

В.А. Прокопенко, С.В. Нетреба, О.А. Циганович, П.О. Косоруков

# ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ *IN SITU* ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ УЛЬТРА- ТА НАНОРОЗМІРНИХ ЗАЛІЗОКСИДНИХ/ГІДРОКСИДНИХ ФАЗ В СИСТЕМІ $Fe^0$ (Сталь3)- $H_2O$ - $O_2$ : ОСОБЛИВОСТІ ТА РЕЗУЛЬТАТИ

Інститут біологічної хімії імені Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України  
бул. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, E-mail: supportsm@ukr.net

Актуальність отримання нових зразків нанорозмірних матеріалів та дослідження способів керування цими процесами підтримується постійним прогресом в галузях нанотехнологій, напівпровідників, біомедицини, очищення забруднених вод тощо. Система  $Fe^0$ (Сталь3)- $H_2O$ - $O_2$ , що вважається перспективною для застосування у вказаних галузях, дозволяє як отримувати ряд нанорозмірних фаз ферум-окисневмісних сполук (ФОС), зокрема магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, ферум(III) гідроксидоксидів, так і керувати цими процесами за рахунок зміни фізико-хімічних умов перебігу процесу. Враховуючи перманентну зміну у вказаній системі складу фаз на металевій поверхні, застосовано метод рентгенофазового аналізу (РФА) із використанням створеного додаткового пристрою до гоніометричної приставки ГП-13 для дослідження *in situ* процесів утворення ФОС на поверхні сталевого диску в системі  $Fe^0$ (Ст3)- $H_2O$ - $O_2$ . Це дозволило дослідити механізми та оптимальні умови формування окремих ультрадисперсних та нанорозмірних фаз ФОС в ряді фізико-хімічних умов. Шляхом розрахунку площі під характерними рефlekсами на кривих дифракції *in situ* встановлено кількісні співвідношення ФОС, утворених за певних фізико-хімічних умов, та розраховано середній розмір кристалітів за формулою Шерера, що дало додаткову інформацію для аналізу механізмів формування ФОС. Поряд з цим, використано метод скануючої електронної мікроскопії та метод РФА без додаткового пристрою *in situ*. З аналізу отриманих кінетичних закономірностей зроблено висновки про формування ФОС шляхом утворення гідроксикарбонатного та гідроксисульфатного шаруватих подвійних гідроксидів феруму I та II типу з наступною їх трансформацією до кінцевих нанорозмірних фаз магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі та ферум(III) гідроксид оксидів. Утворення та накопичення фази ферум(II) гідроксиду методом РФА *in situ* зафіксовано не було, проте в системі  $Fe^0$ (Ст3)- $H_2O$ - $O_2$  не виключено формування шаруватих подвійних гідроксидів феруму на основі його моношарів. Показано перевагу карбонат-аніонів перед хлорид-аніонами в процесах формування шаруватих подвійних гідроксидів феруму.

**Ключові слова:** нанорозмірні ферум-окисневмісні сполуки, метод РФА *in situ*, шаруваті подвійні гідроксиди феруму, магнетит, кобальтвмісна феришпінель, лепідокротит  $\gamma$ - $FeO(OH)$ , гетит  $\alpha$ - $FeO(OH)$

## ВСТУП

Перехід до нанорозмірів обумовлює зміну та виникнення у частинок неорганічної природи унікальних фізико-хімічних та біологічних властивостей внаслідок впливу квантово-розмірних ефектів та зростання ролі електронних поверхневих станів. Окремим напрямком наукових досліджень є синтез магнітних наночастинок з різними параметрами та їх застосування, окрім електроніки та інших галузей, зокрема, в біомедичних цілях [1]. На перший план виходять методи синтезу «зеленої» хімії, а також методи з використанням мінімальних кількостей хімічних реагентів. Один з таких

методів полягає в процесі формування дисперсних фаз окисневмісних сполук феруму в системі  $Fe^0$ (Ст3)- $H_2O$ - $O_2$ , який дозволяє дослідити вплив фізико-хімічних умов на утворення та характеристики ультра- та нанорозмірних частинок магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, шаруватих подвійних гідроксидів та гідроксидоксидів феруму. Система  $Fe^0$ (Ст3)- $H_2O$ - $O_2$  також моделює процеси формування залізооксидних та гідроксидних фаз за умов вільного та обмеженого доступу кисню повітря та ряду катіонів та аніонів, що може також бути використано для аналізу окремих аспектів утворення та трансформації мінералів феруму в земній корі.

В наведеному огляді узагальнено результати застосування методу РФА *in situ* для дослідження процесів утворення, накопичення і трансформації первинних, проміжних та кінцевих сполук феруму в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ ; визначення вірогідних механізмів та оптимальних умов утворення відповідних дисперсних фаз.

#### МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Система  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  представлена у вигляді диску зі сталі 3 (СтЗ) ( $d$  120 мм), який одягнений на вісь, що обертається двигуном з редуктором зі швидкістю 2 оберти за хвилину. Диск занурений на 2/5 в експериментальний розчин в кюветі (1.5 дм<sup>3</sup>). Як експериментальні розчини використовували дистильовану воду та розчини кобальт(II) хлориду з вихідною концентрацією  $c_{\text{вих}}(\text{Co}^{2+})$  100 мг/дм<sup>3</sup> [2], ферум(II) та ферум(III) сульфату з  $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$  10, 100 та 1000 мг/дм<sup>3</sup> [3]. рН встановлювали додаванням розчинів  $\text{HCl}$  чи  $\text{NaOH}$ . Із застосуванням термостату ТС-1/80-СПУ проводили дослідження процесів формування ФОС при температурах 10, 25, 35, 50, 70 °С в системах  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  ( $\text{pH}_{\text{вих}} = 6.5$ ) та  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$  ( $c_{\text{вих}}(\text{Co}^{2+})$  100 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH}_{\text{вих}} = 5.5$ ) [2, 4].

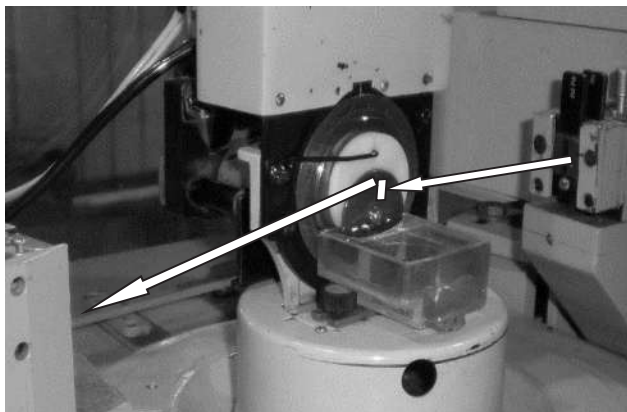
Визначення рН проводили з використанням іономіра И-160. Визначення якісного та кількісного складу експериментального розчину проводили хімічним аналізом зразків за стандартними методиками [5, 6] методами фотоколориметрії на приладі ФЕК-50М та гравіметричного аналізу.

