

УДК 549.057 : 621.039.73

Б.Г. Шабалін, Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, О.А. Вишневський

СИНТЕЗ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПІРОХЛОРОВИХ КЕРАМІК РЯДУ $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce})(\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y)\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 2$)

З метою вивчення іммобілізації чотиривалентних актиноїдів і продуктів поділу у пірохлорові матриці досліджено фазовий склад і розподіл елементів-імітаторів радіонуклідів (Sr^{2+} , Ce^{4+}) у структурі фаз керамічних зразків з загальною формулою $^{\text{VIII}}(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ce}^{4+})^{\text{VI}}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{O}_7$. Керамічні зразки отримано методом холодного пресування і спікання термообробленої шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів. У титанатній системі під час заміщення Са на Sr утворюються перовськітова фаза, яка є основною, пірохлорова, а також церіаніт. За присутності Zr у кількості до 1 атому на формульну одиницю основною фазою стає пірохлор. У цирконатній системі виявлено складні оксиди зі структурами флюориту (основна фаза) і перовськіту. Пірохлорових фаз не виявлено. Утворення сполук зі структурними типами пірохлору, флюориту і перовськіту пов'язується з кристалохімічними критеріями стійкості цих структур.

E-mail: igns@i.com.ua

Вступ. Іммобілізація рідких високоактивних відходів, що утворюються під час переробки відпрацьованого ядерного палива і в результаті виконання різних військових програм, у хімічно та радіаційно стійкі матриці задля забезпечення ізоляції відходів від навколишнього природного середовища є одним з найважливіших екологічних завдань. Такі відходи можуть вміщувати найбільш радіотоксичні трансуранові елементи (ТУЕ) і продукти поділу, зокрема плутоній і стронцій. У роботах [12, 16] показано високу стабільність природних пірохлорів і штучних сполук зі структурою пірохлору (зокрема титанатів і цирконатів) до процесів вилуговування в умовах радіаційного α -опромінення і можливість забезпечення ізоляції ТУЕ-вмісних відходів у формі керамічних матриць. Важливими характеристиками керамічних матриць, що впливають на їх ізоляційні властивості, є фазовий склад та ізоморфна ємність до радіонуклідів. Разом з тим спроби синтезувати матриці на основі (Sr, Th)-цирконатних пірохлорів для іммобілізації плутонію (Th обраний як імітатор плутонію) і стронцію виявились невдалими [9]. З вихідної

шихти суміші оксидів для отримання цільової сполуки складу $\text{SrThZr}_2\text{O}_7$ замість пірохлору утворюються оксиди з флюоритовою і перовськітовою структурами.

Мета статті — викладення результатів дослідження фазового складу пірохлорових матриць ряду $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce})(\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y)\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 2$).

Зважаючи на близькість ступеня окиснення і ефективних іонних радіусів імітаторами під час синтезу обрано: радіоізоотопів чотиривалентного плутонію — Ce^{4+} , радіоізоотопу дво-валентного ^{90}Sr — Sr^{2+} .

Методика експерименту. Синтез матриць здійснювали шляхом термообробки шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів (СОК) за температури 1100 °С з ізотермічною витримкою 2—3 год за "мочною" методикою, викладеною у попередніх публікаціях [2, 7]. Керамічні таблетки отримано внаслідок холодного пресування і спікання синтезованих матриць за тиску 200—400 МПа і температури 1200—1250 °С з ізотермічною витримкою 2—3 год. Наведені режими визначено як рівноважні під час синтезу матриць. Використовували методику, що передбачає такі основні етапи: 1. Приготування й аналіз водних розчинів солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 ,

© Б.Г. Шабалін, Ю.О. Тітов, В.В. Чумак,
О.А. Вишневський, 2010

ZrO(NO₃)₂. Концентрації розчинів Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃ визначали за допомогою трилонометричного аналізу [4], TiCl₄ й ZrO(NO₃)₂ — вагового методу [8].

2. Одержання суміші водних розчинів елементів у пропорції, що відповідає стехіометрії заданої сполуки.

3. Приготування осаджувача — водного буферного розчину NH₄OH + (NH₄)₂CO₃ із рН 8—9.

4. Сумісне осадження елементів шляхом введення розчину солей в осаджувач за інтенсивного перемішування й нагрівання (60—70 °С). Повноту осадження перевіряли відповідними якісними реакціями.

5. Термообробка просушеного гомогенного осаду (90 °С, 3 год) за температури 1100 °С впродовж 2—3 год в алундовому тиглі на повітрі.

6. Холодне пресування (200—400 МПа) порошків (~1,5 г) у таблетки (діаметр 10—12 мм, висота 3—4 мм), спікання (1200—1250 °С впродовж 3 год) і охолодження. Швидкість нагрівання й охолодження становила 10°/хв.

Зразки досліджено з використанням методів рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-3,0 з випромінюванням CuKα), сканувально-го електронного мікроскопа і мікрозондового аналізу (СЕМ/ЕДС) (JSM-6700F + JED-2300). Розрахунок значень концентрації елементів здійснювали за методом ZAF-корекції. Для ідентифікації фаз використано базу даних еталонних дифракційних спектрів [6].

Результати експериментів. Рентгенографічні дослідження продуктів термообробки шихти СОК показали, що висушена (90 °С, 3 год) шихта являє собою сильно агломеровані однорідні глобули невизначеного габітусу розмі-

ром до 10—15 нм (рис. 1, а) і продовжує залишатись рентгеноаморфною до температури 800—850 °С. Утворення кристалічних фаз починається під час кристалізації аморфного осаду в інтервалі 900—950 °С. Подальше підвищення температури (1000—1200 °С) призводить до коагуляції, міцного зціплення і росту глобул до 1,5—2,5 мкм (рис. 1, б, в). Після термообробки спресованої шихти СОК під тиском 200—400 МПа за температури 1200 °С частинки порошку на поверхні неполірованих керамік представляють собою складні асоціації розміром 10—20 мкм, які складаються з суміші міцно зціплених глобул невизначеної форми і різної дисперсності.

Характеристика титанатних зразків. Кераміка цільового складу Ca_{1,0}Ce_{1,0}Ti₂O₇ містить тільки пірохлорову фазу (зр. серії II-П-CeTi-2, табл. 1; рис. 2), яка відповідає формулі Ca_{1,03} × Ce_{0,99}Ti_{2,01}O₇. Присутність Sr у вихідній шихті призводить до появи перовськітової фази, яка стає основною (зр. IV-П-SrTi, табл. 1), а вміст пірохлорової фази становить ~20—25 %. Дифрактограми всіх Sr-вмісних титанатних зразків подібні між собою і містять рефлекси двох фаз зі структурами перовськіту (просторова група *Pm3m*, *Z* = 1) і пірохлору (просторова група *Fd3m*, *Z* = 8). Основні відбитки складають, нм: для перовськітових фаз $d_{110} = 0,273\text{—}0,275$; $d_{111} = 0,223\text{—}0,224$; $d_{200} = 0,193\text{—}0,194$, для пірохлорових — $d_{222} = 0,294\text{—}0,313$; $d_{404} = 0,180\text{—}0,191$; $d_{622} = 0,154\text{—}0,164$ (рис. 2).

Величина параметрів елементарної комірки (п. е. к.) пірохлорів і перовськітів збільшується зі збільшенням вмісту Sr завдяки його більшому іонному радіусу ($R_{\text{VIII}} = 0,125$ нм [17]) порівняно з Ca ($R_{\text{VIII}} = 0,112$ нм).

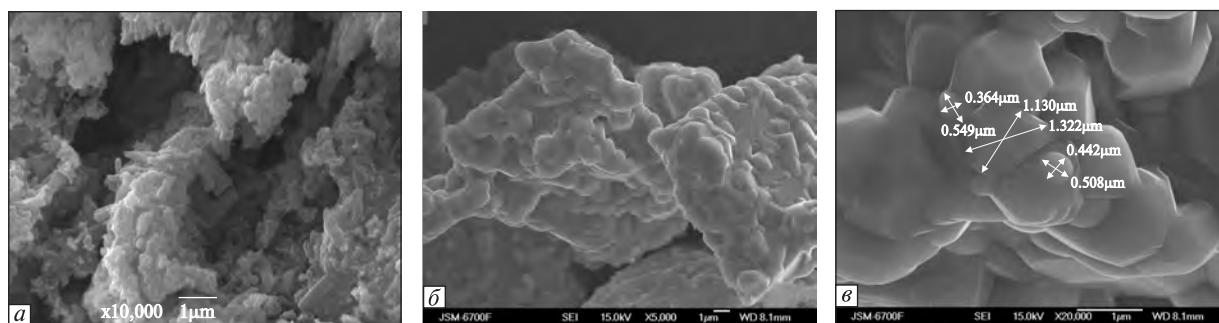


Рис. 1. СЕМ-зображення повітряносухої (а) та термообробленої (б) — за температури 1000 °С, (в) — 1200 °С шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів складу Ca_{0,8}Sr_{0,2}CeTi₂O₇

Fig. 1. SEM images of air-dried (a) and thermally processed (b) — at 1000 °C, (c) — 1200 °C of coprecipitated hydroxycarbonate composition Ca_{0,8}Sr_{0,2}CeTi₂O₇ mixture

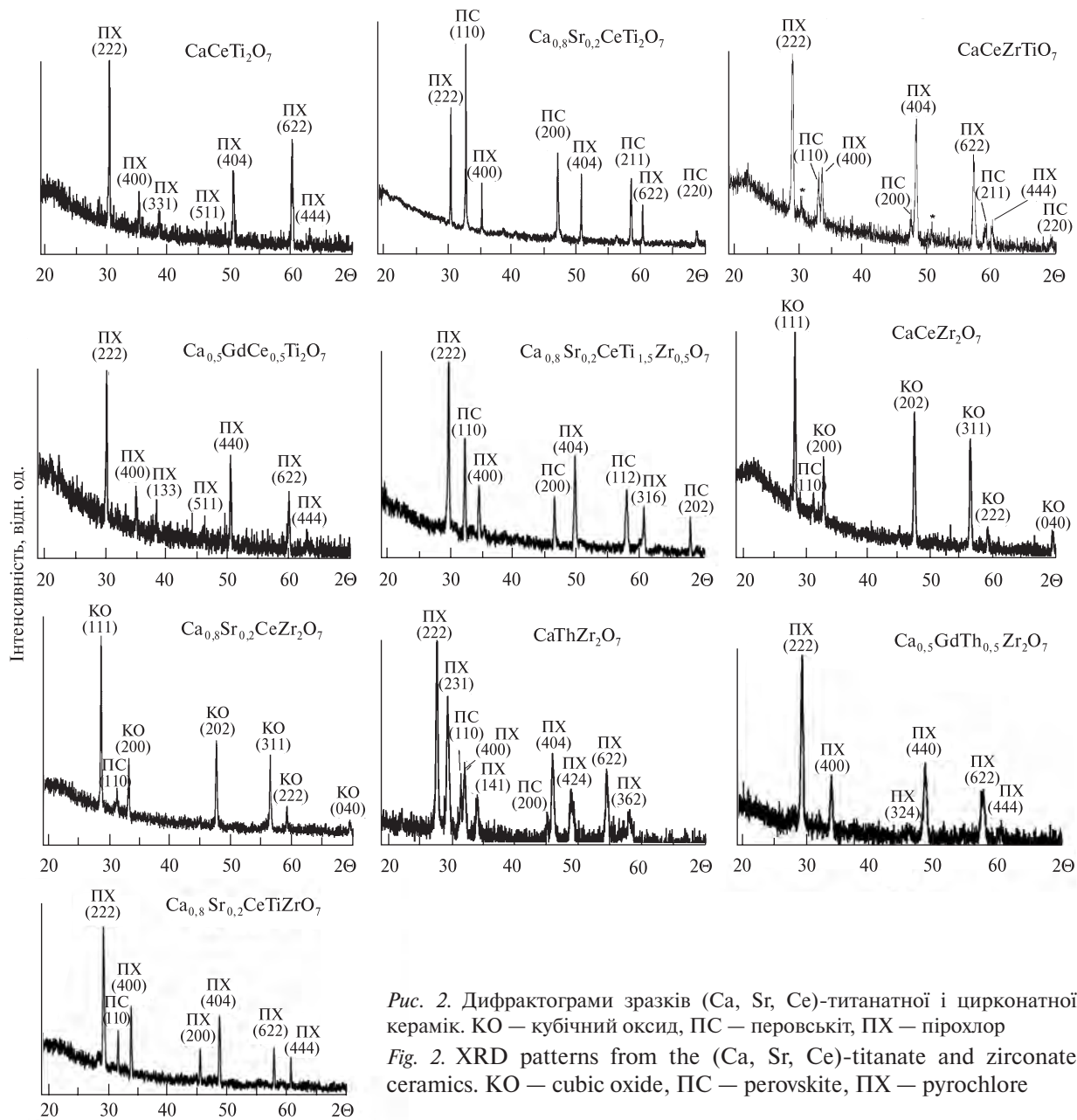


Рис. 2. Дифрактограми зразків (Ca, Sr, Ce)-титанатної і цирконатної керамік. КО — кубічний оксид, ПС — перовскіт, ПХ — пірохлор

Fig. 2. XRD patterns from the (Ca, Sr, Ce)-titanate and zirconate ceramics. КО — cubic oxide, ПС — perovskite, ПХ — pyrochlore

У разі заміщення Ті на Zr для отримання більш радіаційно стійких сполук [13] (зр. П-П-CeTi-1,5 і П-П-CeTi-1, табл. 1) поряд з основною пірохлоровою фазою фіксується перовськітова. Величина п. е. к. пірохлорових фаз зі збільшенням вмісту Zr збільшується від $1,0158 \pm 0,0004$ до $1,0682 \pm 0,0003$ нм відповідно завдяки більшому іонному радіусу Zr ($R_{VI} = 0,072$ нм) порівняно з Ті ($R_{VI} = 0,0605$ нм). Аналогічні п. е. к. збільшуються і для перовськітових фаз від $0,3826 \pm 0,0002$ до $0,3837 \pm 0,0001$ нм.

