

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{FeSO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ **В.Ш. Мирасов¹, И.В. Кривцов², Д.А. Жеребцов³, Д.Г. Клещев⁴, Ю.И. Рябков⁵**

Изучены закономерности фазообразования при окислении водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при квазипостоянных значениях температуры и pH. Полученные нанодисперсные материалы исследованы методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, термогравиметрии и масс-спектрометрии. Выявлены зависимости фазового и дисперсного составов образующихся продуктов от параметров синтеза.

Ключевые слова: фазообразование, нанодисперсные, оксигидроксиды железа(III).

Введение

При окислении растворов солей железа(II) и (или) суспензий гидроксида железа(II) формируются труднорастворимые нанодисперсные соединения железа(III), обладающие уникальными ионообменными, сорбционными, магнитными, каталитическими и др. свойствами [1–3]. Известно [4–7], что фазовый и дисперсный состав образующихся соединений железа(III) зависит от многочисленных параметров синтеза: температуры и pH реакционной среды, концентрации ионов железа(II) в растворе или $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в суспензии, природы аниона соли и катиона щелочного агента, скорости подачи окислителя и его активности и т.д.

Целью работы являлось уточнение закономерностей фазообразования при окислении водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при квазипостоянных значениях температуры, суммарной концентрации железа(II) в растворе (суспензии), pH реакционной среды и скорости окисления с использованием в качестве щелочного и окисляющего агентов водных растворов KOH и H_2O_2 соответственно (в дальнейшем, система $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При синтезе использовали следующие реагенты квалификации «хч» в виде растворов в дистиллированной воде: 1,1 М раствор FeSO_4 , предварительно восстановленный железным порошком; растворы 3,8 М KOH и 0,9 М H_2O_2 . Окисление проводили в реакторе объемом 0,5 дм³, снабженном перемешивающим устройством, системами электронагрева и термостатирования, дозирование в непрерывном режиме растворов KOH и H_2O_2 и измерения pH среды.

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 pH, при которых проводились эксперименты. Опыты проводили в следующей последовательности. В реактор заливали расчетное количество раствора FeSO_4 , нагревали до заданной температуры t (20, 40, 60, или 85 °С) и подачей раствора KOH достигали необходимого значения pH реакционной среды (4,0; 5,5; 6,5; 8,5; 10,5 или 13,0). После этого в реактор начинали с постоянной скоростью дозировать раствор H_2O_2 , а в интервале значений $4,0 \leq \text{pH} < 9,0$ для поддержания квазипостоянного значения pH ($\pm 0,25$ ед.) и раствор KOH. По окончании процесса окисления осадок отделяли на воронке Бюхнера от маточного раствора, отмывали водой до отсутствия в фильтрате сульфат-ионов, высушивали до постоянной массы при ~ 50 °С и измельчали.

Все полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА; рентгеновский аппарат ДРОН-3М; фильтрованное $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение; использовали электронную базу данных порошковой дифрактометрии ICSD). Средний размер кристаллов осадка d рассчитывали по фор-

¹ Мирасов Вадим Шафикович – аспирант, кафедра общей и экспериментальной физики, Южно-Уральский государственный университет. E-mail: mirasov@gmail.com

² Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. E-mail: zapasoul@gmail.com

³ Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

⁴ Клещев Дмитрий Георгиевич – доктор химических наук, профессор, кафедра общей и экспериментальной физики, Южно-Уральский государственный университет. E-mail: dgk@susu.ac.ru

⁵ Рябков Юрий Иванович – доктор химических наук, профессор, Институт химии Коми Научного центра УрО РАН.

E-mail: ryab2007@rambler.ru

Краткие сообщения

муле Селякова–Шерера по величине физического уширения рефлексов. Образцы, полученные при фиксированных значениях температуры $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ($4,0 \leq \text{pH} \leq 13,0$) и $\text{pH} = 6,5$ ($20\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 85\text{ }^\circ\text{C}$), исследовали также на элементный (метод рентгенофлуоресцентного спектрального анализа – РСА) и дисперсный (метод растровой электронной микроскопии – РЭМ) составы на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80, а также методами термогравиметрии и масс-спектрологии (синхронный анализатор Netzsch STA 449C Jupiter, совмещённый с масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aeolos) и ИК-спектрологии (Фурье ИК-спектрометр Bruker Tensor-27).