Дослідження проводились протягом 3–5 діб, що дозволяло встановити час виходу

системи в стаціонарний стан – момент настання динамічної рівноваги, в ході якої підтримуються сталими концентрації іонів та рН експериментального розчину в кюветі та кількості утворених фаз на диску. Після закінчення експерименту сталевий елемент із утвореними на його поверхні фазами висушували при 25 °С протягом 24 годин та механічно відокремлювали їх від диску. Зйомку рентгенодифрактограм проводили на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-УМ1 з двома щілинами Солера з використанням фільтрованого випромінення кобальтового аноду,  $K\alpha_{1,2} = 0.179021$  нм, швидкість зйомки 1°/хв, кутовий інтервал  $2\theta$  складав 3–80°. Отримані дані співставляли з даними РФА *in situ*.

Для проведення експерименту *in situ* було виготовлено додатковий пристрій до гоніометричної приставки ГП-13, що являє собою зменшений аналог експериментального пристрою (рис. 1) [3]. Сталевий елемент ( $d$  30 мм) обертався за допомогою додаткового двигуна зі швидкістю 2 оберти за хвилину навколо осі, яка була зміщена вниз відносно горизонтальної осі гоніометричної приставки. Фіксоване положення зразка на осі гоніометра забезпечували пружинним притисненням зразка до площини фторопластової шайби вставки.

На столику гоніометра було зафіксовано кювету, яку перед експериментом заповнювали необхідним розчином; при цьому верхня частина сталевого елемента при обертанні послідовно контактувала з повітрям, а нижня – занурювалась у розчин.



**Рис. 1.** Експериментальний пристрій для дослідження процесів утворення та трансформації сполук феруму на поверхні сталевого елемента методом РФА *in situ*

Зйомку рентгенодифрактограм *in situ* проводили на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3, з використанням фільтрованого випромінювання залізного аноду в дискретному режимі з кроком 0.1 градус та часом накопичення в точці 4 с,  $K\alpha_{1,2} = 0.193735$  нм, кутовий інтервал  $2\theta$  5–65°. Оскільки в ході формування ФОС за досліджуваних умов на поверхні сталевго диску механічно та за складом було ідентифіковано утворення двох шарів сполук – поверхневого та приповерхневого, для визначення місця локалізації процесу формування ФОС зйомку рентгенодифрактограм *in situ* проводили за наявності на поверхні сталевго елемента разом двох шарів, та лише поверхневого шару після механічного видалення плівки приповерхневого шару. Це дало змогу за різницею оцінювати фазовий склад в кожному з шарів. В ході експерименту запис рентгенодифрактограм проводили через 1–2, 4–6, 8–12, 20–24, 48–52, 70–74 та, в деяких випадках, 92–96 год. Вказані інтервали були визначені експериментально як найбільш показові для фіксації змін в системі, зокрема виходу системи у стаціонарний стан. Було встановлено, що найбільш інтенсивно процеси утворення фаз ФОС проходять в перші 24 год. проведення дослідження та суттєво сповільнюються після першої доби.

Дослідження процесів формування ФОС на поверхні сталевго диска в діапазоні температур 10–70 °С проводили в термостаті, з використанням сталевго елемента  $d$  30 мм, який в момент переривання експерименту покривали шаром гліцерину для зменшення доступу кисню повітря та проводили запис рентгенодифрактограм.

Ідентифікацію мінерального складу всіх зразків проводили за картотекою ASTM [7] та згідно даних [8, 9].

Оцінку кількості ФОС, утворених за певних фізико-хімічних умов в системі  $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$ , проводили шляхом розрахунку площі під характерними рефlekсами на кривих дифракції для встановлених фаз за методикою [10]. Кількість виражали у відносних одиницях, за одиницю приймали найбільшу за значенням величину площі. Середній розмір кристалітів розраховували за формулою Шерера [11].

Попри певний ефект екранування при наявності на поверхні диску плівки рідини,

оскільки всі експериментальні дослідження проводилися за цієї умови, адаптація таким чином методу РФА для проведення дослідження *in situ* дозволила отримати чіткі відтворювані дані про склад фаз, що утворюються на поверхні сталевго елемента, порівняння їхніх кількісних характеристик та розмірів кристалітів в ході експерименту, що дозволило зробити висновки про механізми та умови формування фаз.

Дослідження утворених на поверхні сталевго елемента фаз ФОС також проводили методом скануючої електронної мікроскопії на електронному растровому мікроскопі JEOL 6700. Для цього зразки сталевго елемента розміром 14×14 мм піддавали експериментальній обробці, висушували та поміщали в тримач мікроскопу в вихідному вигляді або за часткового механічного видалення приповерхневого шару утворених ФОС з його поверхні.