Sr-вмісні (4,94 і 4,70 % SrO) титанатні зразки з Zr = 0,5 і 1,0 на ф. о. (зр. IV-П-SrTi_{1,5}Zr і

IV-П-SrTiZr, табл. 1) також характеризуються наявністю двох фаз: пірохлорової і перовськітової, з яких пірохлорова є основною. Їх величина п. е. к. зі збільшенням вмісту Zr збільшується.

На відміну від РФА, СЕМ/ЕДС дослідження показали наявність (до 10–15 об. %) у всіх титанатних зразках серії IV-П-SrTi (табл. 1) церіанітової фази (білі утворення на СЕМ-зображенні розміром до 4–5 мкм) (рис. 3). Вміст CeO₂ у цій фазі складає 97–98,5 мас. %, а TiO₂ і CaO разом складають менше одного відсотка. Усереднений хімічний склад зразків практично відповідає заданому складу цільових

сполук. Відмінність складає менше 0,1 на ф. о. Так, для зразка цільового складу $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ (зр. серії IV-П-SrTi з $x = 0,6$, табл. 1) він перераховується на формулу $(\text{Ca}_{0,44}\text{Sr}_{0,54}\text{Ce}_{0,96})\text{Ti}_{2,05}\text{O}_7$, а для зразка $\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ ($x = 0,8$) — $(\text{Ca}_{0,22}\text{Sr}_{0,77}\text{Ce}_{0,95})\text{Ti}_{2,05}\text{O}_7$, що свідчить про відповідність цільових і отриманих за складом шихт СОК. Разом з тим визначити окремо склад перовськітових і пірохлорових фаз за даними ЕДС-аналізу для більшості зразків цієї серії не вдалося через малі розміри кристалітів та їх взаємопроникнення.

SEM-зображення зр. П-SrTi_{1,5}Zr (табл. 1) вказує на присутність трьох фаз: основної пірохлорової фази (сірі плями, рис. 4, б), перовськітової (темні) і фази на основі CeO_2 (світлі включення). Останні дві фази складають близько 40—45 об. % у майже рівних частинах.

Пірохлорова фаза містить незначну кількість Sr (до 1—1,2 мас. % за SrO) (табл. 2), а основна його маса концентрується у перовськітової фазі. У перерахованій формулі перовськіту виявлено дефіцит Ce. Вірогідно, структура кубічного перовськіту є дефектною з наявністю статистично розподілених порожнин у вузлах кристалічної ґратки, що зайняті іонами Ce^{4+} і O^{2-} . Церій розподіляється між трьома фазами. У фазі на основі CeO_2 фіксується від 82 до 87 мас. % Ce (за CeO_2), решта хімічного складу припадає на Zr, який за цих значень температури синтезу утворює з CeO_2 тверді розчини типу флюориту [3]. Структура пірохлору є похідною від флюоритової [5], що ускладнює індицирування дифрактограм, особливо в середньому діапазоні кутів ($2\theta =$

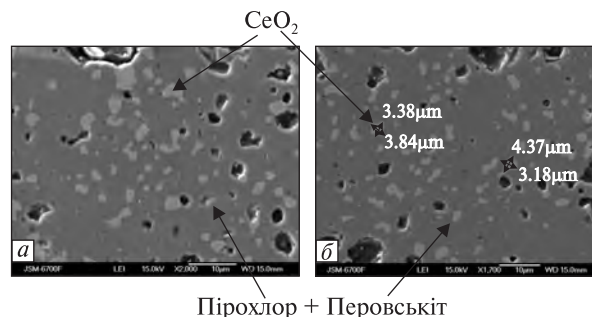


Рис. 3. SEM-зображення кераміки цільового складу $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ (а) і $\text{SrCeTi}_2\text{O}_7$ (б)
Fig. 3. SEM images of ceramics of specific composition $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{SrCeTi}_2\text{O}_7$ (б)

$= 20\text{—}80^\circ$) і визначення структурного типу для (Ce, Zr)-вмісних оксидних сполук. Саме тому на дифрактограмах титанатних зразків (діапазон зйомки $2\theta = 20\text{—}70^\circ$) рефлексів фаз на основі CeO_2 не було виявлено.

Зі збільшенням вмісту Zr у Sr-вмісних титанат-цирконатних зразках (зр. П-SrTiZr) фіксуються дві фази: перовськітова (світле поле, рис. 4, а) і пірохлорова (темні включення) у майже рівних частинах. Як і для зразка П-SrTi_{1,5}Zr, перовськітова фаза є дефектною. Склад пірохлору у зразку визначити не вдалося через малі розміри кристалітів (≤ 1 мкм).

Характеристика цирконатних зразків. За даними РФА, у зразках серії IV-П-SrZr утворюються дві фази — кубічний оксид зі структурою типу флюориту (просторова група $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) і перовскіт (просторова група $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) (табл. 1; рис. 2). Величини п. е. к. перовськітових фаз збільшуються від 0,4012

Таблиця 1. Формули цільових сполук та фазовий склад керамік

Table 1. Formulae of the target compounds and phase composition of ceramics

Номер серії і зразка	Формула цільової сполуки	Фазовий склад
II-П-CeTi-2	$\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$	ПХ
II-П-CeTi-1,5**	$\text{CaCeTi}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$	ПХ >> ПС > Ц*
II-П-CeTi-1**	CaCeTiZrO_7	ПХ >> ПС > Ц*
IV-П-SrTi	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeTi}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$)	ПС >> ПХ > Ц*
П-SrTi _{1,5} Zr	$\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$	ПХ > ПС ≈ КО*
П-SrTiZr	$\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_{1,0}\text{Zr}_{1,0}\text{O}_7$	ПХ > ПС
IV-П-SrZr	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeZr}_2\text{O}_7$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$)	КО >> ПС
II-П-Th2**	$\text{CaThZr}_2\text{O}_7$	ПХ
IV-П-SrTh**	$\text{SrThZr}_2\text{O}_7$	КО >> ПС

Примітка. КО — фаза на основі кубічного ZrO_2 ; ПС — перовскіт; ПХ — пірохлор; Ц — церіаніт (CeO_2). * — ідентифіковано методом рентгеноспектрального аналізу; ** — дані [2].

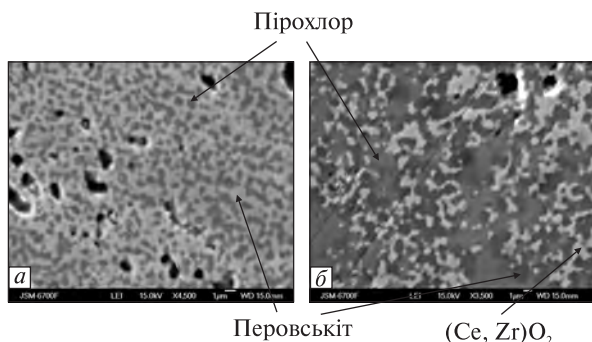


Рис. 4. СЕМ-зображення кераміки складу $\text{Ca}_{0,8} \times \text{Sr}_{0,2} \text{CeTi}_{1,0} \text{Zr}_{1,0} \text{O}_7$ (а) і $\text{Ca}_{0,8} \text{Sr}_{0,2} \text{CeTi}_{1,5} \text{Zr}_{0,5} \text{O}_7$ (б)
 Fig. 4. SEM images of ceramics composition $\text{Ca}_{0,8} \times \text{Sr}_{0,2} \text{CeTi}_{1,0} \text{Zr}_{1,0} \text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{0,8} \text{Sr}_{0,2} \text{CeTi}_{1,5} \text{Zr}_{0,5} \text{O}_7$ (б)

(зр. $\text{CaCeZr}_2\text{O}_7$) до $0,4119 \pm 0,0001$ нм ($\text{Sr} \times \text{CeZr}_2\text{O}_7$) і знаходяться в межах значень для перовськітових сполук складу CaZrO_3 (0,4011 нм) і SrZrO_3 (0,4099 нм) [6]. Величини п. е. к. флюоритових фаз зі збільшенням вмісту Sr повільно збільшуються від $0,5416 \pm 0,0001$ ($\text{Ca}_{0,8} \text{Sr}_{0,2} \text{CeZr}_2\text{O}_7$) до $0,5431 \pm 0,0002$ нм ($\text{SrCeZr}_2\text{O}_7$) завдяки входженню Ce^{4+} (${}^{\text{VIII}}R_{\text{Ce}} = 0,097$ нм) в кубічну ґратку ZrO_2 флюоритового типу (${}^{\text{VIII}}R_{\text{Zr}} = 0,084$ нм).

СЕМ/ЕДС дослідження також показали наявність у всіх цирконатних зразках двох фаз:

на основі ZrO_2 флюоритового типу (природний аналог — мінерал тажераніт) і (Ca, Sr) -цирконатного перовськіту.

Хімічний склад фази на основі ZrO_2 , яка є основною у всіх зразках (світле поле СЕМ-зображення, рис. 5), містить від 24 до 32 мас. % CeO_2 (табл. 3). Такий же високий вміст Се спостерігається для твердих розчинів зі структурою флюориту у системі $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ [8]. Вміст Sr у флюоритових фазах не перевищує 0,2 на ф. о. ($\text{SrO} < 1\%$). Переважна його частина ізоморфно фіксується у цирконатному перовськіті (темні вклучення розміром 1,0—3,5 мкм на СЕМ-зображенні, рис. 5; табл. 3). Вміст Ce^{4+} у перовськітовій фазі складає 5—7 % (за CeO_2) і не перевищує 0,1 на ф. о.

Обговорення результатів. Для цілеспрямованого синтезу матриць на основі пірохлору (${}^{\text{VIII}}A_2{}^{\text{VI}}B_2\text{O}_7$, просторова група $Fd3m$, $Z = 8$) важливе значення мають кристалохімічні критерії стійкості структури пірохлору, які визначаються співвідношенням розмірів катіонів у двох структурних позиціях (R_A/R_B). За результатами аналізу таких співвідношень було встановлено, що сполуки з загальними формулами $(A^{3+})_2(B^{4+})_2\text{O}_7$ і ${}^{\text{VIII}}(A_1^{2+}A_2^{4+}){}^{\text{VI}}(B^{4+})_2\text{O}_7$ ($A^{3+} = \text{Ln}$; $A_1^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$; $A_2^{4+} = \text{An}$; $B^{4+} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$) кристалізуються у

Таблиця 2. ЕДС аналізи (мас. %) та розраховані формули фаз Sr-вмісної титанат-цирконатної кераміки

Table 2. EDS analyses (wt. %) and calculated formulae of phases titanate-zirconate ceramics doped with Sr

Номер зразка	CaO	SrO	CeO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
П-SrTiZr	<i>Перовськіт</i>				
	12,04	6,56	25,89	19,50	36,01
	$\text{Ca}_{0,39}\text{Sr}_{0,11}\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,53}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_3$				
	15,49	8,26	19,76	30,40	27,54
$\text{Ca}_{0,47}\text{Sr}_{0,14}\text{Ce}_{0,20}\text{Ti}_{0,62}\text{Zr}_{0,38}\text{O}_3$					
П-SrTi _{1,5} Zr	<i>Пірохлор</i>				
	12,49	1,64	38,18	29,58	18,11
	$\text{Ca}_{0,91}\text{Sr}_{0,06}\text{Ce}_{0,90}\text{Ti}_{1,51}\text{Zr}_{0,60}\text{O}_7$				
	<i>Перовськіт</i>				
	12,14	10,38	22,78	32,58	22,12
	$\text{Ca}_{0,37}\text{Sr}_{0,17}\text{Ce}_{0,23}\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,31}\text{O}_3$				
	<i>КО</i>				
<1	<1	87,06	<1	12,94	
$\text{Ce}_{0,83}\text{Zr}_{0,17}\text{O}_2$					

Примітка. КО — кубічний оксид з флюоритовою структурою. Похибки хімічного складу, відн. %: для Ca — 0,1—0,2; Ce — 0,4—0,6; Zr, Ti — 0,2—0,3.

