УДК 54

Е.Н. Зюзюкина

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ГИДРОКСИДОВ $(Fe,Co)(OH)_2$ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Fe-Co

Высокая потребность создания новых материалов с уникальными свойствами - главный стимул дальнейшего развития науки в области синтеза высокочистых металлических наноразмерных систем (НРС) для электротехники.

Наноразмерные металлические порошки системы железо-кобальт привлекают все большее внимание исследователей из-за их широкого применения в промышленности, науки и технике: а именно микро- и наномагнитопроводов, магнитных сенсоров, сред хранения информации, для использования в медицине, магнетохимического выделения радионуклидов, как электродные материалы химических источников тока и электродов суперконденсаторов, а также материалов с памятью формы.

Научная актуальность данной работы определяется уровнем впервые поставленных задач глубокого исследования химизма получения данных порошков, вплоть до выяснения стадийности процесса.

Ранее в нашей лаборатории с помощью рентгенофазового анализа было установлено, что процесс получения НРС Fe-Co восстановлением водных растворов солей металлов гидразингидратом в щелочной среде представляется схемой (1):

Согласно схеме, синтез НРС Fe-Co протекает в две стадии.

На первой стадии с высокой скоростью образуются промежуточные продукты – смешанные гидроксиды металлов (СГМ) предположительного состава $(Fe,Me)(OH)_2$. За счет диссоциации СГМ, ионы металлов поставляются в раствор, где далее происходит окислительно-восстановительный процесс взаимодействия гидразингидрата с катионами с образованием целевого продукта – взаимные металлические НРС Fe-Co – вторая стадия процесса.

При фильтровании, отмывке и сушке СГМ на воздухе происходит частичное окисление железа (II) с образованием побочных продуктов – оксидно-гидроксидных фаз (ОГФ) переменного состава

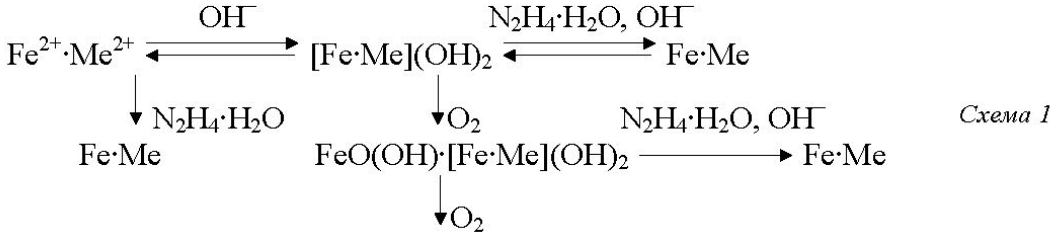

Схема 1

[Fe,Me](OH)$_2$·FeOOH и шпинельных фаз (ШФ). Поэтому для предотвращения трансформации СГМ в ОГФ образцы получали в боксе в инертной атмосфере и защищали глицерином.

В связи с этим, целью выполняемой работы является тщательное исследование процесса формирования и некоторых особенностей промежуточных продуктов при синтезе наноразмерных систем железо-кобальт – смешанных гидроксидов металлов $(Fe,Co)(OH)_2$.

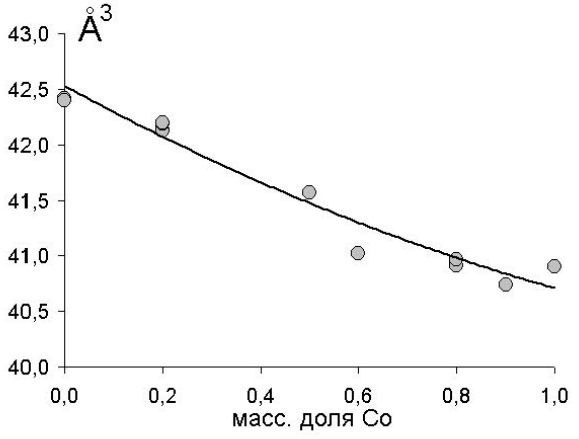

Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки СГМ от состава системы

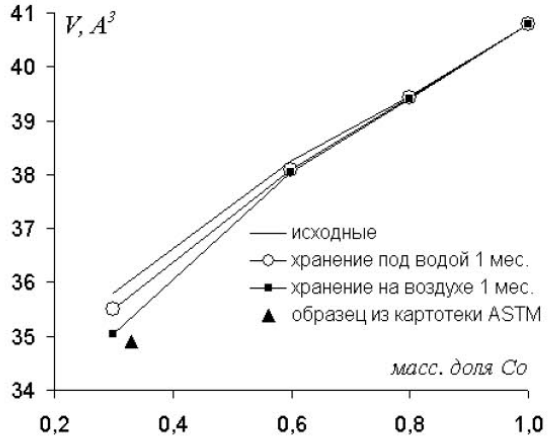

Рис. 2. Изменение объема ячейки ОГФ системы Fe-Co при хранении

Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд следующих задач:

– получение полупродуктов наноразмерных систем Fe-Co совместным осаждением щелочью солей металлов – гидроксидов (СГМ) состава $(Fe,Co)(OH)_2$;

– определение фазового состава гидроксидов во всем концентрационном диапазоне компонентов;

– определение структурных параметров гидроксидов;

– установление границ монофазности гидроксидов;

– исследование СГМ на окисление при хранении;

– изучение побочных окислительных процессов;

– определение параметров ОГФ (продуктов побочных окислительных процессов) и исследование их окислительной способности.

Поэтому проводимый нашим коллективом цикл работ по изучению стадийности синтеза наноразмерных порошков металлов системы Fe-Co является, по сути, первым комплексным исследованием.

Для исследования неокисленных смешанных гидроксидов наноразмерной системы Fe-Co была проведена серия экспериментов. Так как Fe^{2+} неустойчивое, поэтому для предотвращения окисления железа на открытом воздухе синтез проводился в инертной атмосфере в боксе при постоянной температуре, варьируя соотношения концентраций реагентов (от 0 до 100 масс. % по содержанию железа) и время реакции (10 секунд и 10 минут). Образцы в боксе защищались глицерином для предотвращения трансформации СГМ в ОГФ.

Фазовый состав и структурные параметры полученных СГМ определяли методами дифракционной рентгенографии в железном излучении.

Из дифрактограмм видно, что, в соответствии с базой АСТМ, рефлексы смешанных гидроксидов во всем масс. % диапазоне проявляются на углах: 40,6; 47,8 и 66,1 град.

Факт симметричности косвенно свидетельствует о монофазности смешанных гидроксидов во всем рассматриваемом диапазоне. Это наблюдается при 10-секундном и 10-минутном времени протекании реакции.

Были рассчитаны параметры решетки СГМ, на рис. 1 приведена зависимость объема элементарной ячейки СГМ от состава (выполняется правило Вегарда). Некоторый разброс данных обусловлен тем, что полностью избежать окисления СГМ не всегда удается, и кислород проникает через защитную пленку глицерина. В результате окисления двухвалентное железо частично переходит в трехвалентное состояние с меньшим размером, что приводит к уменьшению параметров решетки.

Исследования СГ на окисление при хранении показали следующее: на рентгенограммах видно, что сразу после синтеза образуются смешанные гидроксиды и в незначительном количестве присутствует шпинельная фаза. Интенсивность линии ШФ увеличивается с увеличением содержания железа в системе Fe-Co. Затем через несколько часов рефлексы гидроксидов и ШФ сохраняются и дополнительно фиксируются рефлексы ОГФ. Спустя несколько дней рефлексы гидроксидов не наблюдаются, а регестрируются только рефлексы ОГФ и ШФ.

Величина параметров смешанных гидроксидов при хранении уменьшается, что собственно и ожидалось, т.к. происходит постепенный процесс окисления железа в ОГФ ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), несмотря на защиту от атмосферы глицерином, следовательно, рефлексы гидроксидов смещаются в сторону больших углов.

Следующая серия экспериментов была посвящена определению параметров ОГФ (продуктов побочных окислительных процессов) и исследованию их окислительной способности. ОГФ синтезировались на воздухе.

Рентгенограммы синтезированных ОГФ отличаются от рентгенограмм соответствующих СГ с бруситовой структурой только тем, что дифракционные линии смещены в большие углы. Соответственно параметры решетки ОГФ монотонно уменьшаются с увеличением содержания железа от значений, соответствующих параметрам решетки гидроксида кобальта (рис.2).

При получении и выделении ОГФ обычным порядком, по-видимому, окисляется не сразу все железо.

Как показывают эксперименты, при хранении продолжается некоторое уменьшение параметров решетки, особенно заметное в образцах с большим количеством железа, причем при хранении под водой этот процесс происходит медленнее. Следует, что выдерживание образцов под водой в течение месяца иведет к окислению ОГФ в меньшей степени, чем при хранении на воздухе.

□ Автор статьи:

Зюзюкина
Елена Николаевна,
аспирант Института углехимии и химического материаловедения
СО РАН,
e-mail: e.zyuzyukina@yandex.ru