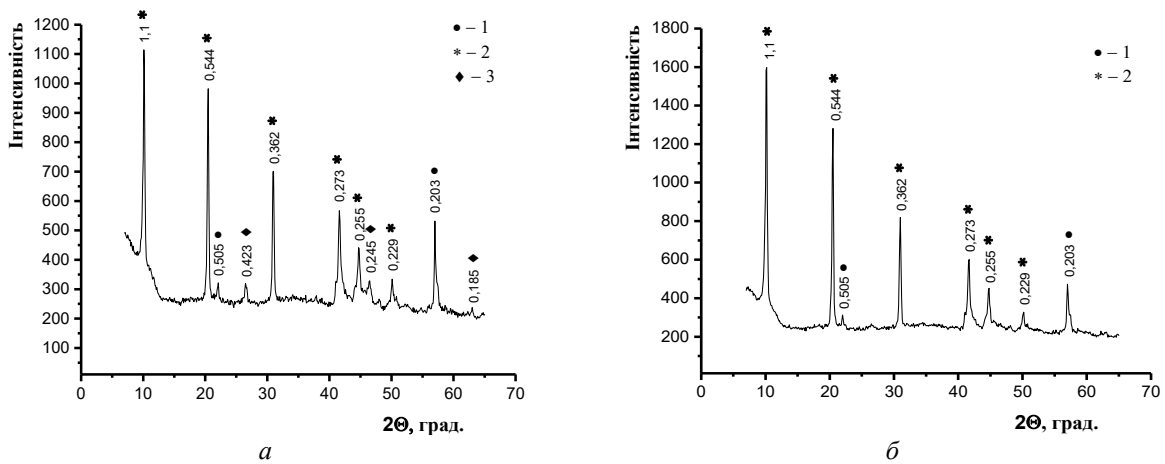
#### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Запис рентгенодифрактограм *in situ* дозволив зафіксувати етапи формування ФОС на поверхні сталевго елемента та визначити їхній склад. Було експериментально зафіксовано формування поверхневого шару, який міцно тримається безпосередньо на поверхні, та приповерхневого шару. Приповерхневий шар являє собою плівку ФОС, яка, при зануренні частини диску у експериментальний розчин в кюветі, відділяється від поверхневого шару і спускається на поверхню експериментального розчину, а при виринанні відповідної частини диску з експериментального розчину в кюветі повертається на поверхню диску. В той час як приповерхневий шар, залежно від фізико-хімічних умов проведення експерименту, складають сполуки феруму(III) – ферум(III) гідроксидоксиди (лелідокрокит  $\gamma-FeOOH$  чи гетит  $\alpha-FeOOH$ ), в поверхневому шарі проходить формування сполук феруму(II) та (III) – магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, а також первинних зафіксованих фаз – гідроксикарбонатного ( $GRI(CO_3^{2-})$ ) чи гідроксисульфатного ( $GRII(SO_4^{2-})$ ) шаруватих подвійних гідроксидів феруму (iron layered double hydroxides, green rust) I чи II типу відповідно.

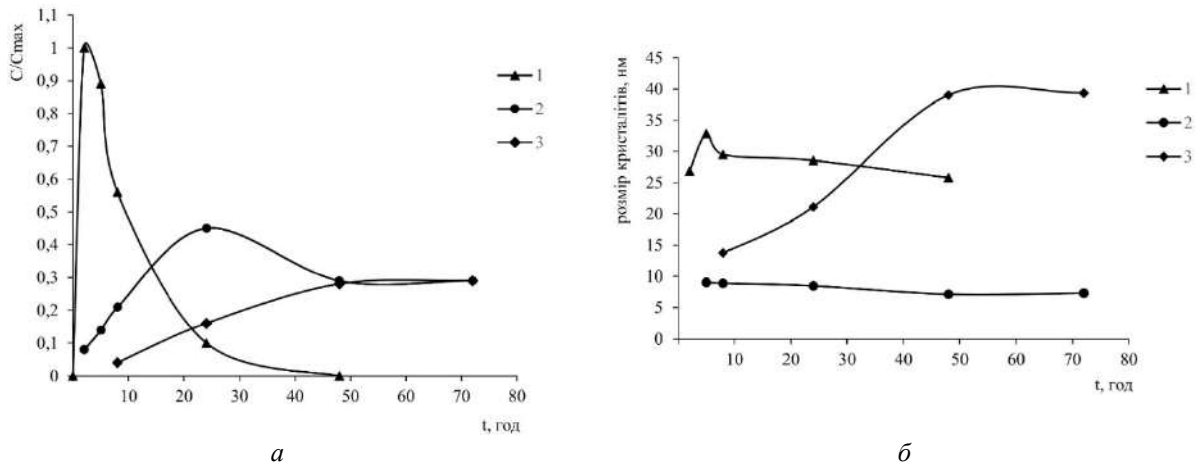
Згідно з [12], на рис. 2 показано рентгенодифрактограми *in situ*, що демонструють утворення  $\text{GRI}(\text{SO}_4^{2-})$  на поверхні та гетиту в приповерхневому шарі сталевго елемента в присутності в системі ферум(II) сульфату.

В системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  при використанні як експериментального розчину дистильованої води методом РФА *in situ* було зафіксовано утворення первинної фази

$\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-}) \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  з наступною його трансформацією до кінцевих продуктів – магнетиту в поверхневому шарі сталевго елемента та лепідокрокіту в його приповерхневому шарі [2]. Оскільки до складу  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$  входить карбонат-аніон, який не додавався в систему, це дозволило зробити висновок про важливу участь у процесах формування ФОС не лише кисню повітря, а і вуглекислого газу.



**Рис. 2.** Рентгенодифрактограми *in situ* ФОС в обох шарах сталевго диска (а) та ФОС в поверхневому шарі (б) в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ .  $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+})$  1000 мг/дм<sup>3</sup>, 25 °С,  $\tau = 24$  год. 1 –  $\text{Fe}^0$ , 2 –  $\text{GrII}(\text{SO}_4^{2-})$ , 3 –  $\alpha\text{-FeOOH}$



**Рис. 3.** Кінетичні залежності формування ФОС в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  (а) та зміни розмірів кристалітів частинок (б) при  $\text{pH}_{\text{вих}} 11$ , 25 °С, де 1 –  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ , 2 –  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 3 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

На основі отриманих методом РФА *in situ* даних було проведено кількісну оцінку фаз, в ряді фізико-хімічних умов, шляхом розрахунку площі під характерними рефлексами на кривих дифракції для

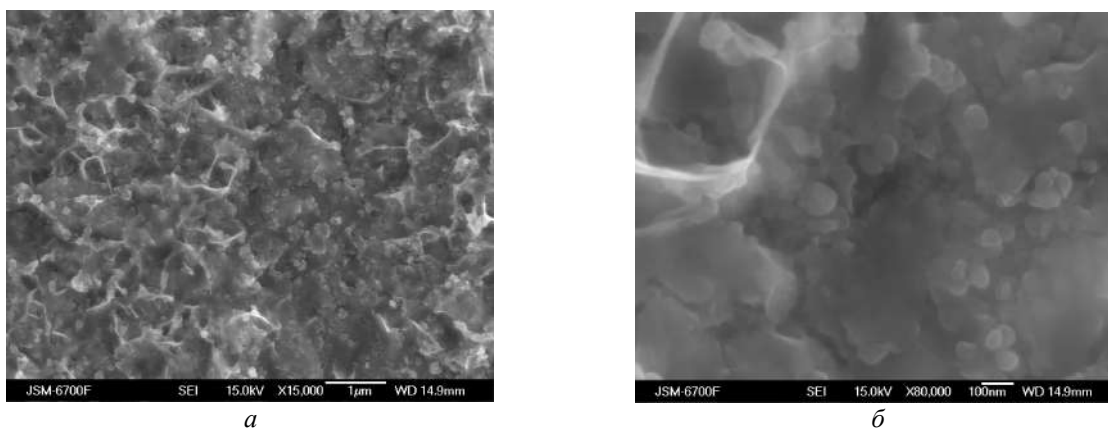
встановлених фаз, а також розрахунок середніх розмірів їхніх кристалітів, що дозволило побудувати кінетичні залежності формування фаз ФОС та визначити їхні вірогідні механізми. Кінетичні залежності

дозволяють прослідкувати появу та накопичення фази в ході експерименту, зменшення її кількості в певний відрізок часу, появу інших фаз та співвідношення між цими процесами. На рис. 3 продемонстровано залежності формування фаз ФОС та зміни розмірів їхніх кристалітів в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ .