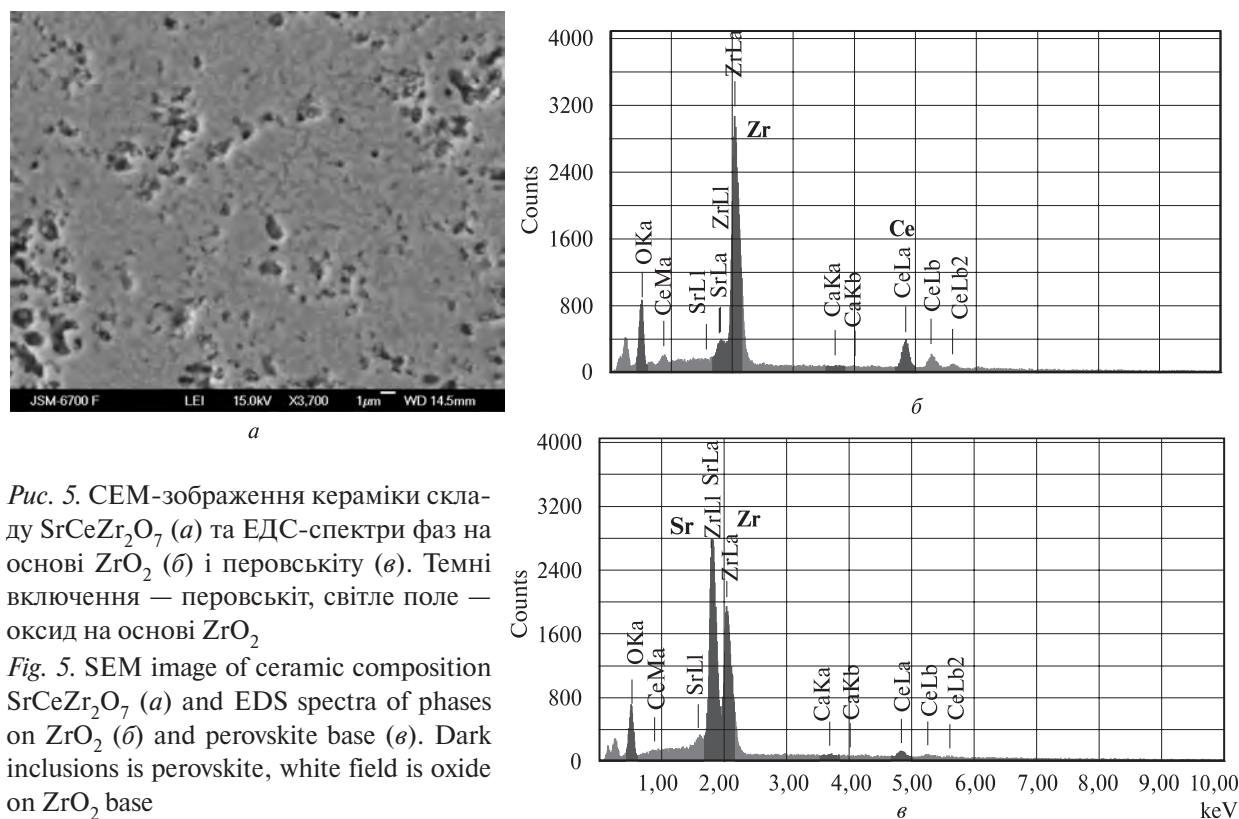


Рис. 5. СЕМ-зображення кераміки складу $\text{SrCeZr}_2\text{O}_7$ (а) та ЕДС-спектри фаз на основі ZrO_2 (б) і перовськіту (в). Темні включення — перовськіт, світле поле — оксид на основі ZrO_2

Fig. 5. SEM image of ceramic composition $\text{SrCeZr}_2\text{O}_7$ (a) and EDS spectra of phases on ZrO_2 (b) and perovskite base (c). Dark inclusions is perovskite, white field is oxide on ZrO_2 base

структурному типі пірохлору у випадку, коли діапазон значень дорівнює $1,48 \leq R_A/R_B \leq 1,80$ [16]. При цьому діапазон значень визначений середнім іонним радіусом катіонів у А- і В-позиціях [10]. Зміна величини їх співвідношення як у більшу, так і меншу сторони від встановленого діапазону призводить до дестабілізації пірохлорової ґратки і появи замість пірохлору фаз з іншою кристалічною структурою. Водночас слід зазначити, що встановлений діапазон не є остаточно визначеним, існує багато сполук зі структурою пірохлору, для яких діапазон значень співвідношення розмірів катіонів не відповідає встановленим межах [12].

Серед титанатів лантанодів у структурі пірохлору кристалізуються титанати середніх і важких лантанодів від Lu до Sm (Y-підгрупа) з іонними радіусами від 0,098 до 0,108 нм ($1,61 \leq R_A/R_B \leq 1,77$). Титанати лантанодів Се-підгрупи (La-Pm) ($R_A/R_B > 1,77$) утворюють моноклінний пірохлор [1] або інший тип ґратки. Заміщення в октаедричній позиції титану катіоном більшого розміру призводить до зміни поля стабільності пірохлорової структури. Сполуки зі структурою пірохлору отримано для $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La — Gd), $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Ln =

= La—Tb), $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln = La—Lu) [16]. Співвідношення розмірів катіонів для цирконатів зі структурою пірохлору дорівнює $1,46 \leq R_A/R_B \leq 1,61$.

Зменшення розмірів лантанодів для $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$ призводить до морфотронного переходу від упорядкованої структури пірохлору до розупорядкованої структури аніондефіцитного флюориту ($Fd3m \rightarrow Fm3m$). Структуру флюориту мають сполуки $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Tb—La) і $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Ln = Dy—Ln) зі співвідношенням $R_A/R_B = 1,25—1,52$ [1]. Якщо значення співвідношення іонних радіусів катіонів у кристалографічних позиціях структур пірохлору і флюориту, а також перовськіту становить $R_A/R_B = 0,81—1,76$ [6], може відбуватись перекриття полів їх стабільності та виникатиме можливість отримання поліфазних зразків у реальному синтезі цільових матриць.

У титанатних зразках ряду $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeTi}_2\text{O}_7$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) лише кераміка цільового складу $\text{Ca}_{1,0}\text{Ce}_{1,0}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0$) містить практично чистий пірохлор. Співвідношення R_A/R_B для цієї сполуки дорівнює 1,71 і потрапляє в діапазон стабільності сполук зі структурою пірохлору. Раніше для кераміки цільового складу $\text{Ca}_{0,5}\text{GdCe}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ з близьким

Таблиця 3. ЕДС аналізи (мас. %) та розраховані формули фаз Sr-вмісної цирконатної кераміки
 Table 3. EDS analyses (wt. %) and calculated formulae of phases zirconate ceramics doped with Sr

Мольна доля стронцію (x)	CaO	SrO	ZrO ₂	CeO ₂
0	<i>Кубічний оксид</i>			
	8,06	—	68,28	23,66
	$(Zr_{0,72}Ca_{0,18}Ce_{0,18})O_2$			
	<i>Перовськіт</i>			
	25,83	—	67,29	6,88
$(Ca_{0,85}Ce_{0,07})Zr_{1,00}O_3$				
0,4	<i>Кубічний оксид</i>			
	6,34	1,56	60,23	31,87
	$(Zr_{0,66}Ca_{0,15}Sr_{0,02}Ce_{0,25})O_2$			
	<i>Перовськіт</i>			
	8,50	25,35	61,19	4,97
$(Ca_{0,32}Sr_{0,51}Ce_{0,06})Zr_{1,03}O_3$				
0,8	<i>Кубічний оксид</i>			
	2,45	5,60	61,52	30,44
	$(Zr_{0,69}Ca_{0,06}Sr_{0,07}Ce_{0,24})O_2$			
	<i>Перовськіт</i>			
	2,52	38,04	53,58	5,86
$(Ca_{0,10}Sr_{0,81}Ce_{0,08})Zr_{0,97}O_3$				
1,0	<i>Кубічний оксид</i>			
	—	0,24	75,72	24,04
	$(Zr_{0,81}Ce_{0,19})O_2$			
	<i>Перовськіт</i>			
	—	40,34	54,72	4,82
$(Sr_{0,87}Ce_{0,07})Zr_{1,00}O_3$				

Примітка. Похибки хімічного складу, відн. %: для Ca, Sr — 0,2–0,3; Ce — 0,6; Zr — 0,2–0,4. Розрахунки формул приведено на сумарний від’ємний заряд, що дорівнює: 6 — перовськіт, 4 — кубічний оксид.

значенням співвідношення R_A/R_B (1,72) пірохлор також виявлено як єдину фазу [2]. Заміщення Ca на більший за розміром Sr робить структуру пірохлору нестійкою і основною фазою стає (Ca, Sr)-перовськіт. Співвідношення R_A/R_B для Sr-вмісних цільових сполук (1,73–1,82) близьке або перевищує верхній ліміт стабільності пірохлорів і перекриває поле стабільності сполук з перовськітовою структурою [6].

У Sr-вмісних цирконатних зразках пірохлорові фази не виявлено попри те, що співвідношення R_A/R_B для них (1,49–1,54) відповідає інтервалу значень стійкості пірохлорової

структури. Також відсутній пірохлор у зразках цільового складу SrThZr₂O₇ ($R_A/R_B = 1,60$), для яких виявлено оксиди (Zr, Ce, Ca, Sr)O₂ і (Ca, Sr, Ce)ZrO₃ зі структурою флюоритового і перовськітового типів відповідно [2]. Отримані дані підтверджуються дослідженням розчинності Ce⁴⁺ і Sr²⁺ в пірохлорі складу Gd₂Zr₂O₇, для яких розчинність Sr²⁺ за присутності Ce⁴⁺ оцінено ~ в 2,5 мол. % (0,5 ваг. %) [16]. Збільшення вмісту Ce⁴⁺ призводить до дестабілізації пірохлору і утворення флюоритової фази.

Пірохлор виявлено тільки в Th-вмісних цирконатних зразках цільового складу CaTh×

× Zr₂O₇ і Ca_{0,5}GdTh_{0,5}Zr₂O₇ [2]. Заміна Th⁴⁺ на менший за розміром Ce⁴⁺ дестабілізує структуру пірохлору, замість якого утворюються оксиди флюоритового і перовськітового типів (зразки цільового складу CaCeZr₂O₇ і Ca_{0,5} × GdCe_{0,5}Zr₂O₇, R_A/R_B = 1,45). Аналогічні дані отримано для U⁴⁺-вмісних зразків валової стехіометрії CaUZr₂O₇ і Ca_{0,5}GdU_{0,5}Zr₂O₇, у складі яких пірохлор відсутній, а присутні оксиди (Ca, U, Zr)O_{2-x} і (Ca, Gd, U, Zr)O_{2-x} зі структурою флюоритового типу [9]. Заміщення Zr⁴⁺ катіоном меншого за розміром Ti⁴⁺ призводить до появи пірохлорових фаз (зразки цільового складу Ca_{1,0}Ce_{1,0}Ti_{1,5}Zr_{0,5}O₇, Ca × CeZrTiO₇ і Ca_{0,5}GdCe_{0,5}ZrTiO₇).

Таким чином, проведені дослідження фазового складу пірохлорових керамік ряду (Ca_{1-x}Sr_xCe)(Ti_{2-y}Zr_y)O₇ (0 ≤ x ≤ 1; 1 ≤ y ≤ 2) дозволяють зробити наступні основні висновки.

1. Кераміка цільового складу Ca_{1,0} × Ce_{1,0}Ti₂O₇ (x = 0; y = 0) містить тільки пірохлорову фазу. У випадку заміщення Ti на Zr для отримання сполук складу Ca_{1,0}Ce_{1,0}Ti_{1,5} × Zr_{0,5}O₇ (x = 0; y = 0,5) і Ca_{1,0}Ce_{1,0}Ti_{1,0}Zr_{1,0}O₇ (x = 0; y = 1) поряд з основною пірохлоровою фазою (65–70 об. %) фіксуються перовськітова (20–25%) і домішкова флюоритова (CeO₂) фази.

2. Заміщення Ca на Sr у титанатних зразках ряду (0 ≤ x ≤ 1; y = 0) сприяє утворенню перовськітової фази; виявлено присутність трьох фаз: перовськітової — основна (75–80 об. %), пірохлорової (10–15 %) і флюоритової.

3. За присутності 0,5 атомів Zr на ф. о. (x = 0,2; y = 0,5) основною фазою стає пірохлор. Виявлено також перовськітову і флюоритову фази у майже рівних частинах. Основна кількість Ce фіксується у пірохлорі і флюоритовій фазі на основі церіаніту. Остання містить близько 13–14 мас. % ZrO₂. Стронцій переважно фіксується у перовськіті, а його вміст у пірохлорі складає 1–1,6 мас. % (за SrO). У зразку зі співвідношенням Ti/Zr = 1 (x = 0,2; y = 1,0) фіксуються дві фази: пірохлорова і перовськітова майже у рівних частинах. Фази на основі церіаніту не виявлено.

