы α -Fe₂O₃ пластинчатой формы, в которых по данным рентгенографических исследований [115] плоскость пластины перпендикулярна кристаллографическому направлению *c*.

В рамках модели кристаллообразующих комплексов получают интерпретацию и данные о влиянии параметров гидротермальной обработки на тип превращения FeOОН в щелочных растворах. Поскольку при росте кристаллов

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в среднем образуется в два раза больше оксосвязей, чем в случае фазы $\alpha\text{-FeOOH}$, то при $C_{\text{МОН}} = \text{const}$ химическое превращение $\gamma(\delta)\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по сравнению с ФП $\gamma(\delta)\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ реализуется при более высоких температурах. Для нейтральных, низко ($C_{\text{МОН}} \approx 1$ моль/дм³) – и высококонцентрированных ($C_{\text{МОН}} \geq 3$ моль/дм³) растворов МОН тип и число реакций, протекающих при встраивании КОК-1, КОК' и КОК'' в грани (001) $\alpha\text{-FeOOH}$ и (100) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, изменяются в последовательности: 4 реакции оляции \rightarrow 3 реакции оляции + 1 реакция оксоляции \rightarrow 1 реакция оляции + 1 реакция дегидратации + 2 реакции дегидроксилирования и 3 реакции оляции + 2 реакции дегидратации \rightarrow 3 реакции оксоляции + 2 реакции дегидратации (для низко- и высококонцентрированных растворов МОН), соответственно. Поэтому при $t = \text{const}$ вероятность образования зародышей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\alpha\text{-FeOOH}$ больше в нейтральных и высококонцентрированных щелочных средах и меньше для растворов МОН промежуточных концентраций, что согласуется с экспериментальными данными о фазо- и кристаллообразовании при фазовых и химических превращениях неравновесных FeOOH в водных растворах МОН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

(практическая значимость работы)

Результаты исследований, изложенные в диссертации, были использованы при разработке гидротермального способа синтеза нанодисперсного оксида железа (III) α - модификации с пластинчатой формой кристаллов (нанодисперсной «железной слюдки»), включающего следующие основные стадии (оформлена заявка и получено решение о выдаче патента на изобретение, см. Приложение №1. Решение о выдаче патента на изобретение):

1. Приготовления водных растворов сульфата железа (II), гидроксидов калия или натрия (МОН, М – Na, K), а также пероксида водорода. Все исходные реактивы имели квалификацию «хч». Полученные растворы путем фильтрации очищали от механических примесей.

2. Осаждения щелочным агентом (водный раствор МОН) гидроксида железа (II) и его последующее окисление пероксидом водорода в реакторах с перемешивающим устройством в квазистационарном режиме при температуре 15–40 °С и рН суспензии 10–13 со средней скоростью окисления железа (II) 5–20 ммоль/мин.

3. Отделения путем фильтрации под вакуумом δ -FeOОН от маточного раствора, его последующая отмывка от водорастворимых солей до отсутствия в фильтрате качественной реакции на сульфат-ионы и репульпация в растворах МОН с концентрацией 3–5 моль/дм³.

4. Гидротермальной обработки суспензии δ -FeOОН в автоклавах с перемешивающим устройством (коэффициент заполнения автоклава ~ 0,8) при температуре 180–220 °С, давлении 1,6–3,0 МПа в течении 1–4 час.

5. Отделения суспензии оксида железа (III) α - модификации от щелочи (щелочь в дальнейшем может быть использована на стадии осаждения гидроксида железа (II)), репульпации пигмента в воде, нейтрализации суспензии до рН 6–8 водным раствором серной кислоты, отделения путем фильтрации

под вакуумом полученного пигмента на фильтре и его окончательная отмывка от водорастворимых солей до отсутствия в фильтрате качественной реакции на сульфат-ионы. Конечным продуктом является водная паста оксида железа (III) α -модификации с пластинчатой формой кристаллов с влажностью 35–50 %.

Укрупненный лабораторный образец в количестве 0,65 кг был наработан при следующих режимах (см. Приложение №2. Акт наработки укрупненного лабораторного образца): а) стадия окисления: щелочной агент – NaOH; температура – 25 ± 5 °С; pH суспензии – $11,0 \pm 0,5$ ед.; средняя скорость окисления железа (II) 8 ± 1 ммоль/мин; б) стадия гидротермальной обработки: щелочной агент – NaOH; температура 200 ± 10 °С, давление $1,7 \pm 0,2$ МПа; длительность – 2 час. Всего проведено 26 операций окисления в реакторах объемом 1 дм³ и 6 операций гидротермальной обработки в цилиндрических автоклавах объемом 3 дм³. Полученные 6 паст пигмента были репульпированы в одной емкости в воде и усреднены перемешиванием. Из усредненной суспензии был взят отбор. Отфильтрованный и высушенный пигмент был исследован на фазовый и дисперсный составы, а также его основные пигментные показатели для лакокрасочных материалов по ТУ 6-10-602-86. Пигмент красный железистый (марка К). Результаты проведенных исследований приведены в таб. 5.