По данным РФА в исследуемой системе в зависимости от температуры и pH могут образовываться следующие нанодисперсные фазы: $\alpha\text{-FeOOH}$ – формируется во всем исследованном интервале pH; $\gamma\text{-FeOOH}$ – при $5,5 \leq \text{pH} < 9,0$; $\delta\text{-FeOOH}$ – при $\text{pH} \geq 10,5$; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – в интервале pH 5,5 – 13,0. При этом с ростом температуры для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ наблюдается расширение, а для γ - и $\delta\text{-FeOOH}$, напротив, – сужение областей pH, при которых образуются эти фазы. С ростом температуры отмечено уменьшение полуширины $\Delta 2\theta$ рефлексов соответствующих фаз, свидетельствующее об увеличении среднего размера d их кристаллов.

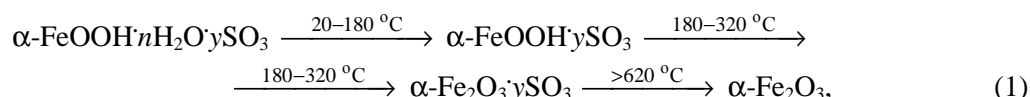
Из результатов РЭМ-исследований следует, что для каждой из синтезированных фаз присуща определенная морфология кристаллов, средний размер которых зависит от параметров процесса окисления. В частности, фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-FeOOH}$ имеют изометричную (близкую к сферической) форму кристаллов. Для кристаллов α - и $\gamma\text{-FeOOH}$ характерны соответственно игольчатая и пластинчатая ростовые формы. Отметим, что средний размер кристаллов, определенный из данных РЭМ, удовлетворительно согласуется с рентгенографическими данными.

Из данных РСА следует, что все синтезированные образцы в основном состоят из железа и кислорода, но в значительно меньших количествах включают также атомы калия и серы. Примененный метод РСА позволяет определить элементы с атомным номером $z \geq 5$. Поэтому следует допустить наличие в исследованных образцах наряду с вышеуказанными элементами также и водорода.

Данные о фазовом и химическом составе образцов подтверждаются данными ИК-спектрологических и термогравиметрических исследований. В частности, ИК-спектр однофазного образца $\alpha\text{-FeOOH}$ содержит: узкие полосы поглощения связей Fe–O с волновыми числами ν 407, 462 и 631 см^{-1} ; колебаний OH-групп (797 и 893 см^{-1}); деформационных колебаний H_2O (1645 см^{-1}), а также широкую полосу поглощения с максимумом при 3158 валентных колебаний связей H–O. Кроме того, в спектре этого образца присутствуют более слабые полосы поглощения с волновыми числами 1053 , 1137 и 1160 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям SO_4^{2-} -ионов [8]. В ИК-спектрах образцов, представляющих собой бинарные смеси α - + $\gamma\text{-FeOOH}$ и α - + $\delta\text{-FeOOH}$ наряду с полосами поглощения, характерными для $\alpha\text{-FeOOH}$, присутствуют дополнительные полосы поглощения с волновыми числами 1022 см^{-1} и 1050 , 1530 см^{-1} , которые следует отнести к колебаниям OH- групп в γ - и $\delta\text{-FeOOH}$, соответственно. ИК-спектры однофазных образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ содержат полосы поглощения связей Fe–O с волновыми числами 447 , 581 и 626 см^{-1} , характерные для Fe_2O_3 , деформационных колебаний H_2O (1625 см^{-1}), широкую полосу поглощения с максимумом при 3441 валентных колебаний связей H–O, а также слабые полосы поглощения валентных колебаний SO_4^{2-} -ионов.

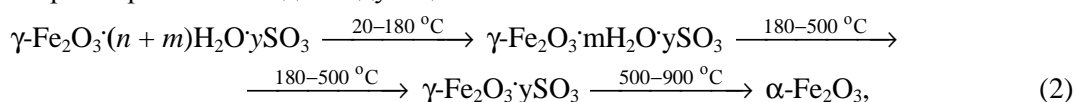
Термограммы образцов FeOOH во многом схожи, поэтому их удобно рассмотреть на примере термических превращений однофазного $\alpha\text{-FeOOH}$. По данным ТГ относительное изменение массы в интервале $20\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta m_{20-900}/m_0$ этого образца составляет $16,49\%$. На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) фиксируются три эндоэффекта с максимумами при температурах 80 , 270 и $750\text{ }^\circ\text{C}$, сопровождающиеся уменьшением массы. Масс-спектрометрические исследования состава газовой фазы показали, 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 [4, 6], можно заключить, что при первом и втором эндоэффектах из образца удаляется соответственно физически адсорбированная и конституционная вода (OH-группы). Тогда эмпирическую структурную формулу FeOOH можно представить в виде