Як видно з рис. 3 а, першою фазою, що фіксується і накопичується в максимальній кількості на диску на початку експерименту, є  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ . Наступними фазами ФОС, формування яких фіксується через 2–8 год. проведення експерименту, є лепідокрокіт в приповерхневому шарі та магнетит в поверхневому. Початок формування кожної фази співпадає зі зломом ходу кривої

$\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$  та зменшенням його кількості. Криві зміни розмірів кристалітів частинок (рис. 3 б) демонструють збільшення розмірів кристалітів  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$  на початку експерименту, в момент його інтенсивного формування, та різке їхнє зменшення синхронно з початком формування інших фаз. Після двох діб проведення дослідження як кількості фаз, так і розміри їхніх кристалітів виходять на плато. Варто відмітити, що тут певне зменшення кількості фази лепідокрокіту протягом другої доби експерименту може пояснюватися проходженням відновлення  $\gamma\text{-FeOOH}$  в присутності  $\text{Fe}^{2+}$ , який може прискорювати цей процес [13, 14].

На рис. 4 методом СЕМ зафіксовано формування частинок магнетиту на поверхні  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ , як показано нами в [12].



**Рис. 4.** Електронно-мікроскопічні зображення зародкових частинок магнетиту на поверхні  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$  в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  при  $\text{pH}_{\text{вих}} 4$  при  $25^\circ\text{C}$

Отримані дані та закономірності (рис. 3, 4) свідчать про формування в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$   $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ , як первинної фази, з наступною її трансформацією та утворенням кінцевих фаз магнетиту та лепідокрокіту, вірогідним механізмом формування частинок магнетиту є коагуляційний (контактно-рекристалізаційний).

Аналогічним чином було отримано та проаналізовано кінетичні закономірності формування фаз ФОС у системах  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$  [2],  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$  та  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [3]. А також в системах  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  ( $\text{pH}_{\text{вих}} 6.5$ ) та  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$  ( $\text{pH}_{\text{вих}} 5.5$ ) в ряді температур 10, 25, 35, 50, 70  $^\circ\text{C}$  [2, 4].

В системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$  при використанні розчину кобальт(II) хлориду з

$c_{\text{вих}}(\text{Co}^{2+}) 100 \text{ мг/дм}^3$  було зафіксовано формування в поверхневому шарі первинної та проміжної фази  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$  і кінцевої фази кобальтвмісної феришпінелі, та утворення кінцевої фази лепідокрокіту в приповерхневому шарі сталевого елемента [2]. Фіксація утворення та накопичення проміжної фази  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ , попри наявність у системі хлорид-аніонів, дозволила підтвердити та доповнити літературні дані про закономірності участі аніонів в процесах формування шаруватих подвійних гідроксидів феруму. Зокрема, згідно [15], при формуванні шаруватих подвійних гідроксидів феруму надається перевага двовалентним аніонам перед одновалентними та карбонат-аніонам перед сульфат-аніонами. В системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$  нами продемонстровано

перевагу карбонат-аніонів перед хлорид-аніонами. В присутності хлорид-іонів в кількості 120 мг/дм<sup>3</sup> нами було отримано GRI(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

В системах Fe<sup>0</sup>(СтЗ)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> та Fe<sup>0</sup>(СтЗ)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> методом РФА *in situ* було зафіксовано формування та накопичення первинної фази GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O в поверхневому шарі сталевго елемента та кінцевих фаз магнетиту, лепідокрокіту та гетиту в поверхневому та приповерхневому шарах, залежно від концентрації доданих катіонів феруму(II) чи (III) в ряду 10, 100, 1000 мг/дм<sup>3</sup> [3]. Зокрема, саме дослідження *in situ* дозволило зафіксувати кінетичні закономірності утворення кінцевої фази лепідокрокіту в поверхневому шарі сталевго елемента при c<sub>вих</sub>(Fe<sup>n+</sup>) 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Формування фази лепідокрокіту з ромбічною кристалічною ґраткою на поверхні сталі з кубічною кристалічною ґраткою не є характерним. Тому фіксація методом РФА *in situ* утворення та накопичення GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в поверхневому шарі сталевго елемента та фіксація там кінцевої фази лепідокрокіту дозволила припустити його утворення за рахунок топотактичної трансформації GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Такий процес є властивим в природних умовах [16]. Також варто відмітити, що попри літературні відомості про перевагу карбонат-аніонів перед сульфат-аніонами, у присутності в системі сульфат-аніонів вже у кількості 1.8·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> проходить процес формування саме GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Окремим питанням було утворення та роль ферум(II) гідроксиду у процесах формування ФОС в системі Fe<sup>0</sup>(СтЗ)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>. Зокрема, формування фази магнетиту шляхом окиснення ферум(II) гідроксиду, що є вірогідним в ряді умов [17]. Інтенсивне утворення товстої плівки гелю Fe(OH)<sub>2</sub> має проходити на початкових етапах електрохімічної корозії, під час максимальної інтенсивності електродних процесів. В ряді досліджуваних в системі Fe<sup>0</sup>(СтЗ)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> фізико-хімічних умов методом РФА *in situ* формування фази ферум(II) гідроксиду зафіксовано не було. Це можна пояснити максимальною аерованістю системи та відсутністю обмеження доступу кисню повітря на початкових етапах, що є необхідним для накопичення та реєстрації

фази Fe(OH)<sub>2</sub>. Так, згідно проведеного нами за допомогою кислотно-основних індикаторів дослідження, рН приповерхневого простору сталевго елемента знаходиться в межах ~7–9, в той час як, згідно [16, 18], при рН розчину 8 швидкість окиснення катіонів феруму визначається дифузією кисню.