5. Цирконатні зразки (0 ≤ x ≤ 1; y = 2) характеризуються наявністю складних оксидів зі структурами флюориту на основі ZrO₂ (основна фаза) і цирконатного перовськіту (10–15 об. %). Пірохлорові фази не виявлені. Флюоритова фаза містить від 24 до 32 мас. % CeO₂. Вміст Sr у перовськіті складає від 25 до 40 %.

6. Утворення сполук зі структурними типами пірохлору, флюориту і перовськіту пов'язано, окрім умов синтезу, з кристалохімічними критеріями стійкості цих структур.

1. Рубинчик Я.С. Соединения двойных оксидов редкоземельных элементов. — Минск : Наука и техника, 1974. — 138 с.
2. Собонович Е.В., Шабалін Б.Г., Тітов Ю.О. та ін. Мінералоподібні матриці зі структурою пірохлору для іммобілізації актиноїдів і лантанодів, виділених з високо- і середньоактивних відходів // 36. наук. пр. ІГНС НАН та МНС України. — 2008. — № 15. — С. 86–93.
3. Торопов Н.А., Барзаковский В.Л., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем : Справ. — 2-е изд., доп. — Л. : Наука, 1969. — 882 с.
4. Умланд Ф., Янсен А., Гирич Д. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. — М. : Мир, 1975. — 533 с.
5. Уэллс А.Ф. Структурная неорганическая химия / Пер. с англ. П.Н. Зеркого, под ред. М.Л. Порай-Кошица. — М. : Мир, 1988. — 564 с.
6. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. — М. : Атомиздат, 1972. — 248 с.
7. Шабалін Б.Г., Тітов Ю.О. Синтез керамічних матриць на основі штучних сполук зі структурами цирконоліту, пірохлору і гранату // Мінерал. журн. — 2009. — 31, № 4. — С. 49–59.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений : В 2 т. — М. : Химия, 1969. — 1206 с.
9. Юдинцев С.В. Структурно-химический подход к выбору кристаллических матриц для иммобилизации актиноидов // Геология руд. месторождений. — 2003. — 43, № 2. — С. 172–188.
10. Cauley R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation // J. Appl. Phys. — 1980. — 51, No 1. — P. 290–294.
11. Klee W.E., Weitz C.J. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore type compounds in series Re₂Ti₂O₇, Re₂Zr₂O₇, Re₂Hf₂O₇ // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1969. — 31. — P. 2363–2368.
12. Lumpkin G.R., Ewing R.C., Williams C.T., Mariano A.N. An overview of the crystal chemistry, durability, and radiation damage effects of natural pyrochlore // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2001. — 663. — P. 921–934.
13. Lumpkin G., Smith K., Blackford M. Heavy ion irradiation studies of columbite, brannerite, and pyrochlore structure types // J. Nucl. Mater. — 2001. — 289. — P. 177–187.
14. Patwe S.J., Tuagi A.K. Solubility of Ce⁴⁺ and Sr²⁺ in the pyrochlore lattice of Gd₂Zr₂O₇ for simulation of Pu and alkaline earth metal // Ceramics Intern. — 2006. — 32, No 5. — P. 445–548.

15. Powder diffraction file 2003. PDF-2, Database. Sef. 1—89.
 16. Raison P.E., Haire R.G., Sato T. Ogawa D. Fundamental and technological aspects of actinide oxide pyrochlores : Relevance for immobilization matrices // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 1999. — 556. — P. 3—10.
 17. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. — 1976. — 32. — P. 151—167.

Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН та МНС України, Київ

Надійшла 31.05.2010

Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Житомир. держ. ун-т ім. Івана Франка, Житомир

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

РЕЗЮМЕ. С целью исследования иммобилизации четырехвалентных актиноидов и продуктов деления в пирохлоровые матрицы изучены фазовый состав и распределение элементов-имитаторов радионуклидов (Ce^{4+} и Sr^{2+}) в структуре фаз керамических образцов с общей формулой $^{VIII}(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ce^{4+})^{VI}(Ti, Zr)_2O_7$. Керамические образцы получены методом холодного прессования и спекания термообработанной шихты совместно осажденных гидрокарбонатов. В титанатной системе при замещении Ca на Sr образуются перовскитовая фаза — основная, пирохлоровая, а также церианит. В присутствии Zr в количестве до 1 атома на ф. е. основной фазой становится пирохлор. В цирконатной системе выявлены сложные оксиды со структурами флюорита (основная фаза) и перовскита. Пирохлоровые фазы не обнаружены. Образование соединений со структурными типами пирохлора, флюорита и перовскита связывается с кристаллохимическими критериями стойкости этих структур.

SUMMARY. Phase composition and distribution of elements-imitators of radionuclides (Ce^{4+} and Sr^{2+}) in the phase structure of ceramic samples with general formula $^{VIII}(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ce^{4+})^{VI}(Ti, Zr)_2O_7$ have been investigated with the aim of studying immobilization of tetravalent actinides and fission products into the pyrochlore matrices. Ceramic tablets produced by the cold pressing and sintering method have been applied for the thermal treated mixture of co-precipitated hydroxycarbonate. The next procedure involving such basic stages was used: Step 1. Preparation and analysis of $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $TiCl_4$, $ZrO(NO_3)_2$ aqueous solutions of salts. The concentrations of $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ solutions are determined by trilonometric analysis, $TiCl_4$ and $ZrO(NO_3)_2$ — by weighting method.

Step 2. Production of the mixture of aqueous solutions of elements in the proportion, which is suitable to stoichiometry of predetermined composition.

Step 3. Production of precipitant — aqueous buffered solution $NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$ with pH 8—9.

Step 4. Co-precipitation of elements by introduction of solution of salts into precipitant with intensive stirring and heating (60—70 °C). The intimacy of precipitation was checked by the appropriate qualitative reactions.

Step 5. Thermal treatment of dried homogenous precipitate (90 °C for 3 hours) at 1100 °C over a period of 2—3 hours in the alumina crucible out of doors.

Step 6. Cold pressing (200—400 MPa) of polycrystalline powders (~1.5 g) for tablets (10—12 mm in diameter, 3—4 mm high), sintering (1200—1250 °C for 3 hours, heating and cooling velocity range up to 10°/min) and cooling.

The samples are investigated by the methods of X-ray diffraction (XRD) globules, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analyses (EDS).

Surface of sintered ceramics is characterized by availability of complex associates 10—20 μm in size composed by mix of firmly bound irregularly shaped globules and dissimilar dispersiveness. Separate pores 1—3 μm in size are met.

Diffraction patterns of all Sr-containing titanate samples are similar and contain reflexes of two phases: perovskite and pyrochlore ones. Besides, there is a minor quantity (to 10 vol. %) of cerianite phase wherein CeO_2 content is about 97—98.5 wt. %. When identifying the composition of perovskite and pyrochlore phases by qualitative EDS analysis, the Sr-containing titanate samples were not mostly observed which is caused by small-size of grains and their interpenetration.

Pyrochlore becomes a basic phase when Zr ranges up to 1 of atom in formula unit. Perovskite phase and the phase on the basis of CeO_2 make up roughly 40 vol. % being in approximately equal relationship. Pyrochlore phase contains a minor quantity of Sr (to 1—1.2 wt. % by SrO) and a greater part of its mass is contained in the perovskite phase. Cerium is distributed among three phases. In the phase on the basis of CeO_2 the quantity from 82 to 87 wt. % of Ce (by CeO_2) phase is fixed and the remainder — Zr.

Complex oxides with fluorite structures (basic phase) and perovskite are formed in the zirconate system. Pyrochlore phases are not revealed. The phases on the basis of ZrO_2 contain from 24 to 32 wt. % of CeO_2 . The dominant part of Sr is isomorphically fixed in the zirconate perovskite. The Ce^{4+} content in perovskite phase makes up 5—7 % (by CeO_2) and does not exceed 0.1 of the formula unit.

Formation of compounds with structural types of pyrochlore, fluorite and perovskite is associated with crystallochemical stability criteria of these structures.

УДК 549.057 + 544.77

О.М. Лавриненко

УТВОРЕННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ФЕРИТІВ ЗАЛІЗА, КОБАЛЬТУ І ЦИНКУ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ

Проведено дослідження особливостей процесу формування ультрадисперсних феришпінелей на поверхні сталевго електрода під час його контакту з водним дисперсійним середовищем, що містить катіони електронегативних металів, в умовах контрольованої аерації системи киснем повітря. Показано, що головними залізооксидними мінералами, які утворюються за таких умов, є Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідрокси-ди — *Green Rust*, гетит, лепідокрокіт і ферити відповідних 3d-металів. Процес фазоутворення контролюється проходженням катодного процесу, який нейтралізує рН приелектродного простору, надходженням в систему окисника та хімічним складом дисперсійного середовища.

E-mail: alena-lavryu@yandex.ru

Вступ. На теперішній час стрімкий розвиток нанобіотехнологій призвів до виникнення потреби в біологічно активних ультрадисперсних (нанорозмірних) структурах, які мають фери-магнітні властивості, зокрема, оксидах заліза або феритах 3d-металів — феришпінелях [11]. Залізооксидні мінерали з нанометровим розміром частинок, переважно штучного походження, використовуються як магнітні носії лікарських препаратів для їх керованого транспорту в магнітному полі [10], для створення контрольованих локальних гіпертермічних зон [18, 19], біосенсорів [13], засобів ранньої діагностики онкологічних захворювань [24] та таргетної терапії [28]. Залежно від природи катіонів, які входять до кристалічних ґраток феришпінелей, ультрадисперсні залізооксидні мінерали проявляють унікальні фізико-, колоїдно-хімічні та біологічні властивості, що розширює можливості їх застосування у різних системах у ході вирішення окремих задач. Наприклад, нами було показано [4], що частинки феришпінелей кобальту та міді штучного походження принципово розрізняються за каталітичною активністю по відношенню до ліпідів та ферментів антиоксидантного захисту організму, що має важливе значення у процесі створення нових терапевтичних засобів.

Під час проведення медико-біологічних досліджень найчастіше використовують нанорозмірні частинки магнетиту Fe_3O_4 , магеміту $\gamma-Fe_2O_3$ або фериту кобальту $CoFe_2O_4$. Синтез останніх проводять за допомогою багатьох відомих методів, зокрема сумісного осадження солей заліза і кобальту в лужному дисперсійному середовищі з термічною обробкою осадів [22, 29], золь-гель синтезу [25], гідротермального синтезу [26], синтезу в полімерних мембранах [16], термічного синтезу в присутності органічних речовин [23, 27] та ін. Їх впровадження потребує спеціального обладнання та виконання жорстких вимог щодо технології проведення процесу фазоутворення.

Взаємодія катіонів кобальту з рентгеноаморфними гідроксидами заліза [14], Fe(II)-Fe(III) шаруватими подвійними гідроксидами (ШПГ) [21], феригідритом [20], оксидами заліза [15] проходить за сорбційним механізмом. Результатом такої взаємодії в окремих випадках стає фазове перетворення оксигідроксидів із залученням до кристалічних ґраток катіонів 3d-металів і утворенням відповідних феритів [17, 20], також типовими процесами є реакція обміну катіонів Fe(II) на катіони 3d-металів у структурі магнетиту або їх вбудовування у кристалічні ґратки магеміту [15, 21].

У процесі утворення ультрадисперсних фаз феришпінелей у водному дисперсійному се-

© О.М. Лавриненко, 2010

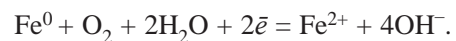
редовищі або внаслідок електрохімічного процесу на поверхні залізних (сталевих) електродів [5], крім хімічного складу і значення рН дисперсійного середовища, режиму окиснення, температури, важливу роль відіграє природа катіонів 3d-металів, впливаючи на колоїдно-хімічний механізм формування залізооксидних фаз, морфологію і розмір частинок, тип їх структури та фізико-хімічні властивості.

У зв'язку з цим **метою** даного дослідження стало встановлення особливостей зародження залізооксидних фаз і формування ультрадисперсних частинок феришпінелей на поверхні сталевго електрода, який контактує з водними розчинами, що містять катіони електронегативних металів (Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)), за умов вільного надходження до системи окисника.

Об'єкти і методи дослідження. Отримання ультрадисперсних залізооксидних мінералів проводили на поверхні залізного (сталевго) електрода після його попередньої обробки розчином сірчаної кислоти для активування поверхні і видалення з неї шару корозійних продуктів — суміші оксигідроксидів та оксидів заліза [7]. У ході процесу формування поверхневих структур електрод обертався, що забезпечувало змінний контакт його поверхні з повітрям і дисперсійним середовищем і сприяло насиченню приповерхневої плівки киснем повітря [5]. Як дисперсійне середовище використано розчини хлоридів кобальту, цинку та нікелю в діапазоні значень концентрації $1-1 \cdot 10^3$ мг/дм³ і діапазоні значень рН 2,5—12,5. Дослідження проводили за допомогою методів рентгенофазового і термогравіметричного аналізу, просвітлювальної електронної мікроскопії. Дифрактограми знімали на ДРОН-УМ1 з $\text{CoK}\alpha_{\text{ср}}$ випромінюванням і нікелевим фільтром. Для детектування рентгенівського випромінювання використовували сцинтиляційний лічильник БДС-6. Режим зйомки — 1°/хв; граничний кут Вульфа-Брегга — 80—90°. Комплексний термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D системи Ф. Паулік, І. Паулік, Л. Ердеї. Наважку зразка масою 300—400 мг нагрівали до $T = 1000$ °С, швидкість нагріву 10 °С/хв. Чутливість каналів $T = 500$, $TG = 500$, $DTG = 250$, $DTA = 250$. Електронні мікрофотографії отримували на електронному мікроскопі ПЕМ-У фірми "Selmi". Нанесення частинок на мідні сітки, вкриті плівкою колодію, проводили в

ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2ТМ з використанням пристрою, запатентованого в [1] за методикою [3], перевага якої полягає в одночасній дії магнітного поля і ультразвуку, що забезпечує формування моношару на плівці-основі.