Таблица 5.

Основные показатели качества нанодисперсного пигмента на основе оксида железа (III) α - модификации, имеющего пластинчатую форму кристаллов

Показатель	Требования ТУ 6-10-602-86	Нанодисперсный пигмент на основе α - оксида железа(III), имеющий пластинчатую форму кристаллов
Фазовый состав	Не нормируется	Однофазный α -Fe ₂ O ₃
Морфология кристаллов α -Fe ₂ O ₃	Не нормируется	Кристаллы пластинчатой формы
Линейный размер l основной фракции кристаллов α -Fe ₂ O ₃ в плоскости пластины, нм	Не нормируется	100–300 нм
Толщина h основной фракции кристаллов α -Fe ₂ O ₃ , нм	Не нормируется	10–50 нм
Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %, не менее	93,5	95,7
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5	0,01
Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более	0,5	0,14
рН водной вытяжки	5-8	6,5
Маслоёмкость, г/100г пигмента, не более	45	18
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой 0063, %, не более	0,3	0
Укрывистость, г/м ² , не более	7	5

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что фазовый и дисперсный составы осадка при окислении водных растворов сульфата железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) пероксидом водорода, формирующегося 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 MOH ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) 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 α - Fe_2O_3 с пластинчатой формой кристаллов, включающий стадии окисления суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ пероксидом водорода, и последующей гидротермальной обработки δ - FeOOH в растворах MOH , который позволяет варьировать средний размер кристаллов «железной слюдки» в интервале 100-800 нм в плоскости пластин и 20-80 нм – по толщине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Babes, L. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study / L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J.J. Le Jeune, P. Jallet // *J. Colloid Int. Sci.* – 1999. – Vol.212, Is.2. – P. 474-482.
2. Kekalo, K. Magnetic nanocomposites for sorbents and glue layers / K. Kekalo, V. Agabekov, G. Zhavnerko, T. Shutava, V. Kutavichus, V. Kabanov, N. Goroshko // *J. Magn. Mag. Mat.* – 2007. – Vol.311, Is.1. – P. 63-67.
3. Raj, K. Commercial applications of ferrofluids / K. Raj, R. Moskowicz // *J. Magn. Mag. Mat.* – 1990. – Vol.85, Is.1-3. – P. 233-245.
4. 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.
5. Емекеев, А.А. Некоторые аспекты выбора состава железооксидных каталитических систем для дегидрирования углеводородов / А.А. Емекеев, О.И. Ахмеров, Г.И. Федоров, Х.Э. Харлампида // *Вест. Казан. технол. унта.* – 2008. – № 2. – С. 61-63.
6. Carty, P. Flammability studies on plasticised chlorinated poly(vinyl chloride) / P. Carty, S. White // *Polymer Degradation and Stability.* – 1999. – Vol.63, Is.3. – P. 455-463.
7. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 448 с.
8. Nobuoka, S. Пат. № 3987156 США, МКИ С 01 G49/02 / S. Nobuoka // *Изобретения за рубежом.* – 1977. – Вып. 23. № 4.
9. 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.
10. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.

11. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
12. Bharat, V. Handbook of Nanotechnology / V. Bharat – Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2010. – 1961 p.
13. 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.
14. Алымов М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. / М.И. Алымов, В.А. Зеленский – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
15. Вураппа, К. Hydrothermal technology for nanotechnology / К. Вураппа, Т. Адшири // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2007. – Vol. 53, No 2. – P. 117-120
16. 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.
17. Мескин, П.Е. Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния / П.Е. Мескин, А.И. Гаврилов, В.Д. Максимов и др. // ЖНХ. – 2007. – Т. 52, № 11. – С. 1755-1764.
18. 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.
19. 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.
20. Клещев, Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке / Д.Г. Клещев // Неорган. материалы. – 2005. – Т. 41, №. 1. – С. 46-53.