Варто відмітити, що формування первинної фази шаруватих подвійних гідроксидів феруму нами було зафіксовано і методом Мессбауерівської спектроскопії [19]. Дослідження зразка, отриманого в системі Fe<sup>0</sup>(СтЗ)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> дозволило зафіксувати утворення на поверхні сталевго елемента первинної фази GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), продукту її окиснення лепідокрокіту та наявність фазової складової сталі вюститу.

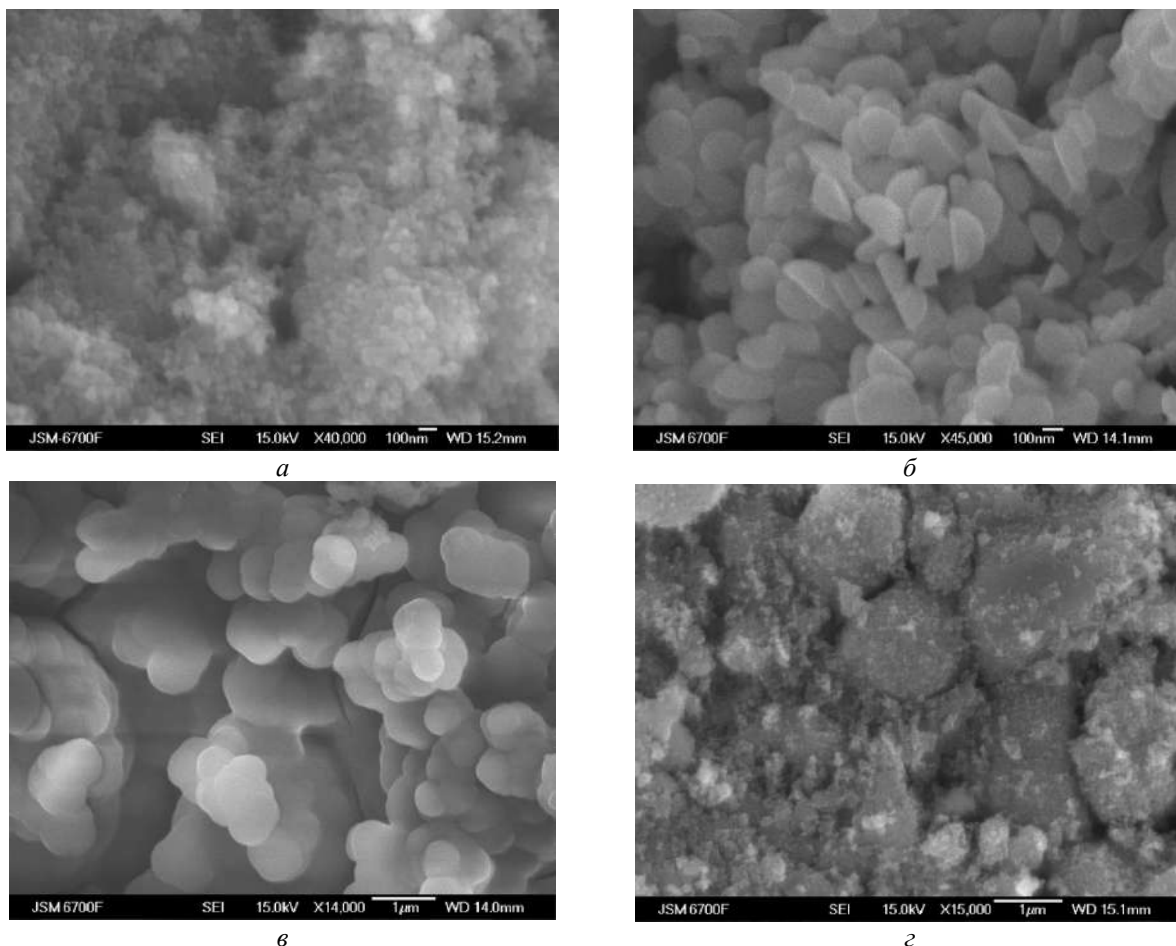
Формування шаруватих подвійних гідроксидів феруму також можливе шляхом окиснення ферум(II) гідроксиду [20]. Іншим механізмом є співосадження лугом суміші катіонів феруму(II) та феруму(III) у певних пропорціях [21]. Однак вільний доступ кисню повітря до поверхні сталевго елемента унеможлиблює накопичення фази Fe(OH)<sub>2</sub> на початкових етапах експерименту в період зафіксованого інтенсивного формування шаруватих подвійних гідроксидів феруму. За дещо інших умов, під тонкою плівкою розчинів Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> чи NaCl методом синхротронного рентгенівського випромінювання *in situ* авторами [22] було зафіксовано утворення Fe(OH)<sub>2</sub>.

Згідно [23], GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) має постійний склад. Показано, що формування GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) шляхом окиснення суспензії Fe(OH)<sub>2</sub> має проходити за умови наявності певної кількості розчинного феруму(II), а саме: у вихідному розчині в ході осадження феруму(II) натрій гідроксидом мольне співвідношення OH/Fe<sup>2+</sup> має бути рівним 5/3. В системі Fe<sup>0</sup>(СтЗ)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> не виключена вірогідність флуктуаційного виникнення такого співвідношення біля поверхні сталевго елемента. Однак, більш вірогідним виглядає механізм, розглянутий у [15], згідно якого формування GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в морській воді на поверхні сталі проходить без утворення фази Fe(OH)<sub>2</sub>, проте на основі його моношарів. Автори цього дослідження вважають, що акумулювання на поверхні генерованих внаслідок катодних та анодних процесів ферум(II)-катіонів та гідроксид-іонів призводить до моментального осадження