Результати дослідження та їх обговорення. В основу утворення ультрадисперсних структур на поверхні сталевго електрода покладено просторово розділену електрохімічну реакцію анодного розчинення залізної складової (феросплаву) з надходженням у дисперсійне середовище катіонів Fe(II) і деполаризацію кисню на катодних ділянках (графіті та цементіті) з утворенням гідроксилу за рівнянням



У присутності кисню катіони Fe(II) окиснюються і гідролізують з формуванням спектра реакційно здатних аквагідроксокомплексів Fe(II) і Fe(III). Таким чином, на поверхні сталі складаються сприятливі умови для утворення зародків залізооксидних фаз. Як показали наші дослідження [9], особливість такої системи полягає в її здатності до саморегулювання — нейтралізації ("вирівнювання") значення рН навколо електродного простору в діапазоні вихідних значень 2,5—11,5 до 6,5—8,5, що можливе завдяки катодному процесу, який проходить або з утворенням гідроксилу OH^- в нейтральному середовищі, або шляхом зв'язування протонів H^+ у кислому.

Уведення у дисперсійне середовище катіонів іншої природи ускладнює утворення ультрадисперсних залізооксидних мінералів на поверхні сталі та призводить до формування додаткових фаз феритів відповідних металів, їх оксидів, основних солей. У прикладному аспекті найбільший інтерес викликають умови проведення процесу, за яких до фазового складу осадів входять індивідуальні фази ультрадисперсних феритів або оксидів заліза різних кристалграфічних модифікацій. У наших дослідженнях [6, 8] було розраховано термодинамічні функції реакцій утворення феришпінелей з урахуванням продуктів гідролізу та форми знаходження у водному дисперсійному середовищі Fe(II), Fe(III), Zn(II), Ni(II), Co(II) і Cu(II) в діапазоні значень рН від 1,5 до 12,0 за стандартних умов проведення процесу фазоутворення. Теоретичні розрахунки показали принципову можливість проходження реакцій утворення феритів за участю Fe(II)

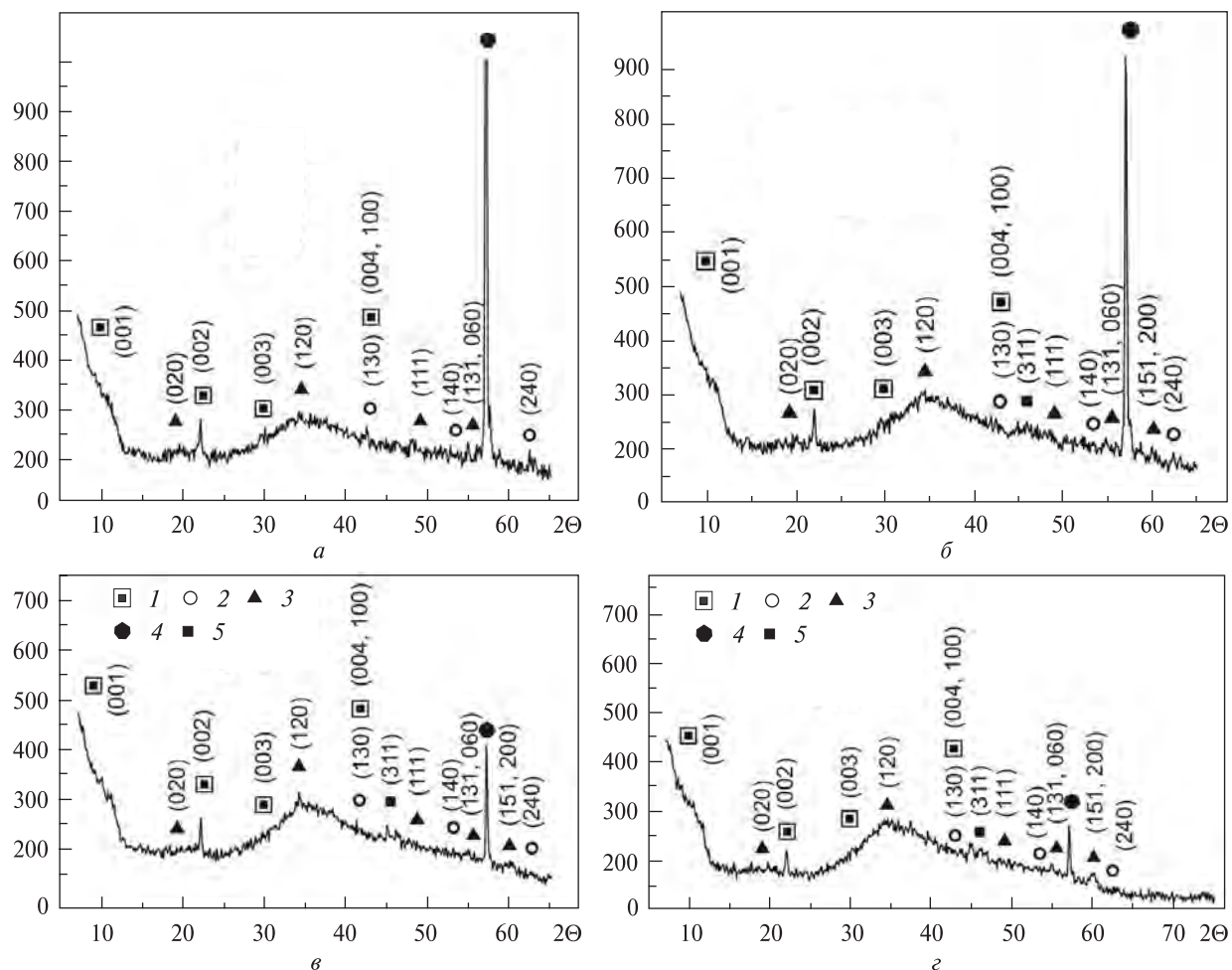


Рис. 1. Дифрактограми залізооксидних фаз, утворених на поверхні сталі під час контакту з розчином хлориду кобальту за значення рН = 11 через: а – 1 год, б – 5, в – 24, з – 48 год після початку фазоутворення. Цифрами позначені фази: 1 – гідроксисульфатного Green Rust, 2 – гетиту α -FeOOH, 3 – лепідокрокіту γ -FeOOH, 4 – металевого заліза (сталі) Fe^0 , 5 – фериту кобальту CoFe_2O_4

Fig. 1. XRD-data of iron oxides phases were formed on steel surface under its contact with cobalt chloride solutions at pH = 11.0 after: a – 1 h, б – 5, в – 24, з – 48 h. Figures designate the corresponding phases: 1 – hydroxysulphate Green Rust, 2 – goethite α -FeOOH, 3 – lepidocrocite γ -FeOOH, 4 – metal iron (steel) Fe^0 , 5 – cobalt ferrite CoFe_2O_4

у формі FeOH^+ або $\text{Fe}(\text{OH})_2$, кисню та катіонів або гідроксидів інших двовалентних металів, які входять до структури феришпінелі [6]. З іншого боку, утворення феритів у таких системах можливе і під час взаємодії оксигідроксидів заліза (лепідокрокіту γ -FeOOH або гетиту α -FeOOH) з двовалентними металами у формі катіонів, комплексів або гідроксидів [8]. Таким чином, варіювання хімічного складу дисперсійного середовища дає змогу добирати специфічні умови фазоутворення, за яких у системі розвиваються окремі фази залізооксидних мінералів.

Для експериментального дослідження впливу значення рН дисперсійного середовища на

процес фазоутворення нами було вибрано водні розчини хлориду кобальту з концентрацією $\text{Co}^{2+} = 100 \text{ мг/дм}^3$ в діапазоні значень рН 2,5–11,5. Процес формування залізооксидних фаз проводили до досягнення системою стаціонарного стану, за якого зберігається сталим хімічний склад і значення рН дисперсійного середовища, а також маса утвореної дисперсної фази. На рис. 1 представлені дифрактограми зразків, отриманих на поверхні сталевого електрода *in situ* протягом перших двох діб за вихідного значення рН = 11,0.

Виходячи з отриманих даних, у перші години контакту сталевого електрода з диспер-

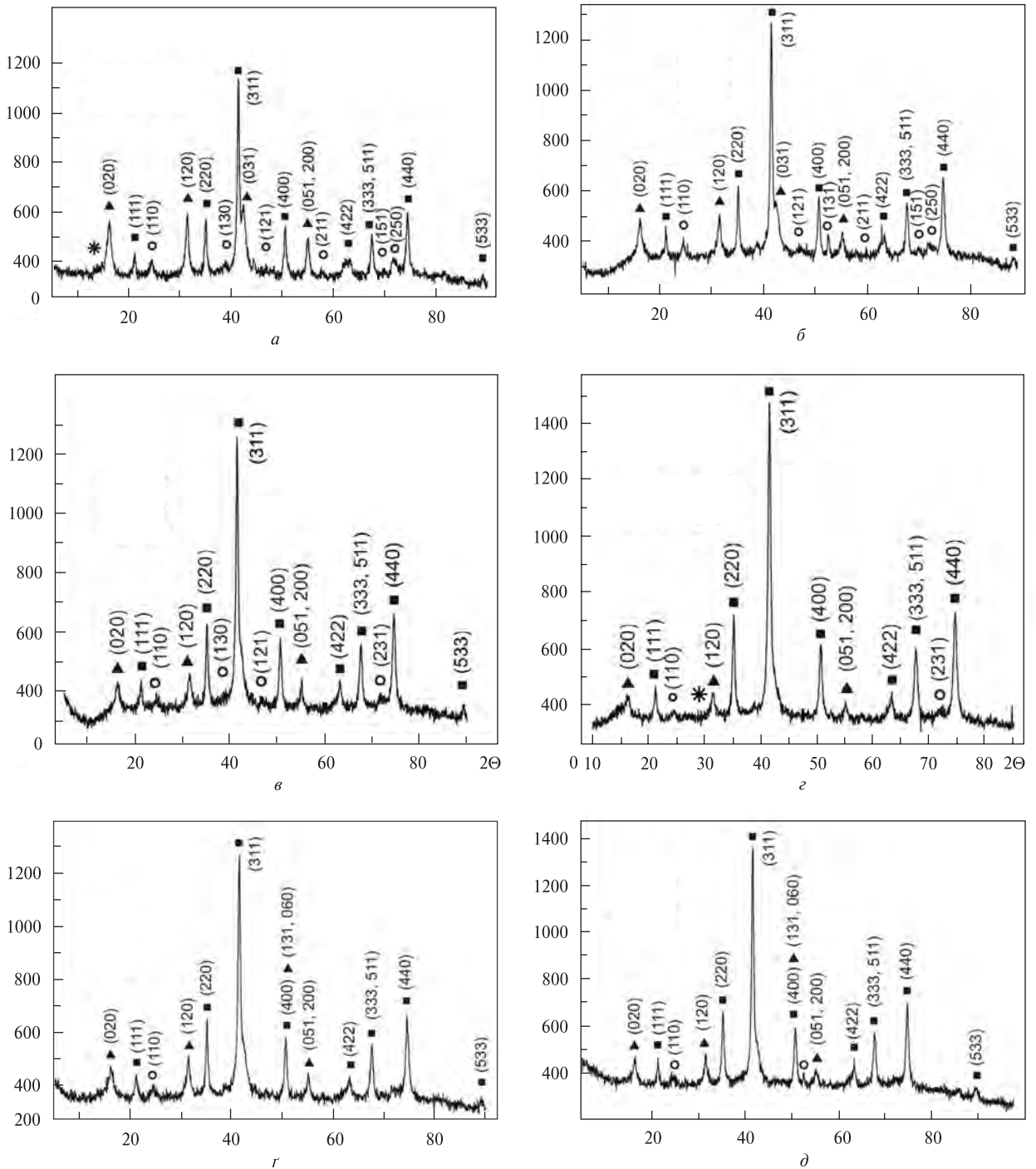


Рис. 2. Дифрактограми залізооксидних фаз, отриманих під час контакту сталевго електрода з розчинами хлориду кобальту на поверхні (ПШ) (за обмеженого доступу окисника) та у приповерхневому шарі (ППШ), насиченому киснем: *a* – pH = 2,5 (ППШ); *б* – pH = 2,5 (ПШ); *в* – pH = 4,0 (ППШ), *г* – pH = 4,0 (ПШ); *р* – pH = 6,5 (ППШ); *д* – pH = 6,5 (ПШ); *е* – pH = 9,5 (ППШ); *е* – pH = 9,5 (ПШ); *ж* – pH = 11,0 (ППШ); *з* – pH = 11,0 (ПШ); *у* – pH = 12,0 (ППШ); *і* – pH = 12,0 (ПШ). Цифрами позначені фази: 1 – Green Rust I; 2 – гетиту α -FeOOH; 3 – лепідокрокіту γ -FeOOH; 4 – фериту кобальту CoFe_2O_4 (див. також с. 35)