21. Уракаев, Ф.Х. Моделирование механохимических процессов в неорганических системах: автореф. дис. на с. уч. ст. д.х.н.: 02.00.21 / Уракаев Фарит Хисамутдинович. – Новосибирск, 2005. – 336 с.
22. Болдырев, В.В. Механохимия оксидов / В.В. Болдырев // Оксиды. Физико–химические свойства. Сб. трудов V Всероссийской научной конференции. – Екатеринбург, 2000. – С. 94-97.
23. Болдырев, В.В. Исследования по механохимии твердых веществ / В.В. Болдырев // Вестник РФФИ. – Москва – 2004. – № 3. – С. 38-58.
24. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения / П.А. Ребиндер, Е.Д. Щиркин // УФН. – 1972. – Т. 108, № 1. – С. 3-42.
25. Нейгебауер, К.А. Явления структурного разупорядочения в металлических пленках / К.А. Нейгебауер // Физика тонких пленок. – М., 1967. – С. 13-82.
26. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик – М.: Атомиздат, 1977. – 246 с.
27. Hutchinson, T.E. Substrate-condensate chemical interaction and the vapor deposition of epitaxial niobium films / T.E. Hutchinson, K.H. Olsen // J. Appl. Phys. – 1967. – V. 38, N 13. – P. 4933-4937.
28. Wronski, C.R.M. The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R.M. Wronski // British J. Appl. Phys. – 1967. – V. 18, N 11. – P. 1731-1737.
29. 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.
30. Болдырев, В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ / В.В. Болдырев – Томск: изд-во Томск. ун-та, 1963. – 246 с.
31. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский – М.: Химия, 1974. – 224 с.

32. Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей – М.: Мир, 1983. – 360 с.
33. Veale, C.R. Fine powders. Preparation, properties and uses / C.R. Veale – L.: Appl. Publ. Ltd, 1972. – 336 p.
34. Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер – М.: Мир, 1974.–336с.
35. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. / Ю.Ю. Лурье – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
36. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
37. Бурков, К.А. Термодинамические характеристики реакций гидролиза и образования гидроксокомплексов / К.А. Бурков, Е.А. Бусько, Л.С. Лилич // Химия и термодинамика растворов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – Вып. 4. – С. 15-43.
38. Бурков, К.А. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах / К.А. Бурков, Л.С. Лилич // Проблемы современной химии координационных соединений. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. – вып. 2. – С. 134-158.
39. Buekenkamp, J. Ion-exchange Investigation of the Nature of Iron (II) in Sulfuric and Perchloric Acid / J. Buekenkamp, K.D. Herrington // Ibid. – 1960. – Vol. 82, N 12. – P. 3022-3025.
40. Инцкирвели, Л.Н. Изучение гидролиза железа (II) методом ионного обмена / Л.Н. Инцкирвели, И.В. Колосов, Г.М. Варшал // ЖНХ – 1975. – Т. 20, № 9. – С. 2388-2391.
41. Кондратов, П.Н. Спектрофотометрическое исследование состояния ионов железа (III) и хрома (III) в условиях среды близкой к осаждению их гидроокисей / П.Н. Кондратов, Г.С. Кондратова, К.К. Сурков // Тр. Воронежского технологического ин-та – Воронеж: Центрально-черноземное изд-во, 1968. – № 1. – С. 102-107.
42. Набиванец, Б.И. Гидроксокомплексы титана (IV) / Б.И. Набиванец, В.В. Лукачина // Укр. хим. журн. – 1964. – Т. 30, № 11. – С. 1123-1128.

43. Spiro, T.G. The hydrolytic polymerization of iron (III) / T.G. Spiro, S.E. Allerton, J. Renner et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 88, N 12. – P. 2721-2726.
44. Якубов, Х.М. Влияние температуры на гидроксильное комплексообразование трехвалентного железа / Х.М. Якубов, Е.Л. Оффенгенден, В.В. Палчевский // Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. – Душанбе: Изд-во Тадж. Ун-та, 1972. – С. 52-59.
45. Sommer, B.A. Kinetic study of hydroxoiron (III) dimer / B.A. Sommer, D.W. Mergerum // Inorg. Chem. – 1970. – Vol. 9, N 11. – P. 2517-2520.
46. Arnek, R. Thermochemical study of hydrolytic reactions. 7. A recalculation of calorimeter data of iron (III) hydrolysis / R. Arnek, K. Schylter // Acta. Chem. Scand. – 1968. – V. 22, N 4. – P. 1327-1337.
47. Jander, G. Uber amphotere Oxyhydrate, deren wabrige Losungen und kristallisierende Verbindungen. X. Uber die Aggregation Hydrolyserprodukte der wabrigen Eisen (III) – Salzlosungen / G. Jander, A. Winkel // Z. anorg. Allgem. Chem. – 1930. – Bd. 193, N 1–2. – S. 1-28.
48. Звягинцев, О.Е. Четырехядерные оксигидрокомплексные соединения трехвалентного железа / О.Е. Звягинцев, Ю.С. Лопатто // ЖНХ – 1961. – Т.6, № 4. – С. 863-869.
49. Буянов, Р.А. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса / Р.А. Буянов, О.П. Криворучко // Кинетика и катализ. – 1976. – Т.17, №3. – С. 765-775.
50. Федотов, М.А. О некоторых особенностях механизма гидролитической полимеризации ионов Fe^{3+} в водных растворах / М.А. Федотов, О.П. Криворучко, Р.А. Буянов, Б.П. Золотовский // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – № 8. – С. 1705-1710.
51. Буянов, Р.А. Изучение механизма зарождения и роста кристаллов гидроксида и оксида железа в маточных растворах / Р.А. Буянов, О.П. Криворучко, И.А. Рыжак // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, № 2. – С. 470-478.