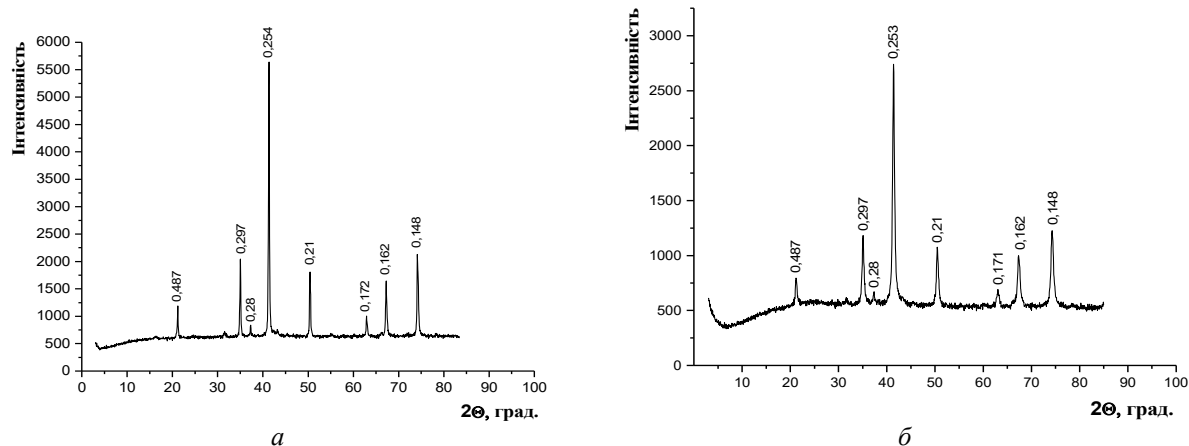
шару  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Теоретично, такі моношари мають акумулюватися з накопиченням фази ферум(II) гідроксиду. Дуже чутливий до присутності кисню  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  далі може трансформуватись до шаруватих подвійних гідроксидів феруму. Однак, за твердженням авторів, катіони феруму(II) моношарів  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  за наявності розчиненого кисню окиснюються до феруму(III) з формуванням позитивно заряджених гідроксидних моношарів  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ . Далі, на гідроксидних моношарах, мають утворюватися негативно заряджені проміжні шари сульфат-аніонів з молекулами води. Таким чином  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  може формуватись без утворення товстої плівки ферум(II) гідроксиду, однак шляхом окиснення його моношарів.

Оскільки в структурі сталі, зокрема на поверхні, є нанорозмірні частинки вюститу (ферум(II) оксиду), вуглецю та цементиту (карбіду заліза), які проявляють специфічні властивості за рахунок своїх розмірів [24, 25], в присутності води і кисню вони можуть вступати у взаємодію з ними з утворенням молекул ферум(II) гідроксиду, вуглекислого газу та води, що може додатково сприяти описаним вище механізмам формування шаруватих подвійних гідроксидів феруму, зокрема гідроксикарбонатного  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ .

На рис. 5 продемонстровано електронно-мікроскопічні зображення нанорозмірних частинок магнетиту та кобальтвмісної феришпінелі, утворених в досліджуваних системах. На рис. 6 показано рентгенодифрактограми кінцевих фаз магнетиту та кобальтвмісної феришпінелі, відокремлених від диску.



**Рис. 5.** Електронно-мікроскопічні зображення частинок магнетиту, утворених в системі  $\text{Fe}^0(\text{Ст3})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ , експериментальні розчини: *a* – дистильована вода, *б* – розчин ферум(II) сульфату, *в* – розчин ферум(III) сульфату, *з* – розчин кобальт(II) хлориду



**Рис. 6.** Рентгенодифрактограми фаз магнетиту (а) і кобальтвмісної феришпінелі (б), отриманих в системах  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  та  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$  при  $50^\circ\text{C}$

Згідно ряду отриманих даних, зокрема продемонстрованих на рис. 5, 6, в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  проходить формування добре окристалізованих квазіферичних частинок магнетиту та кобальтвмісної феришпінелі. В ході проведених досліджень оптимальними умовами утворення нанорозмірних фаз кобальтвмісної феришпінелі та магнетиту було визначено використання експериментальних розчинів: дистильованої води в діапазоні температур  $25\text{--}50^\circ\text{C}$  – частинки розмірами  $\sim 50\text{--}80$  нм, розміри кристалітів  $\sim 27\text{--}40$  нм (рис. 5 а, 6 а) [2, 4]; ферум(II) сульфату  $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+})$   $100$  мг/дм<sup>3</sup> – частинки розмірами  $\sim 200\text{--}300$  нм, розміри кристалітів  $\sim 32\text{--}37$  нм (рис. 5 б); ферум(III) сульфату  $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{3+})$   $100$  мг/дм<sup>3</sup> – частинки розмірами  $\sim 1$  мкм, розміри кристалітів  $\sim 37\text{--}40$  нм (рис. 5 в) [3] та кобальт(II) хлориду  $c_{\text{вих}}(\text{Co}^{2+})$   $100$  мг/дм<sup>3</sup> – частинки розмірами  $\sim 20\text{--}60$  нм, розміри кристалітів  $\sim 22\text{--}27$  нм (рис. 5 г, 6 б) [2]. Також отримано дані про закономірності формування голкоподібних частинок лепідокрокіту розмірами від кількох сотень нанометрів до кількох мікрометрів (розміри кристалітів  $\sim 15\text{--}29$  нм), та пластинкоподібних частинок гетиту шириною близько  $100$  нанометрів та довжиною до кількох мікрометрів (розміри кристалітів  $\sim 17\text{--}25$  нм) [26–28].

### ВИСНОВКИ

Розроблений та виготовлений додатковий пристрій до гоніометричної приставки та модифікована завдяки цьому методика РФА дозволили провести дослідження складних багатофазових систем методом рентгено-

фазового аналізу *in situ*. Це дало можливість дослідити кінетичні залежності та зробити висновки щодо механізмів формування в реальному часі ферум-окисигенвмісних сполук в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  та визначити оптимальні умови формування окремих ультрадисперсних та нанорозмірних фаз ферум-окисигенвмісних сполук. Отримані кінетичні залежності показали, що формування фаз ФОС на поверхні сталевго елемента не проходить шляхом накопичення та окиснення ферум(II) гідроксиду, а основним шляхом формування ультрадисперсних та нанорозмірних фаз ФОС в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$  є утворення первинних фаз шаруватих подвійних гідроксидів феруму з наступною їхньою трансформацією до кінцевих фаз магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту чи гетиту, залежно від умов проведення експерименту. Отримані залежності дозволили зафіксувати часові інтервали в ході яких проходить утворення, накопичення чи окиснення відповідної фази в ряді фізико-хімічних умов, що може бути використано для подальшої розробки методик отримання окремих нанорозмірних фаз ферум-окисигенвмісних сполук в системі  $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ .

### ПОДЯКА

Автори висловлюють глибоку вдячність к.ф.-м.н. Я.Д. Королю (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького) за допомогу у розробці методики та технічну підтримку в ході виконання дослідження.