Fig. 2. XRD-data of iron oxide phases were formed on steel surface under its contact with cobalt chloride solutions on steel surface (at limited oxidation) and in aerated near-surface layer: *a* – at pH = 2.5 in surface layer (SL); *б* – at pH = 2.5 in near-surface layer (NSL); *в* – at pH = 4.0 (SL); *г* – at pH = 4.0 (NSL); *р* – at pH = 6.5 (SL); *д* – at pH = 6.5 (NSL); *е* – at pH = 9.5 (SL); *е* – at pH = 9.5 (NSL); *ж* – at pH = 11.0 (SL); *з* – at pH = 11.0 (NSL); *у* – at pH = 12.0 (SL); *і* – at pH = 12.0 (NSL). Figures designate the corresponding phases: 1 – Green Rust I; 2 – goethite α -FeOOH; 3 – lepidocrocite γ -FeOOH; 4 – cobalt ferrite CoFe_2O_4 . (see p. 35 as well)

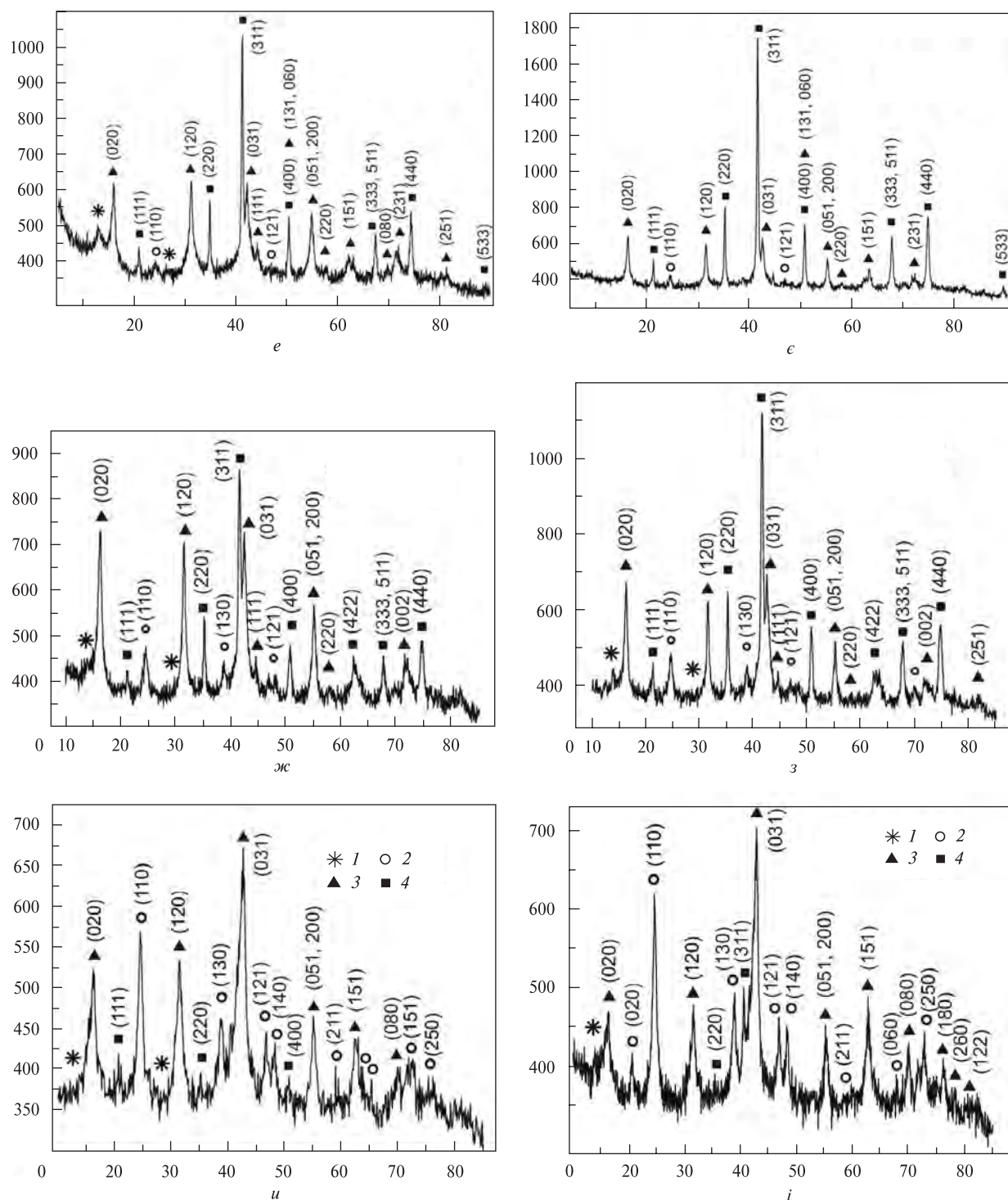


Рис. 2. Закінчення

Fig. 2. The end

сійним середовищем на поверхні спостерігається зародження структур Fe(II)-Fe(III) ШПГ — $GR(SO_4^{2-})$ — з розширеною формулою $Fe_4^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12}SO_4 \cdot 8H_2O$ і продуктів їх перетворення — фаз оксигідроксидів заліза — гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ і лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$, а

протягом 5 год зареєстровано появу найінтенсивнішого (100) піка фази фериту кобальту $CoFe_2O_4$. Вірогідною причиною утворення саме гідроксисульфатного GR, на нашу думку, є обробка електрода розчином сірчаної кислоти і практично миттєве зародження фази

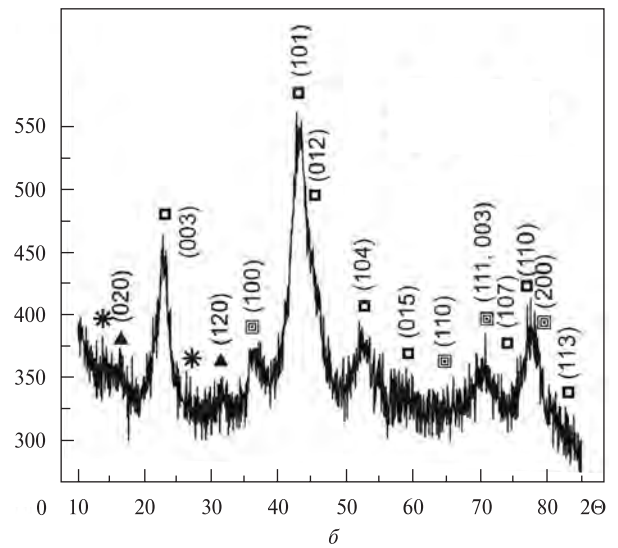
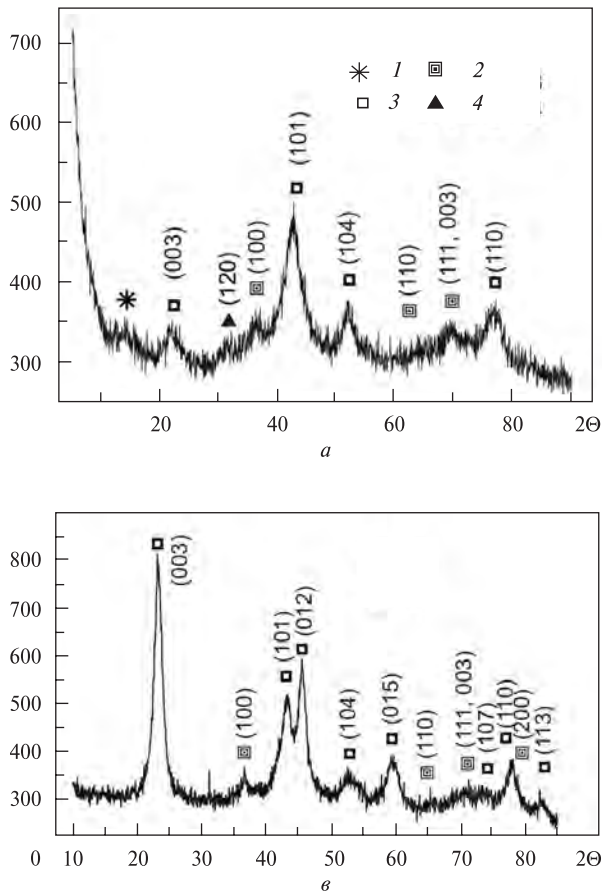


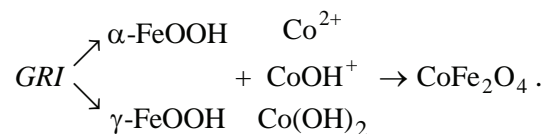
Рис. 3. Дифрактограми фаз, утворених у розчині хлориду кобальту: а – рН = 9,5; б – рН = 11,0; в – рН = 12,0. Цифрами позначені фази: 1 – Green Rust I; 2 – гідроксиду заліза Fe(OH)₂; 3 – гетерогеніту CoO(OH); 4 – лепідокрокіту γ-FeOOH

Fig. 3. XRD-data of phases were formed in cobalt chloride solutions: а – at pH = 9.5; б – at pH = 11.0; в – at pH = 12.0. Figures designate the corresponding phases: 1 – Green Rust I; 2 – ferrous hydroxide Fe(OH)₂; 3 – heterogenite CoO(OH); 4 – lepidocrocite γ-FeOOH

GR(SO₄²⁻) на активованих ділянках поверхні. Частинки Green Rust мають високу адгезію до поверхні сталі і не видаляються шляхом промивання електрода дистильованою водою до початку експерименту.

На рис. 2 наведено дифрактограми фаз, утворених на поверхні сталевго електрода (за умов обмеженого надходження окисника) і в його насиченому киснем повітря приповерхневому шарі. Експеримент проводили за концентрації кобальту 100 мг/дм³ в діапазоні значень рН 2,5–11,5. Аналіз дифрактограм (рис. 2) свідчить, що у всьому вибраному для експерименту діапазоні значень рН на поверхні сталевго електрода та в його приповерхневому шарі розвинені лише чотири залізооксидні фази: Fe(II)-Fe(III) ШПГ – Green Rust I, який завдяки присутності в дисперсійному середовищі аніонів хлору, ймовірно, належить до хлоридного Green Rust GR(Cl⁻), оксигідроксида заліза – гетит α-FeOOH і лепідокрокіт γ-FeOOH та ферит кобальту CoFe₂O₄. Отримані дані дають змогу зробити ряд припущень щодо колоїдно-хімічних процесів, які відбуваються внаслідок контакту сталевго

електрода з розчином CoCl₂ і киснем повітря. В першу чергу, мова йде про те, що всі вказані залізооксидні мінерали з великою вірогідністю входять у ланцюжок фазових перетворень:



По-друге, процес формування фаз проходить безперервно: від зародження Green Rust, його окиснення з перетворенням у фази оксигідроксидів, через їх взаємодію з кобальтом, який міститься в дисперсійному середовищі, до формування структури ферішпінелі. Потретье, на поверхні сталевго електрода та в його приповерхневому шарі складаються специфічні (буферні) умови, що регулюються електрохімічною реакцією на поверхні, за яких широкий діапазон значень вихідного рН звужується і наближається до слаболужного. Водночас у всьому вихідному діапазоні рН простежується залежність інтенсивності піків кожної фази та ступеня досконалості її структури від надходження до системи окисника:

загалом надлишок окисника сприяє розвитку оксигідроксидів заліза, вірогідно, коагуляційної структури, а його нестача — розвитку фази фериту кобальту конденсаційно-кристалізаційної структури. Інша особливість стосується фази гетиту α -FeOOH, розвиток якої зареєстровано в умовах граничних значень рН: 2,5–4,0 та 11,0–12,0. Найсприятливіші умови утворення фази фериту кобальту CoFe_2O_4 , навпаки, формуються в нейтральному середовищі. Таким чином, зміна значень рН дисперсійного середовища слабо впливає на процес утворення залізооксидних фаз і їх розподіл (мас. %) у складі осаду, який утворюється в системі сталевго електрода.

У дисперсійному середовищі, на віддалі від поверхні електрода, за даних умов проходження процесу, склад ультрадисперсних фаз інший. На рис. 3 представлені дифрактограми

осадів, отриманих у розчинах хлориду кобальту у вихідному діапазоні значень рН 9,5–12,0.

За даними РФА (рис. 3), у дисперсійному середовищі розвиток структур проходить шляхом утворення *Green Rust I* → гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$ → лепідокрокіту γ -FeOOH, тобто, згідно [12], під час топотактичної перебудови кристалічних ґраток без їх руйнування. Розвиток кобальтвмісних фаз, на нашу думку, може проходити у дві стадії [8]: утворення гідроксиду $\text{Co}(\text{OH})_2$ і його часткового окиснення до фази гетерогеніту $\text{CoO}(\text{OH})$. У таких умовах утворення структури фериту кобальту CoFe_2O_4 не відбувається.