52. Sheng, Q. Synthesis of bi-porous TiO₂ with crystalline framework using a double surfactant system / Q. Sheng, Ye. Cong, S. Yuan et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 95, N 2. – P. 220-225.
53. Yuan, S. Synthesis of La³⁺ doped mesoporous titania with highly crystallized walls / S. Yuan, Q. Sheng, O. Zhang et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – Vol. 79, N 1. – P. 93-99.
54. Kozlova, E.A. Influence of mesoporous and platinum-modified titanium dioxide preparation methods on photocatalytic activity in liquid and gas phase / E.A. Kozlova, A.V. Vorontsov // *Appl. Catalysis. B*. – 2007. – Vol. 77, N 1. – P. 35-45.
55. Huang, D. Direct synthesis of mesoporous TiO₂ and its catalytic performance in DBT oxidative desulfurization / D. Huang, Y.J. Wang, Y.C. Cui, G.S. Luo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 82, N 1. – P. 93-99.
56. Горощенко, Я.Г. Химия титана / Я.Г. Горощенко – Киев: Наукова думка, 1970. – ч. 1. – 415 с.
57. Kijama, M. Conditions for the formation of Fe₃O₄ by the air oxidation of ferrous salt solutions / M. Kijama // *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 1974. – Vol. 47, N 7. – P. 1646-1650.
58. Гиппергенные окислы железа в геологических процессах / Под редакцией Н.В. Петровской – М.: Наука, 1975. – 206 с.
59. Inouye, K. What is Iron Oxyhydroxide / K. Inouye // *Kagaku to Kogyo*. – 1974. – Vol.27, №8. – P. 571-578.
60. Распопов, Ю.Г. Основные стадии синтеза железоксидных пигментов из растворов Fe (II) / Ю.Г. Распопов, Д.Г. Клещев, А.И. Шейнкман и др. // *ЖПХ* – 1987. – Т.60, №5. – С. 1101-1105.
61. Misawa, T. The mechanism of formation of iron oxides and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature / T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira // *Corrosion Sci.* – 1974. – Vol. 14, N 2. – P. 131-149.

62. Bernal, J.D. The Oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships / J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.I. Mackay // Clay minerals Bull. – 1959. – Vol. 4, №21. – P. 15-30.
63. Kijama, M. Iron compounds formed by the aerial oxidation of ferrous salt solutions / M. Kijama, T. Takada // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1972. – Vol. 45, № 10. – P. 1923-1924.
64. Krause, A. Der Einflub von PO_4^{3-} -Ionen auf die Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit Luftsauerstoff und die Verhinderung der Magnetitbildung sowie die Struktur der Oxydationsprodukte / A. Krause, A. Borkowska // Monatsch. Chemie. – 1963. – Bd. 94, Hf. 2. – S. 460-465.
65. Dasgupta, D.R. β -ferric Oxyhydroxide and green rust / D.R. Dasgupta, A.L. Mackay // J. Phys. Soc. Japan. – 1959. – Vol. 14, №7. – P. 932-935.
66. Mackay, A.L. β -ferric Oxyhydroxide / A.L. Mackay // Mineralogical Magazine. – 1960. – Vol. 32, №250. – P. 545-557.
67. Solcova, A. Priprava α - Fe_2O_3 (hematitu) a α - FeOOH (goetitu) oxidacnim srazenim vodnich rozoku siranu zeleznateno / A. Solcova, J. Subrt, J. Vins et al. // Cemichy prumysl. – 1984. – Roc. 34, N 8. – S. 407-410.
68. Краснобай, Н.Г. Закономерности фазообразования в системе $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ / Н.Г. Краснобай, Ю.Г. Распопов, Д.Г. Клещев и др. / ЖНХ – 1986. – Т.31, №9. – С. 2215-2219.
69. Feitknecht, W. Uber die Oxydation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wabbrigen Losungen / W. Feitknecht // Zs. Elektrochem. – 1959. – Bd. 63, № 1. – S. 34-43.
70. Detournay, J. Etude cinetique de la formation de goethite par aeration de gels d'hydroxydeferreux / J. Detournay, M. Chodsi, R. Derie // Ind. Chim. Belg. – 1974. – Vol. 39, №3. – P. 695-701.
71. 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. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19, №2, – С. 299-301.