## Application of the X-ray diffraction analysis method for *in situ* study of the formation processes of ultra- and nanosized iron oxide/hydroxide phases in the Fe<sup>0</sup>(Steel3)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> system: features and results

V.A. Prokopenko, S.V. Netroba, O.A. Tsyganovych, P.O. Kosorukov

Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
42 Vernadsky Ave., Kyiv, 03142, Ukraine, supportsm@ukr.net

The relevance of obtaining new samples of nanoscale materials and researching ways to control these processes is supported by constant progress in the fields of nanotechnology, semiconductors, biomedicine, wastewater treatment etc. The Fe<sup>0</sup>(Steel3)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> system, which is considered promising for use in the specified industries, allows both obtaining a number of nanoscale phases of iron oxygen-containing compounds (IOCs), in particular magnetite, cobalt ferrous ferrite, iron(III) hydroxide oxides, and controlling these processes due to changes in the physicochemical conditions of the process. Taking into account the permanent change in the specified system of phase composition on the metal surface, the method of X-ray diffraction analysis (XRD) was applied using the created additional device for the goniometric attachment GP-13 for the *in situ* study of IOCs formation processes on the surface of a steel disc in the system Fe<sup>0</sup>(St3)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>. This made it possible to investigate the mechanisms and optimal conditions for the formation of individual ultradisperse and nanosized phases of IOCs under a number of physicochemical conditions. By calculating the area under the characteristic peaks on the *in situ* XRD patterns, quantitative ratios of IOCs formed under certain physicochemical conditions were found, and the average size of crystallites was calculated according to Scherer's formula, which provided additional information for the analysis of IOCs formation mechanisms. Along with this, the method of scanning electron microscopy (SEM) and the XRD without an additional *in situ* device were used. Based on the analysis of the obtained kinetic regularities, conclusions were made about the formation of IOCs by the formation of iron (II-III) hydroxycarbonate and hydroxysulfate layered double hydroxides I and II types, followed by their transformation to the final nanoscale phases of magnetite, cobalt ferrous ferrite, and iron(III) hydroxide oxides. The formation and accumulation of ferrous hydroxide phase was not recorded by the XRD *in situ*, however, in the Fe<sup>0</sup>(St3)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> system, the formation of iron (II-III) layered double hydroxides based on its monolayers is not excluded. The preference of carbonate anions over chloride anions in the formation processes of iron layered double hydroxides is shown.

**Keywords:** nanosized iron oxygen-containing compounds, XRD *in situ*, iron (II-III) layered double hydroxides, magnetite, cobalt ferrous ferrite, lepidocrocite, goethite

### ЛІТЕРАТУРА

1. Дорошенко А.М., Чекман І.С. Магнітні наночастинки: властивості і біомедичне застосування // Укр. Мед. Часопис. – 2014. – № 4 (102). – С. 10–13.
2. Lavrynenko O.M., Netroba S.V., Prokopenko V.A., Korol Ya.D. The influence of the pH value and the cation composition of dispersion medium on the formation of iron-oxygen structures on steel surface // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. – 2011. – V. 2, N 1. – P. 93–100.
3. Lavrynenko O.M., Korol Ya.D., Netroba S.V., Prokopenko V.A. Kinetic regularity of the formation of Fe (II)–Fe (III) LDH structures (Green Rust) on the steel surface in presence of the FeSO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> water solutions // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. – 2010. – V. 1, N 3. – P. 338–342.
4. Lavrynenko O.M., Starchenko V.Yu., Netroba S.V., Prokopenko V.A. Effect of temperature on kinetic regularities of forming nanosized particles on steel surface contacting with aqueous dispersion medium // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. – 2011. – V. 2, N 4. – P. 393–398.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – Москва: Химия, 1984. – 448 с.
6. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа воды. – Москва: Химия, 1973. – 376 с.
7. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. – Swartmore, Pensilvania, U.S.A., 1977.
8. Christiansen B.C., Balic-Zunic T., Dideriksen K., Stipp S.L.S. Identification of green rust in groundwater // Goldschmidt Conference Abstracts. – Davos, Switzerland, 2009. – A 223.
9. Hansen H.C.B., Guldborg S., Erbs M., Koch C.B. Kinetics of nitrate reduction by green rusts – effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio // Appl. Clay Sci. – 2001. – V. 18, N 1–2. – P. 81–91.

10. Лавриненко О.М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтакту залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі: дис. ... канд. хім. наук 02.00.11 / Інст. біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАНУ. – Київ, 2002. – 220 с.
11. Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В. и др. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции // Коллоидный журнал. – 2012. – Т. 74, № 6. – С. 710–720.
12. Прокопенко В.А., Нетреба С.В., Циганович О.А. та ін. Колоїдно-хемічні механізми формування ультра- та нанорозмірних ферумоксидних/гідроксидних фаз, одержаних в системі  $\text{Fe}^0(\text{Ст}3)\text{-H}_2\text{O-O}_2$ , та їхні електрокінетичні властивості. I. Одержання та механізми формування ультрадисперсних фаз [Fe(II)–Fe(III)]-ШПГ, магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту та гетиту в системі  $\text{Fe}^0(\text{Ст}3)\text{-H}_2\text{O-O}_2$  // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2023. – Т. 21, № 4. – С. 739–756.
13. Zhang Y., Charlet L., Schindler P.W. Adsorption of protons, Fe(II) and Al(III) on lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) // Colloids Surf. – 1992. – V. 63, N 3–4. – P. 259–268.
14. Jang J.-H., Mathur R., Liermann L.J., Ruebush S., Brantley S. L. An iron isotope signature related to electron transfer between aqueous ferrous iron and goethite // Chem. Geol. – 2008. – V. 250, N 1–4. – P. 40–48.
15. Pineau S., Sabot R., Quillet L. Formation of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase // Corros. Sci. – 2008. – V. 50, N 4. – P. 1099–1111.
16. Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Горшков А.И. и др. Гипергенные окислы железа в геологических процессах. – Москва: Наука, 1975. – 207 с.
17. Tamura H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel // Corros. Sci. – 2008. – V. 50, N 7. – P. 1872–1883.
18. Астанина А.Н., Руденко А.П. Механизм окисления закисного железа молекулярным кислородом в водном растворе // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. 45, № 2. – С. 345–351.
19. Разумов О.Н., Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н. и др. Кинетика образования железо-кислородных структур в системе  $^{57}\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, спец. випуск, ч. 1. – С. 217–228.
20. Boucherit N., Hugot-Le Goff A., Joiret S. Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions // Corros. Sci. – 1991. – V. 32, N 5–6. – P. 497–507.
21. Schwertmann U., Fechter H. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite // Clay Miner. – 1994. – V. 29, N 1. – P. 87–92.
22. Yamashita M., Konishi H., Kozakura T. et al. In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaCl}$  solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays // Corros. Sci. – 2005. – V. 47, N 10. – P. 2492–2498.
23. Ruby C., Usman M., Naille S. et al. Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides // Appl. Clay Sci. – 2010. – V. 48, N 1–2. – P. 195–202.
24. Bhowmick S., Chakraborty S., Mondal P. et al. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism // Chem. Eng. J. – 2014. – V. 243. – P. 14–23.
25. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – Москва: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
26. Lavrynenko O.M., Netreba S.V., Kosorukov P.O. Peculiarities of the nanosized lepidocrocite and magnetite structures forming on the steel surface in the open-air system // Nano Studies. – 2012. – I. 6. – P. 93–100.
27. Lavrynenko O.M., Kovalchuk V.I., Netreba S.V., Ulberg Z.R. New rotation-corrosion dispersion method for obtaining of iron-oxygen nanoparticles // Nano Studies. – 2013. – I. 7. – P. 295–322.
28. Лавриненко О.М. Одержання композиційних структурованих систем на основі ферум оксигенвмісних мінералів, їх структура та властивості: дис. ... доктора хім. наук 02.00.11 / Інст. біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАНУ. – Київ, 2013. – 388 с.