Експериментальні дослідження процесів утворення залізооксидних фаз на поверхні сталевго електрода під час його контакту з розчинами хлориду, сульфату і нітрату цинку [7] показали, що за будь-яких умов проведен-

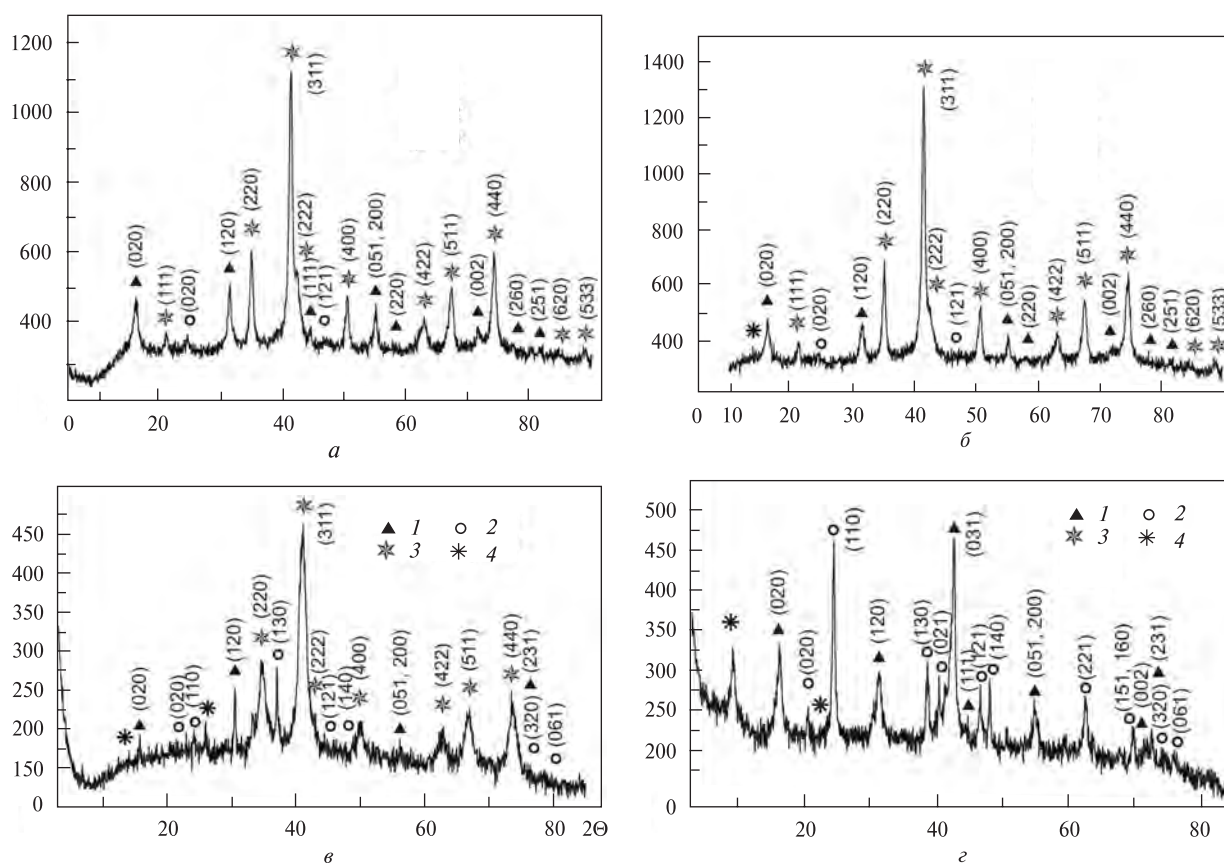


Рис. 4. Дифрактограми фаз, утворених у присутності хлориду цинку: *a* — на поверхні та у приповерхневому шарі; *b* — за відсутності окисника; *v* — під час примусової аерації системи; *z* — фази, утворені у процесі контакту розчину хлориду нікелю з поверхнею сталі. Цифрами позначені фази: 1 — лепідокрокіт γ -FeOOH; 2 — гетит α -FeOOH; 3 — ферит кобальту CoFe_2O_4 ; 4 — *Green Rust I*

Fig. 4. XRD-data of phases were formed in the presence of zinc chloride: *a* — on steel surface and *b* — under lack of oxidant in the near-surface layer; *v* — during forced aeration of the system; *z* — phases formed by contact of nickel chloride solution with steel surface. Figures designate the corresponding phases: 1 — lepidocrocite γ -FeOOH, 2 — goethite α -FeOOH, 3 — cobalt ferrite CoFe_2O_4 , 4 — *Green Rust I*

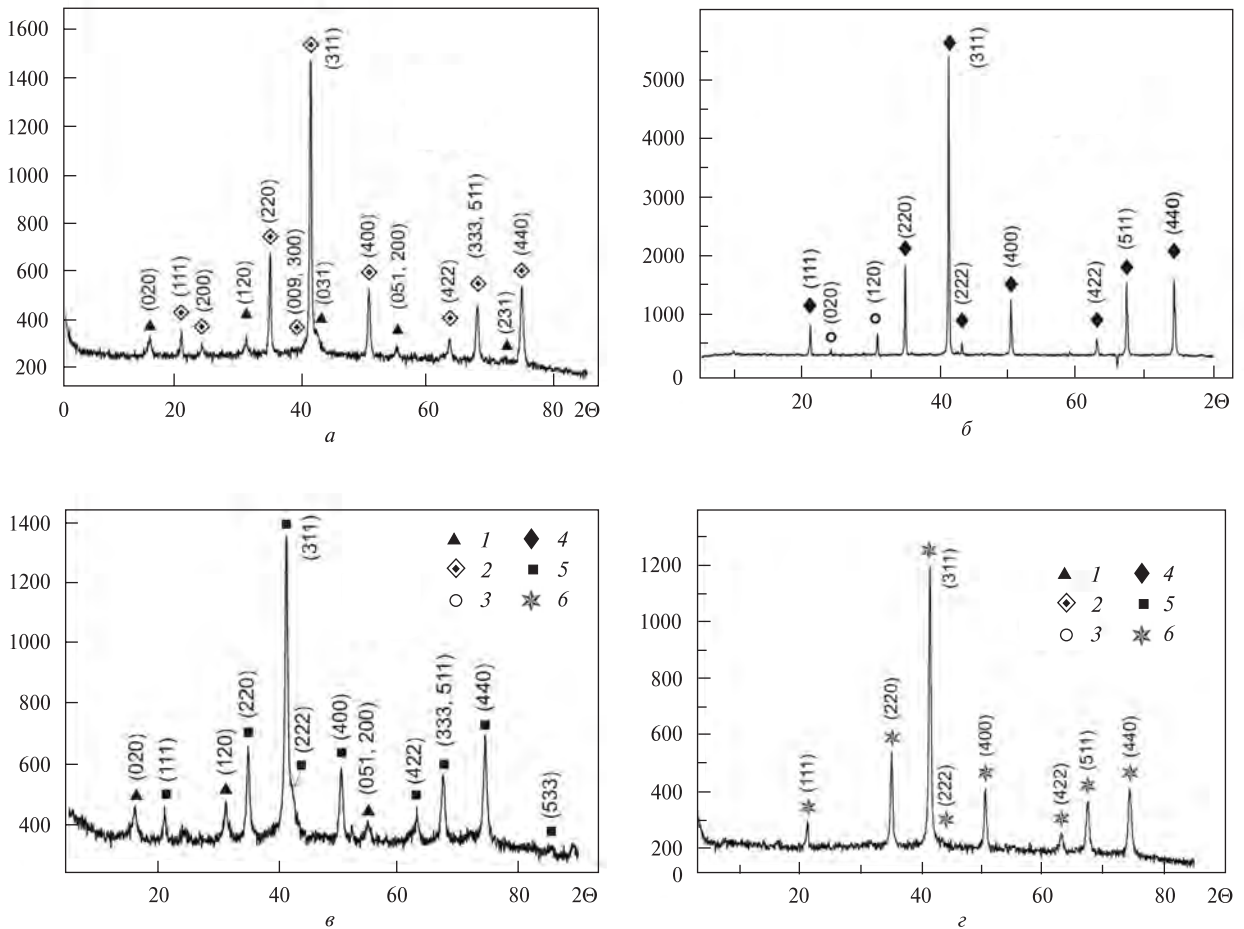


Рис. 5. Дифрактограми нанорозмірних поверхневих фаз: а – магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; б – магнетиту Fe_3O_4 ; в – фериту кобальту CoFe_2O_4 ; з – фериту цинку ZnFe_2O_4 . Цифрами позначені фази: 1 – лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$; 2 – магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 3 – гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$; 4 – магнетиту Fe_3O_4 ; 5 – фериту кобальту CoFe_2O_4 ; 6 – фериту цинку ZnFe_2O_4

Fig. 5. XRD-data of nanodimensional phases formed on steel surface: а – maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; б – magnetite Fe_3O_4 ; в – cobalt ferrite CoFe_2O_4 ; з – zinc ferrite ZnFe_2O_4 . Figures designate the corresponding phases: 1 – lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$; 2 – maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 3 – goethite $\alpha\text{-FeOOH}$; 4 – magnetite Fe_3O_4 ; 5 – cobalt ferrite CoFe_2O_4 ; 6 – zinc ferrite ZnFe_2O_4

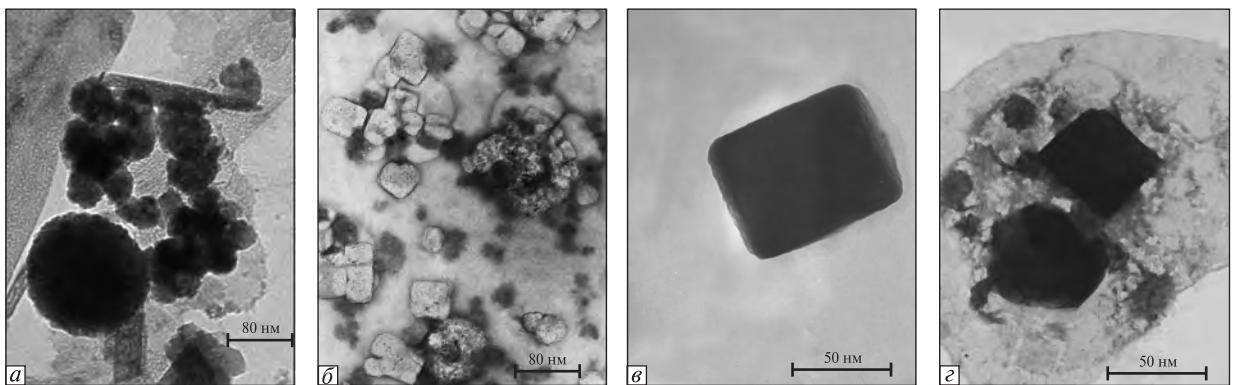


Рис. 6. Електронні мікрофотографії нанорозмірних поверхневих фаз: а – магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; б – магнетиту Fe_3O_4 ; в – фериту кобальту CoFe_2O_4 ; з – фериту цинку ZnFe_2O_4

Fig. 6. TEM images of nanodimensional phases formed on steel surface: а – maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; б – magnetite Fe_3O_4 ; в – cobalt ferrite CoFe_2O_4 ; з – zinc ferrite ZnFe_2O_4

ня процесу до складу ультрадисперсних залізооксидних осадів входять фаза фериту цинку $ZnFe_2O_4$ і переважно фази α - і γ -оксигідроксидів заліза. Тобто процес фазоутворення у цинквмісних системах триває аналогічно процесам, що властиві системі хлориду кобальту. На рис. 4 представлені дифрактограми зразків, отриманих на поверхні сталевго електрода та у його приповерхневому шарі унаслідок контакту сталі з розчином хлориду цинку за значень $pH = 6,5$. Аналіз даних вказує на те, що в складі осаду наявні фази гетиту α - $FeOOH$, лепідокрокіту γ - $FeOOH$ і фериту цинку $ZnFe_2O_4$. Водночас присутність у дисперсійному середовищі катіонів і комплексів нікелю [7] призводить до утворення на поверхні сталі разом з фазою фериту нікелю $NiFe_2O_4$ інших нікельвмісних фаз, зокрема, його оксидів і гідроксидів, або у складі ультрадисперсних осадів взагалі відсутні нікельвмісні фази. У цьому випадку нікель залишається в дисперсійному середовищі у формі іонів або комплексів (рис. 4, з). Причина таких відмінностей полягає у співвідношенні стандартних електродних потенціалів E° , В металів [2]: $Zn^{2+}/Zn = -0,76$ В; $Fe^{2+}/Fe = -0,44$; $Co^{2+}/Co = -0,28$; $Ni^{2+}/Ni = -0,25$ В до компромісного потенціалу гальванічних мікроелементів залізо—вуглець ($Fe-C$) $\sim (-0,24$ В) [9], розвинених на поверхні сталі. Так, у випадку взаємодії електронегативніших за залізо або компромісний потенціал гальванопари $Fe-C$ катіонів процес фазоутворення проходить із переважним формуванням феришпінелей, наприклад $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, в той час як практично однакові значення E° , В нікелю і компромісного потенціалу гальванопари $Fe-C$ ускладнюють або навіть унеможливають процес утворення нікелевої феришпінелі $NiFe_2O_4$.