72. Распопов, Ю.Г. Кристаллохимический аспект роста кристаллов лепидокрокита и гетита из растворов сернокислой соли железа (II) / Ю.Г. Распопов // Исследования в области технологии двуокиси титана и железосодержащих пигментов. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – С. 87–93.
73. Detournay, J. Etude de l'oxydation par aération de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en milieu chlorure / J. Detournay, R. Derie, M. Chodsi // Z. anorg. allgem. Chem. – 1976. – Bd. 427, H. 3-4. – S. 265-273.
74. Krause, A. Über Silberferrite. X. Mitteilungen γ - FeOOH aus Ferrokarbonat und die Umwandlung des γ - FeOOH in α - FeOOH / A. Krause, K. Floroniowna, E. Przybylski // Z. anorg. allgem. Chem. – 1934. – Bd. 219, H. 1-2. – S. 203-212.
75. Solcova, A. Priprava fazave cistenko lepidokrokita z rostoku siranu zelezteno / A. Solcova, J. Subrt, F. Hanausek et al. // Silikaty. – 1980. – Vol. 24, №2. – S. 133-141.
76. Tamaura, Y. Studies on the oxidation of iron (II) ion during the formation of Fe_3O_4 and α - FeOOH by air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions / Y. Tamaura, P.V. Buduan, T. Katsura // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1981. – N 9. – P. 1807-1811.
77. Чухров, Ф.В. Ферроксигитная модификация δ - FeOOH / Ф.В. Чухров, Б.Б. Звягин, А.И. Горшков и др. // Изв. АН СССР. Сер. Геологическая. – 1976. – №5. – С. 5-24.
78. Нефедчиков, В.М. Железоокисные пигменты / В.М. Нефедчиков, Б.П. Пашев, М.И. Руденко, О.Н. Яковлев – Махачкала: Дагестанское кн. изд-во, 1974. – 98 с.
79. Dasgupta, D.R. Topotactic transformations of iron oxides and oxyhydroxides / D.R. Dasgupta // Indian J. Phys. – 1961. – Vol. 35, №8. – P. 401-419.
80. Кюри, П. Об образовании кристаллов и о капиллярных постоянных их различных граней. Избранные труды. // П. Кюри. – М.: Наука, 1996. – С. 114-117.
81. Бажал, И.Г. Переконденсация в дисперсных системах / И.Г. Бажал, О.Д. Куриленко – Киев: Наукова думка, 1975. – 216 с.

82. Чертов, В.М. Исследование кинетики гидротермального старения гидрогеля кремниевой кислоты. 1. Кинетика старения селикагидрогеля в нейтральной среде / В.М. Чертов, Д.Б. Джамбаева, И.Е. Неймарк // Укр. хим. журн. – 1975. – Т. 31, № 11 – С. 1149-1157.
83. Чертов, В.М. Исследование кинетики гидротермального старения гидрогеля кремниевой кислоты. 2. Изучение кинетики старения селикогидрогеля в щелочной и кислой средах / В.М. Чертов, Д.Б. Джамбаева, И.Е. Неймарк // Укр. хим. журн. – 1975. – Т. 31, №12. – С. 1253-1258.
84. Аристов, Б.Г. Модифицирование высокодисперсного кремнезема – аэросила гидротермальной обработкой / Б.Г. Аристов, В.Л. Давыдов, И.В. Дрогалева и др. // Коллоидный журн. – 1962. – Т. 24, №5. – С. 513-521.
85. Jones, J.D. Free and bound water in elastic and non-elastic gels / J.D. Jones, R.A. Corter // J. Phys. Chem. – 1932. – Vol. 36, N 2 – P. 387-436.
86. Krause, A. Hemmungskorper, welche die Alterung und Wasserabgabe des rontrenographisch amorphen Bisen(III) – hydroxyd-gels verhindern. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde / A. Krause, B. Niklewski // Z. anorg. und allgem. Chem. – 1934. – Bd. 219, N 1-2. – S. 213-224.
87. Collepari, M. Cristallizzazione di goethite ed ematite per invecchiamento del gebo di idrossido ferric / M. Collepari, L. Massida, G. Rossi // Rend. Soc. Mineral. Italiano. – 1973. – Vol. 29, N 1. – P. 251-270.
88. Wolska, E. Zur Kenntnis der kunstlichen Alterung aluminium-haltiger Eisen(III)-hydroxyde / E. Wolska // Monatsh. Chemie. – 1975. – Bd. 106, N 4. – S. 905-913.
89. Langmir, D. Particle size effect on the reaction goethite = hematite + water / D. Langmir // Amer. J. Sci. – 1971. – Vol. 271, N 2. – P. 147-156.
90. Subrt, J. Teplena stabilita γ -oxihydrooxidu zeleziteno (lepidokrokitu) ve vodnych suspenzich / J. Subrt, T. Hanskik, J. Tlaskal et al. // Silikaty. – 1981. – Vol. 24, N 3. – S. 25-262.
91. Hiller, J.E. Phasenumwandlung im Rost / J.E. Hiller // Werkstoffe und Korrosion. – 1966. – Jg. 17, H. 11. – S. 943-951.