## REFERENCES

1. Doroshenko A.M., Chekman I.S. Magnetic nanoparticles: properties and biomedical applications. *Ukr. Med. J.* 2014. **4(102)**: 10. [in Ukrainian].
2. Lavrynenko O.M., Netreba S.V., Prokopenko V.A., Korol Ya.D. The influence of the pH value and the cation composition of dispersion medium on the formation of iron-oxygen structures on steel surface. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2011. **2(1)**: 93.

3. Lavrynenko O.M., Korol Ya.D., Natreba S.V., Prokopenko V.A. Kinetic regularity of the formation of Fe (II)–Fe (III) LDH structures (Green Rust) on the steel surface in presence of the FeSO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> water solutions. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2010. **1**(3): 338.
4. Lavrynenko O.M., Starchenko V.Yu., Natreba S.V., Prokopenko V.A. Effect of temperature on kinetic regularities of forming nanosized particles on steel surface contacting with aqueous dispersion medium. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2011. **2**(4): 393.
5. Lurie Yu.Yu. *Analytical chemistry of industrial wastewater*. (Moscow: Khimiya, 1984). [in Russian].
6. Lurie Yu.Yu. *Unified methods of water analysis*. (Moscow: Khimiya, 1973). [in Russian].
7. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. (Swartmore, Pensilvania, U.S.A, 1977).
8. Christiansen B.C., Balic-Zunic T., Dideriksen K., Stipp S.L.S. Identification of green rust in groundwater. In: *Goldschmidt Conference Abstracts*. (Davos, Switzerland, 2009). A 223.
9. Hansen H.C.B., Guldberg S., Erbs M., Koch C.B. Kinetics of nitrate reduction by green rusts – effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio. *Appl. Clay Sci*. 2001. **18**(1–2): 81.
10. Lavrynenko O.M. Ph. D (Chem). (Kyiv, 2002). [in Ukrainian].
11. Dorofeev G.A., Streletskiy A.N., Povstuhar I.V., Protasov A.V., Elsukov E.P. Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction methods. *Colloid J*. 2012. **74**(6): 710. [in Russian].
12. Prokopenko V.A., Natreba S.V., Tsyganovych O.A., Panko A.V., Ageyenko I.O. Colloid-chemical mechanisms of the formation of ultra- and nanosized iron oxide/hydroxide phases obtained in the Fe<sup>0</sup>(St3)–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> system and their electrokinetic properties. I. Preparation and formation mechanisms of ultradisperse phases of [Fe(II)–Fe(III)] LDH, magnetite, cobalt ferrous ferrite, lepidocrocite, and goethite in the Fe<sup>0</sup>(St3)–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> system. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2023. **21**(4): 739. [in Ukrainian].
13. Zhang Y., Charlet L., Schindler P.W. Adsorption of protons, Fe(II) and Al(III) on lepidocrocite (γ-FeOOH). *Colloids Surf*. 1992. **63**(3–4): 259.
14. Jang J.-H., Mathur R., Liermann L.J., Ruebush S., Brantley S. L. An iron isotope signature related to electron transfer between aqueous ferrous iron and goethite. *Chem. Geol*. 2008. **250**(1–4): 40.
15. Pineau S., Sabot R., Quillet L. Formation of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corros. Sci*. 2008. **50**(4): 1099.
16. Chukhrov F.V., Ermylova L.P., Gorshkov A.I. *Hypergenic iron oxides in geological processes*. (Moscow: Nauka, 1975). [in Russian].
17. Tamura H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel. *Corros. Sci*. 2008. **50**(7): 1872.
18. Astanina A.N., Rudenko A.P. The mechanism of oxidation of ferrous ion by molecular oxygen in an aqueous solution. *J. Phys. Chem*. 1971. **45**(2): 345. [in Russian].
19. Razumov O.N., Prokopenko V.A., Lavrynenko E.N., Mamunya S.V., Skoblik A.P. Kinetics of formation of iron-oxygen structures in the <sup>57</sup>Fe<sup>0</sup> – H<sub>2</sub>O – O<sub>2</sub> system. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2007. **5**(1): 217. [in Russian].
20. Boucherit N., Hugot-Le Goff A., Joiret S. Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions. *Corros. Sci*. 1991. **32**(5–6): 497.
21. Schwertmann U., Fechter H. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay Miner*. 1994. **29**(1): 87.
22. Yamashita M., Konishi H., Kozakura T., Mizuki J., Uchida H. In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays. *Corros. Sci*. 2005. **47**(10): 2492.
23. Ruby C., Usman M., Naille S., Hanna K., Carteret C., Mullet M., François M., Abdelmoula M. Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci*. 2010. **48**(1–2): 195.
24. Bhowmick S., Chakraborty S., Mondal P., Renterghem W.V., Berghe S.V., Roman-Ross G., Chatterjee D., Iglesias M. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J*. 2014. **243**: 14.
25. Sergeev G.B. *Nanochemistry*. (Moscow: MSU PH, 2003). [in Russian].
26. Lavrynenko O.M., Natreba S.V., Kosorukov P.O. Peculiarities of the nanosized lepidocrocite and magnetite structures forming on the steel surface in the open-air system. *Nano Studies*. 2012. **6**: 93.
27. Lavrynenko O.M., Kovalchuk V.I., Natreba S.V., Ulberg Z.R. New rotation-corrosion dispersion method for obtaining of iron-oxygen nanoparticles. *Nano Studies*. 2013. **7**: 295.
28. Lavrynenko O.M. Doctoral (Chem.). (Kyiv, 2013). [in Ukrainian].

Надійшла 26.09.2023, прийнята 27.05.2024