FeOOH·nH₂O·ySO₃, а термические превращения α-FeOOH при термообработке – в виде следующей схемы:



где *n* и *y* – содержание в образце адсорбированной воды и SO₄²⁻-ионов, в пересчете на FeOOH. Из данных ТГ по изменению массы образцов FeOOH на каждой стадии термического превращения, рассчитаны величины *n* и *y*, а с учетом структурной формулы – и соотношения Fe/O и S/O в исходных образцах. Данные о химическом составе образцов FeOOH, полученные двумя независимыми методами исследования (РСА и ТГ), совпадают между собой в рамках погрешностей экспериментальных результатов.

На ДТА-кривых однофазных образцов γ-Fe₂O₃ фиксируются два эндоэффекта с максимумами при температурах 80 и 260 °С, обусловленные процессами удаления физически адсорбированной и конституционной воды и сопровождающиеся потерей массы, а также ярко выраженный экзоэффект при 560 °С, протекающий без заметных изменений массы образца (уменьшение массы образца в интервале температур 500–900 °С составляет ~0,2 %). По данным РФА экзоэффект обусловлен фазовым переходом γ-Fe₂O₃ в α-Fe₂O₃. Полагая, что изменения массы образцов Fe₂O₃ при температурах выше 500 °С, как и в случае FeOOH, обусловлены процессом десульфатизации, структурную формулу Fe₂O₃ можно представить в виде Fe₂O₃·nH₂O·ySO₃, а его термические превращения при термообработке в виде следующей схемы:



где *n*, *m* и *y* – содержание в образце адсорбированной, конституционной воды и SO₄²⁻-ионов, в пересчете на Fe₂O₃. Как и в случае термических превращений FeOOH из данных ТГ, рассчитаны величины *m*, *n* и *y*, а с учетом структурной формулы – и соотношения Fe/O и S/O в исходных образцах. Установлено, что метод РСА по сравнению с ТГ дает несколько заниженные результаты по соотношению Fe/O в образцах γ-Fe₂O₃.

Обнаруженная зависимость фазового и дисперсного состава осадка, формирующегося в системе FeSO₄ – H₂O – KOH – H₂O₂, от параметров процесса окисления в целом согласуется с результатами исследования аналогичных систем [4–7] и свидетельствует о том, что рост кристаллов при окислении водных растворов солей железа(II) и (или) суспензий гидроксида железа (II), особенно в области низких температур, протекает в условиях высоких пересыщений. Следствием этого является уменьшение среднего размера кристаллов, возрастание их дефектности, образование фаз с неупорядоченной кристаллической структурой, в частности, фазы δ-FeOOH.

В заключение обратимся к рассмотрению вопроса о природе конституционной воды в γ-Fe₂O₃. Согласно [9] γ-Fe₂O₃ имеет дефектную структуру типа шпинели и регулярные дефекты в катионной подрешетке. Структурная формула имеет вид Fe_{8-2,67Fe_{13,33}O₃₂}, где знак означает вакансии в октаэдрических катионных позициях. В процессе реакции окисления молекулы воды раствора могут занимать вакантные позиции, образуя с анионами кислорода водородные связи, и тем самым стабилизируют решетку γ-Fe₂O₃. Этим объясняются более высокие по сравнению с адсорбированной водой температуры удаления конституционной воды на термограммах γ-Fe₂O₃ (выше 200 °С).

Литература

1. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
2. Некоторые аспекты выбора состава железооксидных каталитических систем для дегидрирования углеводородов / А.А. Емекеев, О.И. Ахмеров, Г.И. Федоров, Х.Э. Харлампида // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2008. – № 2. – С. 61–63.
3. Novel high dielectric constant nanocomposites of polyaniline dispersed with γ-Fe₂O₃ nanoparticles / N.N. Mallikarjuna, S.K. Manohar, P.V. Kulkarni *et al.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2005 – V. 97, № 5. – P. 1868–1874.
4. 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.

5. Kijama, M. Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions / M. Kijama // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1974. – V. 47, № 7. – P. 1646–1650.

6. Datta, N.C. Chemistry of iron (III) oxides and oxyhydroxide / N.C. Datta // *J. Sci. Industr. Res.* – 1981. – V. 40, № 9. – P. 571–583.