92. Hitchmann, H. Reaktionslenkung durch Keime. Beobachtungen bei der Oxydation von Eisen in Eisen(II) Sulfatlosung / H. Hitchmann // *Helv. Chim. Acta.* – 1938. – Bd. 21, N 6. – S. 1609-1621.
93. Van Oosterhout, G.W. The transformation of γ -FeOOH to α -FeOOH / G.W. Van Oosterhout // *Inorg. And Nucl. Chem.* – 1967. – Vol. 29, N 5. – P. 1235-1238.
94. Bechine, K. Transformation of synthetic γ -FeOOH (lepidocrocite) in aqueous solution of ferrous sulfate / K. Bechine, J. Subrt, T. Hanslik et al. // *Z. anorg. und Korrosion.* – 1969. – Jg. 489, N 2. – P. 186-196.
95. Keller, P. Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von γ -FeOOH im Rost / P. Keller // *Werkstoffe und Korrosion.* – 1969. – Jg. 20, N. 2. – S. 102-108.
96. Van Schuylenborgh, J. The electrokinetic behavior of iron and aluminium hydroxides and oxides / J. Van Schuylenborgh, A.M.H. Sanger // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1949. – Vol. 68, N 11. – P. 999-1010.
97. Бубнов, А.А. Превращения мелкокристаллического α -FeOOH в процессе гидротермальной обработки / А.А. Бубнов, Ю.Г. Распопов, Д.Г. Клещев и др. // *ЖНХ* – 1985. – Т.30, №4. – С. 848-851.
98. Вураппа, К. Handbook of Hydrothermal Technology / К. Вураппа, М. Yoshimura – N-Y.: William Andrew Publishing, 2001. – 875 p.
99. Бельская, О.Б. Изучение гидротермального воздействия на состав и структуру гидроксокомплексов Pt (IV) – модельных предшественников активного компонента в катализаторах Pt/Al₂O₃ / О.Б. Бельская, В.А. Дроздов, Т.И. Гуляева и др. // *Кинетика и катализ.* – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 916-920.
100. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А.Золотова – 3-е изд. – М.: Высшая школа, 2004. – Кн. 1. – 359 с., Кн. 2. – 503 с.
101. Кузьмичева, Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении: учебное пособие. Часть I / Г.М. Кузьмичева – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2005. – 84 с.
102. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел/ А.И. Китайгородский – М., Л.: ГИТТЛ, 1952. – 588 с.

103. Балоян, Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Филиал «Угреша», 2007. – 125 с.
104. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии/ Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.
105. 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. Kleschev, R.R. Bagautdinova, V.Yu. Pervushin // *Mat. Chem. Phys.* – 2002. – V. 74, № 1. – P. 336-339.
106. Koga, N. A kinetic study of the thermal decomposition of iron(III) hydroxide oxides. Part 1. α - FeOOH in banded iron formations / N. Koga, Sh. Takamoto, S. Okada, H. Tanaka // *Thermochimica Acta.* – 1995. – Vol. 254, N 1. – P. 193-206.
107. Weckler, B. IR spectroscopic studies on iron oxide hydroxides / B. Weckler, H.D. Lutz // *Eur. J. Solid state Inorg. Chem.* – 1998. – T. 35. – P. 531-544.
108. Жеребцов, Д.А. Особенности превращения гидратированный диоксид титана – анатаз при гидротермальной обработке в водных растворах / Д.А. Жеребцов, С.А. Сюткин, В.Ю. Первушин и др. // *ЖНХ.* – 2010. – Т. 55, № 8. – С. 1271-1276.
109. Белов, Н.В. Кристаллохимия минерализаторов / Н.В. Белов // *ДАН СССР* – 1950. – Т.71, № 1. – С. 61-64.
110. Sidhu, P.S. Transformation of maghemite to hematite / P.S. Sidhu // *Clays and Clay Minerals.* – 1988. – Vol. 36, No. 1. – P. 31-38.
111. Клещева, Р.Р. Влияние параметров синтеза на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{O}_2$ ($3,5 \leq \text{pH} \leq 13,0$) / Р.Р. Клещева, Д.Г. Клещев, А.В. Толчев, М.А. Попов, В.Ю. Первушин // *ЖПХ.* – 2003. – Т. 76, Вып. 9. – С. 1419-1423.