Проведені дослідження показали, що для отримання окремих гомогенних частинок феришпінелей нанометрового розміру, які можуть бути використані на практиці як функціональний матеріал, постає низка задач, а саме — припинення процесу фазоутворення після формування на поверхні сталі шару нанорозмірних частинок феришпінелей, видалення частинок з поверхні електрода, їх перенесення в органічне або неорганічне дисперсійне середовище, обробка отриманого золю задля запобігання коагуляції та трансформації дисперсної фази. Розробка технологічних прийомів отримання нанорозмірних феришпінелей

на поверхні сталевго електрода дала змогу висвітлити головні чинники, важливі для отримання окремих залізооксидних фаз: контрольовано окиснені поверхні електрода для формування нанорозмірних зародків $Fe(II)$ - $Fe(III)$ ШПГ і порційне додавання в систему малих концентрацій солей двовалентних металів за умов обмеженого надходження окисника. На рис. 5 представлені дифрактограми зразків ультрадисперсних фаз феришпінелей: магеміту γ - Fe_2O_3 , магнетиту Fe_3O_4 , феритів кобальту $CoFe_2O_4$ та цинку $ZnFe_2O_4$. Наявність на дифрактограмах міжплощинних відстаней, які відповідають фазам лепідокрокіту γ - $FeOOH$ або гетиту α - $FeOOH$, вказує на те, що у процесі вилучення частинок із системи та їх контакту з киснем повітря під час знімання дифрактограм відбувається часткове руйнування структури феришпінелей та починається їх фазове перетворення на оксигідроксиди. На рис. 6 представлені електронні мікрофотографії частинок, отриманих на поверхні сталевго електрода за умов контрольованого надходження окисника і заданого хімічного складу дисперсійного середовища. Всі отримані часточки феришпінелей гомогенні, мають нанометрові розміри і досконалу структуру.

Висновки. 1. За допомогою методу рентгенофазового аналізу проведено дослідження особливостей процесу утворення ультрадисперсних залізооксидних фаз на поверхні сталевго електрода під час його контакту з розчинами, які містять електронегативні катіони. На прикладі системи хлориду кобальту показано, що електрохімічний механізм, який діє на поверхні сталі (анодне розчинення залізної складової та деполяризація кисню на катодних ділянках), регулює значення pH приелектродного простору, створюючи специфічні (буферні) умови, сприятливі для проходження процесу формування ультрадисперсних фаз феришпінелей.

2. Процес утворення ультрадисперсних мінералів на поверхні сталі відбувається за ланцюжком фазових перетворень від $Fe(II)$ - $Fe(III)$ ШПГ — *Green Rust*, через стадію оксигідроксидів заліза гетиту α - $FeOOH$ та лепідокрокіту γ - $FeOOH$, які взаємодіють з катіонами дисперсійного середовища з перетворенням на фази феришпінелей. Природа катіонів дисперсійного середовища впливає на процес формування залізооксидних фаз, їх тип, морфологію та властивості.

3. Регулювання режиму окиснення системи та хімічного складу дисперсійного середовища дає змогу цілеспрямовано отримувати на поверхні сталевго електрода нанорозмірні час-

тинки феришпінелей, які можуть бути використані як функціональні матеріали, у тому числі з метою проведення медико-біологічних досліджень.

1. А. с. 1033904 СССР. Способ для приготовления препаратов ферромагнитных веществ для электронной микроскопии и устройство для его осуществления / А.К. Дудченко, А.С. Кузема, И.Е. Гринько, И.С. Лялько // Открытия. Изобрет. — 1983. — № 29. — С. 159.
2. Быстрых Л.И. Химическая активность металлов. — Омск : Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1967. — 131 с.
3. Дудченко А.К., Гринько И.Е., Кузема А.С. Способ получения монослоя из частиц ферромагнитного порошка для электронной и оптической микроскопии // Порошковая металлургия. — 1998. — № 3—4. — С. 115.
4. Каталитическая активность наноразмерных феррошпинелей кобальта и меди в фосфолипидной модельной системе / Г.А. Долинский, Е.Н. Лавриненко, И.Н. Тодор и др. // Наноструктурное материаловедение. — 2010. — № 1. — С. 59—68.
5. Лавриненко О.М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо—вуглець (кокс) у водному середовищі : Автореф. дис. ... канд. хім. наук. — Київ, 2002. — 20 с.
6. Лавриненко О.М. Утворення ультрадисперсних феритів нікелю, міді та цинку в системі гальваноконтакту залізо—вуглець. 2. Аналіз колоїдно-хімічних механізмів утворення ультрадисперсних феритів у системі гальваноконтакту залізо—вуглець // Наук. вісті НТУ України "КПІ". — 2008. — № 3. — С. 119—129.
7. Лавриненко О.М., Мамуна С.В. Вплив складу активуючого розчину на процес цементації міді // VIII Міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство" (11—13 трав. 2005, НТУУ "КПІ", Київ). — К., 2005. — С. 108.
8. Лавриненко Е.Н., Нетребя С.В. Формирование наноразмерных структур в системе $\text{Ст3}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$ // Науч. и произв.-практ. сб. Тр. ОПУ. — 2008. — Вып. 2 (30). — С. 250—255.
9. О механизме процессов в гальванопаре железо—углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов / В.В. Зозуля, Е.Н. Лавриненко, В.А. Прокопенко, Н.В. Перцов // Укр. хим. журн. — 2000. — 66, № 7. — С. 48—50.
10. Розробка та властивості магніточутливих наноконкомпозитів для спрямованого транспорту лікарських засобів / А.Л. Петрановська, О.М. Федоренко, П.П. Горбик та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2005. — 3, вип. 3. — С. 812—823.
11. Чеканова А.Е. Биосовместимые магнитные наноматериалы на основе оксида железа (III) : Автореф. дис. ... канд. хим. наук / МГУ им. М.В. Ломоносова. — М., 2008. — 23 с.
12. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Ермилов Л.П., Горшков А.И. Образование и превращение лепидокрокита // Гипергенные окислы железа / Под ред. Н.В. Петровской. — М. : Наука, 1975. — С. 48—61.
13. Characterization of Biophysical and Metabolic Properties of Cells Labeled with Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles and Transfection Agent for Cellular MR Imaging / A.S. Arbab, L.A. Bashaw, B.R. Miller et al. // Radiology. — 229, No 3. — P. 838—846.
14. Esmadi F., Simm J. Sorption of cobalt (II) by amorphous ferric hydroxide // Coll. and Surf. A : Physicochemical and Engineering Aspects. — 1995. — 104. — P. 265—270.
15. Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for the adsorption of Co^{2+} from aqueous solution / A. Uheida, G. Salazar-Alvarez, E. Bjorkman et al. // J. Colloid. and Interface. Sci. — 2006. — 298. — P. 501—507.
16. Hydrothermal preparation and characterization of ultrafine powders of ferrite spinels MeFe_2O_4 (M = Fe, Zn and Ni) / X. Yi, Q. Yitai, Li Jing et al. // Mater. Sci. and Eng. — 1995. — B34. — P. L1—L3.
17. Kiyama M. Particle Growth of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ with $x < 0.2$ by Air Oxidation of Aqueous Suspensions // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. — 1982. — 60, No 3—4. — P. 247—253.
18. Magnetic hyperthermia in single-domain monodisperse FeCo nanoparticles : Evidences for Stoner — Wohlfarth behavior and large losses / L.-M. Lacroix, R. Bel Malaki, J. Carrey et al. // J. Appl. Phys. — 2009. — 105. — P. 023911-4.
19. Magnetic hyperthermia with Fe_3O_4 nanoparticles : the influence of particle size on energy absorption / G.F. Goya, E.Jr. Lima, A.D. Arelaro et al. // IEEE Trans. Magn. — 2008. — 44, No 11. — P. 4444—4447.
20. Manivannan A., Constantinescu A.M., Seehra M.S. Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles via the Ferrihydrite Route // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2001. — 658. — P. GG6.32.1-6.
21. Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite, CoFe_2O_4 / E. Manova, V. Kunev, D. Paneva et al. // Chem. Mater. — 2004. — 16. — P. 5689—5696.
22. Mooney K.E., Nelson J.A., Wagner M.J. Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Alkalide Reduction // Ibid. — P. 3155—3161.
23. One step synthesis of highly crystalline and high coercive cobalt-ferrite nanocrystals / S. Bhattacharyya, J.-P. Salvetat, R. Fleurier et al. // Chem. Commun. — 2005. — P. 4818—4820.
24. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // J. Phys. D : Appl. Phys. — 2003. — 36. — R167—R181.

25. *Simplified* synthesis of cobalt ferrite nanotubes using sol-gel method / G.B. Mji, H.L. Su, S.L. Tang et al. // Chem. Lett. — 2005. — 34. No 1. — P. 86—87.
26. *Synthesis* of cobalt nanoparticles in polymeric membrane and their magnetic anisotropy / I.-W. Park, M. Yoon, Y.M. Kim et al. // J. Magnetism and Magn. Mater. — 2004. — 272—276. — P. 1413—1414.
27. *Synthesis* of Cobalt Nanoparticles, Nanorods and Nanowires assisted by Oleic Acid and Oleylamine based Mixtures / F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2003. — 735. — P. C10.4.1-6.
28. *Targeted* magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy / X.H. Peng, X. Qian, H. Mao et al. // Int. J. Nanomedicine. — 2008. — 3(3). — P. 311—321.
29. Wang J., Deng T., Dai Yu. Comparative study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures // J. Alloys and Compounds. — 2006. — 419. — P. 155—161.

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

Надійшла 05.07.2010

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження особливостей процесу формування ультрадисперсних ферришпинелей на поверхності сталюого електрода во время його контакту з водною дисперсійною середою, що містить катіони електроотрицательних металів, в умовах контролюваної аерації системи кислородом воздуха. Показано, що головними залізооксидними мінералами, що утворюються в таких умовах, є Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди — *Green Rust*, гетит, лепидокрокит і феррити відповідних 3d-металів. Процес фазоутворення контролюється проходженням катодного процесу, який нейтралізує рН приелектродного простору, поступленням в систему окислювача і хімічним складом дисперсійної середою.

SUMMARY. The development of nanoscience and nanotechnology was facilitated by the necessity of creating the newest functional materials such as medical and biological function. The nanosized structures with para- and ferrimagnetic properties are used to create the magnetic carriers for directional delivery of medicines in a magnetic field. Natural analogues of ultradispersed minerals such as magnetite, maghemite or spinel ferrite of different 3d-metals are used as ferromagnetic materials. This paper shows the specificity of formation of spinel ferrite on the steel surface contacting with water solutions containing cations electronegative with respect to iron or galvanic couple iron-carbon, such as cobalt, zinc, and nickel or ferrous iron. The main methods of investigation were XRD with an additional module, which permits to register phase composition of surface structures *in situ* and transmission electron microscopy (TEM). The formation of the structures proceeds on the surface of the steel electrode (Sf3) or its near-surface layer under its contact with air oxygen and dispersion medium. Water-salt solutions of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 at pH ranging from 2.5 to 12.0 and concentrations from 1 to $1 \cdot 10^3$ mg/dm³ were used as the dispersion medium. The result of this study shows that in most systems the ultra disperse structures of magnetite Fe_3O_4 are formed on the iron surface in the presence of ions of ferrous iron, or structures of spinel ferrite in the presence of cobalt and zinc ions. The process of phase formation proceeds by stages including the growth of nanosized particles of *Green Rust* 1, its transformation to phases of iron oxyhydroxides — goethite α -FeOOH and lepidocrocite γ -FeOOH and their interaction with cations of the dispersion medium with formation of spinel structures. In the presence of ferric and ferrous iron ions from 1 to $1 \cdot 10^3$ mg/dm³ for 1 hour there the layer of $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ is formed on steel surface. Availability of Fe(II) and Fe(III) cations in the dispersion medium slows down the process of phase transformations and the presence of other structures as goethite α -FeOOH, lepidocrocite γ -FeOOH and magnetite Fe_3O_4 or cobalt ferrite CoFe_2O_4 is observed after 22—24 hours of phase formation. After 90 hours of phase formation the amount of spinel ferrite is ~80 % of the general bulk of iron oxides structures. This process depends on physical-chemical conditions of carrying out the experiment. The inner or outer parameters of the process being changed the formation of well-crystalline spinel particles is impossible. The identity of phase composition of iron oxide minerals in a wide range of pH value allows us to think that the specific conditions are created on the steel surface that are regulated by electrochemical reaction of iron dissolution and oxygen depolarization.

The spinel ferrite particles which are formed on steel surface are used as ferrimagnetic medical holders in medical-biological investigation and show different biological activity depending on the nature of cation in the spinel structure.