7. Temperature and pH effect on composition precipitate formed in $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}_2$ system / A.V. Tolchev, D.G. Kleshev, R.R. Bagautdinova, V.Yu. Pervushin // *Mat. Chem. Phys.* – 2002. – V. 74, № 1. – P. 336–339.

8. Особенности превращения гидратированный диоксид титана – анатаз при гидротермальной обработке в водных растворах / Д.А. Жеребцов, С.А. Сюткин, В.Ю. Первушин и др. // *Журн. неорганич. хим.* – 2010. – Т. 55, № 8. – С. 1–6.

9. Gallagher, K.S. Mechanism of oxidation of magnetite to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / K.S. Gallagher, W. Feitknecht, U. Mannweiler // *Nature.* – 1968. – V. 127, № 5134. – P. 1118–1121.

Поступила в редакцию 6 сентября 2012 г.

PHASE FORMATION IN THE SYSTEM $\text{FeSO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$

V.S. Mirasov¹, I.V. Krivtsov², D.A. Zherebtsov³, D.G. Kleshev⁴, Yu.I. Ryabkov⁵

Mechanism of phase formation at oxidation of water solutions FeSO_4 and (or) suspensions $\text{Fe}(\text{OH})_2$ at quasi-constant temperature and pH values is analyzed. Obtained nanodispersed materials are studied by means of X-ray phase analysis, X-ray fluorescence analysis, infrared spectroscopy, raster electron microscopy, thermogravimetric analysis and mass-spectrometry. Dependence of phase and disperse product content on parameters of synthesis is determined.

Keywords: phase formation, nanodispersed, oxy hydroxides of ferrum (III).

References

1. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Khimiia i tekhnologiia nanodispersnykh oksidov* (Chemistry and technology of nanodispersed oxides). Moscow: IKTs «Akademkniga», 2006. 309 p.

2. Emekeev A.A., Akhmerov O.I., Fedorov G.I., Kharlampidi Kh.E. *Vestn. Kazan. tekhnol. un-ta.* 2008. no. 2. pp. 61–63. (in Russ.).

3. Mallikarjuna N.N., Manohar S.K., Kulkarni P.V. *et al.* Novel high dielectric constant nanocomposites of polyaniline dispersed with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. Vol. 97. no. 5. pp. 1868–1874.

4. Kleshchev D.G., Sheinkman A.I., Pletnev R.N. *Vliianie sredy na fazovye i khimicheskie prevrashcheniia v dispersnykh sistemakh* (Influence of the environment on the phase and chemical transformations in disperse systems). Sverdlovsk: UrO AN SSSR. 1990. 248 p. (in Russ.).

5. Kijama M. Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1974. Vol. 47. no. 7. pp. 1646–1650.

6. Datta N.C. Chemistry of iron (III) oxides and oxyhydroxide. *J. Sci. Industr. Res.* 1981. Vol. 40. no. 9. pp. 571–583.

7. Tolchev A.V., Kleshev D.G., Bagautdinova R.R., Pervushin V.Yu. 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. *Mat. Chem. Phys.* 2002. Vol. 74. no. 1. pp. 336–339.

8. Zherebtsov D.A., Siutkin S.A., Pervushin V.Yu. *et al.* *Zhurn. Neorgan. khim.* 2010. Vol. 55. no. 8. pp. 1–6. (in Russ.).

9. Gallagher K.S., Feitknecht W., Mannweiler U. Mechanism of oxidation of magnetite to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Nature.* 1968. Vol. 127. no. 5134. pp. 1118–1121. DOI:10.1038/2171118a0

¹ Mirasov Vadim Shafikovich is Post-graduate student, General and Experimental Physics Department, South Ural State University.
E-mail: mirasov@gmail.com

² Krivtsov Igor Vladimirovich is Cand. Sc. (Chemistry), Ecology and Nature Management Department, South Ural State University.
E-mail: zapasoul@gmail.com

³ Zherebtsov Dmitriy Anatolyevich is Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Physical Chemistry Department, South Ural State University.
E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

⁴ Kleshev Dmitriy Georgievich is Dr. Sc. (Chemistry), Professor, General and Experimental Physics Department, South Ural State University.
E-mail: dgk@susu.ac.ru

⁵ Ryabkov Yuri Ivanovich is Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry, Komi Scientific Center of UB RAS.
E-mail: ryab2007@rambler.ru