112. Багаутдинова, Р.Р. Факторы, влияющие на кинетику превращения α -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ / Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев, Р.Н. Плетнев и др. // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 584-586.
113. Камнев, А.А. Исследование процесса растворения гетита (α -FeOOH) в щелочных растворах / А.А. Камнев, Б.Б. Ежов, О.Г. Маландин, А.В. Васев // ЖПХ – 1986. – Т. 59, № 8. – С. 1689-1693.
114. Perrin, D.D. The stability of iron complexes / D.D. Perrin // J. Chem. Soc. – 1959. – № 5. – P. 1710-1719.
115. Толчев, А.В. Фазовые и химические превращения γ -FeOOH в растворах NaOH / А.В. Толчев, Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев и др. // Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32, № 11. – С. 1377-1380.
116. Толчев, А.В. Превращения микрокристаллического δ -FeOOH при термообработке на воздухе и в растворах / А.В. Толчев, Д.Г. Клещев, Н.Г. Краснобай и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 964-968.
117. Клещев, Д.Г. О фазовых и химических превращениях в труднорастворимых дисперсных системах / Д.Г. Клещев, Р.Н. Плетнев, Г.П. Швейкин // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 309, № 3. – С. 645-648.
118. Толчев, А.В. Кристаллохимический аспект фазообразования в системе γ -FeOOH – H₂O – NaOH / А.В. Толчев, Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев // ЖПХ – 2001. – Т. 74, № 3. – С. 353-356.
119. Raspopov, Yu.G. On the mechanism of crystal formation in the FeSO₄ – H⁺/OH⁻ – H₂O – O₂ system / Yu.G. Raspopov, D.G. Kleshev, N.G. Krasnobai, et al. // Mat. Chem. Phys. – 1991. – V. 30, № 1. – P. 25-31.

Решение о выдаче патента на изобретение

Форма № 01 ИЗ-2011

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № 01-12/068 от 21.04.2014

Наш № 2013120198/05(029986)

*При переписке просим ссылаться на номер заявки и
сообщить дату получения настоящей корреспонденции
от 23.06.2014*

ООО "НИИ ПИМ"
ул. Каслинская, 3
г. Челябинск
454084

РЕШЕНИЕ

о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2013120198/05(029986)

(22) Дата подачи заявки 30.04.2013

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что
 заявленное изобретение
 заявленная группа изобретений
 относится к объектам патентных прав и соответствует условиям патентоспособности,
 предусмотренным Гражданским кодексом Российской Федерации, в связи с чем
 принято решение о выдаче патента на изобретение.

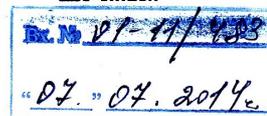
Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 5 л. в 1 экз.

Руководитель



Б.П.Симонов



ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРТИЗЫ

(21) Заявка № 2013120198/05(029986)

(22) Дата подачи заявки 30.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента 30.04.2013

ПРИОРИТЕТ УСТАНОВЛЕН ПО ДАТЕ

(22) подачи заявки 30.04.2013

(72) Автор(ы) Клещёв Д.Г., Конотопчик К.У., Герман В.А., Мирасов В.Ш., Бобков Л.Н., Ленёв Н.С., RU

(73) Патентообладатель(и) Общество с ограниченной ответственностью "Научно исследовательский институт пигментных материалов с опытным производством" (ООО "НИИ ПМ"), RU

(54) Название изобретения ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЙ ПИГМЕНТ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Акт наработки укрупненного лабораторного образца



Общество с ограниченной ответственностью

«НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИГМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОПЫТНЫМ ПРОИЗВОДСТВОМ»
ООО "НИИ ПМ"

Российская Федерация,
454084, г. Челябинск, ул. Каслинская, 3
ИНН 7447041306 КПП 744701001
Р/с 40702810407180002979 в Калининском филиале ОАО «Челиндбанк» в г. Челябинске
К/с 30101810400000000711
БИК 047501711
ОКОНХ 95120 ОКПО 49119586
ОГРН 1027402334728

Тел./факс: (351) 791-69-11
791-69-22
Телефоны:(351) 791-66-74
725-77-72
791-67-75
E-mail: pig-mat@chel.surnet.ru



АКТ

наработки укрупненного лабораторного образца нанодисперсного пигмента на основе α - оксида железа(III) с пластинчатой формой кристаллов

Комиссия в составе главного инженера Синотова Н.С., заведующей лабораторией Герман В.А. и г.н.с. Клещева Д.Г. составила настоящий акт о том, что в лаборатории синтеза неорганических пигментов ООО «НИИ ПМ» в период с 15 июня по 15 июля 2012 года наработан укрупненный лабораторный образец нанодисперсного пигмента на основе α - оксида железа(III) с пластинчатой формой кристаллов в количестве 0,65 кг по оригинальной, разработанной в институте, гидротермальной технологии.

Технология получения данного пигмента включает следующие стадии:

1. Приготовления водных растворов сульфата железа(II) (раствор предварительно восстанавливали железным порошком до отсутствия ионов железа(III)), гидроксидов калия или натрия, а также пероксида водорода. Все исходные реактивы имели квалификацию «хч». Полученные растворы путем фильтрации очищали от механических примесей.

2. Осаждения щелочным агентом гидроксида железа(II) и его последующее окисление пероксидом водорода в реакторах с перемешивающим устройством в квазистационарном режиме при температуре 15–40 °С и pH суспензии 10–13 со средней скоростью окисления железа(II) 5-20 ммоль/мин. В результате окисления формируется практически однофазный оксигидроксид железа(III) δ - модификации.

3. Отделения путем фильтрации под вакуумом δ -FeOОН от маточного раствора, его последующая отмывка от водорастворимых солей до отсутствия в фильтрате качественной реакции на сульфат-ионы и репульпация в растворах MeОН (Me – Na, K) с концентрацией 3–5 моль/дм³.

4. Гидротермальной обработки суспензии δ -FeOОН в автоклавах с перемешивающим устройством (коэффициент заполнения автоклава ~ 0,8) при температуре 180–220 °С, давлении 1,6-3,0 МПа в течении 1–4 час.

5. Отделения суспензии α - оксида железа(III) от щелочи (щелочь в дальнейшем может быть использована на стадии осаждения гидроксида железа(II)), репульпации пигмента в воде, нейтрализации суспензии до pH 6–8 водным раствором серной кислоты, отделения путем фильтрации под вакуумом полученного пигмента на фильтре и его окончательная отмывка от водорастворимых солей до отсутствия в фильтрате качественной реакции на сульфат-ионы. Конечным продуктом является водная паста α - оксида железа(III) с пластинчатой формой кристаллов с влажностью 35–50 %.

Укрупненный лабораторный образец наработан при следующих режимах: а) стадия окисления: щелочной агент – NaOH; температура – 25 ± 5 °С; pH суспензии – $11,0 \pm 0,5$ ед.; средняя скорость окисления железа(II) 8 ± 1 ммоль/мин; б) стадия гидротермальной обработки: щелочной агент – NaOH; температура 200 ± 10 °С, давление $1,7 \pm 0,2$ МПа; длительность – 2 час. Всего проведено 26 операций окисления в реакторах объемом 1 дм³ и 6 операций гидротермальной обработки в цилиндрических автоклавах объемом 3 дм³.

По окончании наработки пигмента, полученные 6 паст пигмента были репульпированы в одной емкости в воде и усреднены перемешиванием.

Из усредненной суспензии был взят отбор. Отфильтрованный и высушенный пигмент был исследован на фазовый (метод рентгенофазового анализа – рентгеновский аппарат ДРОН-3М с приставкой для цифровой регистрации данных; фильтрованное $\text{Co}_{K\alpha}$ излучение; использовали электронную базу данных порошковой дифрактометрии ICDD) и дисперсный (метод растровой электронной микроскопии – растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80) составы, а также его основные пигментные показатели для лакокрасочных материалов по ТУ 6-10-602-86. Пигмент красный железистоокисный (марка К). Результаты проведенных исследований приведены в таблице.

Таблица.

Основные показатели качества нанодисперсного пигмента на основе α -оксида железа(III) с пластинчатой формой кристаллов

Показатель	Требования ТУ 6-10-602-86	Нанодисперсный пигмент на основе α -оксида железа(III) с пластинчатой формой кристаллов
Фазовый состав	Не нормируется	Однофазный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Морфология кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Не нормируется	Кристаллы пластинчатой формы:
Линейный размер l основной фракции кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в плоскости пластины, нм	Не нормируется	100–300 нм
Толщина h основной фракции кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, нм	Не нормируется	10–50 нм
Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не менее	93,5	95,7
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5	0,01
Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более	0,5	0,14
pH водной вытяжки	5-8	6,5
Маслоёмкость, г/100г пигмента, не более	45	18
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой 0063, %, не более	0,3	0
Укрывистость, г/м ² , не более	7	5

Рекомендации: Отправить концентрированную суспензия нанодисперсного пигмента (содержание пигмента в суспензии – ~ 160 г/дм³) в специализированную организацию для испытаний в качестве антикоррозионного пигмента в вододисперсионных антикоррозионных покрытиях.

Главный инженер

(Синотов Н.С.)

Заведующая лабораторией синтеза неорганических пигментов

(Герман В.А.)

Главный научный сотрудник

(Клещев Д.Г.)