



УДК 669.187.526.001.5

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА НА АДсорбЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ NaCl К КИСЛОРОДУ ВОЗДУХА

Ю. А. Курапов, Б. А. Мовчан, С. Е. Литвин,
Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко

Приведены результаты исследования влияния концентрации железа на адсорбционную способность наночастиц оксидов железа к кислороду воздуха в пористой матрице NaCl, полученных из паровой фазы с использованием электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме Fe_3O_4 , а также железа. Исследована кинетика относительного изменения массы пористых конденсатов $Fe_3O_4 + NaCl$ и $Fe + NaCl$ при нагреве до температуры 650 °С и охлаждении на воздухе. Показано, что адсорбционная способность наночастиц оксидов железа к кислороду воздуха в пористой матрице NaCl повышается с увеличением концентрации железа в конденсате.

Results of investigation of effect of iron concentration on adsorption ability of nanoparticles of iron oxides to air oxygen in porous matrix NaCl, produced from vapor phase using electron beam evaporation and condensation in vacuum of Fe_3O_4 and iron, are given. Kinetics of relative change of mass of porous condensates $Fe_3O_4 + NaCl$ and $Fe + NaCl$ in heating up to temperature 650 °С and air cooling was studied. It is shown that the adsorption ability of nanoparticles of iron oxides to air oxygen in porous matrix NaCl is increased with increase of iron concentration in condensate.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение; наночастицы; магнетит; адсорбция; кислород

Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа и прежде всего магнетит Fe_3O_4 . Он используется для синтеза магнитных жидкостей, транспорта лекарственных препаратов и т. д.

Электронно-лучевую технологию испарения и конденсации в вакууме впервые с успехом применили для получения наночастиц магнетита. В статьях [1, 2] приведены результаты исследования структуры конденсатов и регулирования фазового состава, структуры и размера наночастиц Fe_3O_4 , полученных электронно-лучевым осаждением магнетита из паровой фазы. В работе [1] рассмотрена возможность создания стабилизированной коллоидной системы с наночастицами магнетита размером 10... 15 нм.

Наночастицы магнетита, полученные в пористой солевой матрице, отличаются значительной адсорбционной способностью по отношению к кислороду. Благодаря развитой открытой микро- и наноразмерной пористости солевой матрицы, осаждаемой на холодную подложку, влага и кислород воздуха сво-

бодно проникают и адсорбируются на развитой открытой поверхности наночастиц магнетита.

Вкрапленные в микро- и наноразмерных порах матрицы наночастицы магнетита создают своеобразные «нанореакторы» физически адсорбированного кислорода и влаги. При нагреве на воздухе до значения температуры 380 °С влага и основная часть физически адсорбированного кислорода удаляются из «нанореакторов». Дальнейшее увеличение температуры отжига до 650 °С сопровождается окислением оставшимся кислородом Fe_3O_4 до Fe_2O_3 .

Таким образом, высокая адсорбционная способность к кислороду конденсатов $Fe_3O_4 + NaCl$ и $Fe + NaCl$ объясняется наличием в них высокоактивных наночастиц магнетита. Имея в своем составе химически связанный кислород, наночастицы магнетита дополнительно адсорбируют из окружающей среды физически связанный кислород. Следовательно, существование наночастиц магнетита в элементарном виде возможно лишь в вакууме.

В данной работе исследовано влияние концентрации железа на адсорбционную способность к кислороду воздуха наночастиц оксидов железа, находящихся в пористой солевой матрице конденсатов



$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ и $\text{Fe} + \text{NaCl}$, полученных в процессе электронно-лучевого испарения и последующей конденсации.

Материалы и методика эксперимента. Конденсаты получали путем осаждения смешанных молекулярных потоков магнетита или железа и соли NaCl в вакуумной электронно-лучевой установке [1, 2]. Температура конденсации составляла 25... 45 °С. Свойства наночастиц исследовали на конденсатах и порошках, получаемых путем измельчения в шаровой мельнице.

Содержание элементов в конденсате исследовали с помощью растрового электронного микроскопа CamScan с рентгеновской приставкой INCA-200 Energy. Исследование структуры конденсатов и фазового состава частиц выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе HITACHI H-800 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Процессы окисления на воздухе железа в солевой матрице изучали с помощью термогравиметрического анализатора TGA-7 при значениях температуры до 650 °С.

Результаты исследований. Исследование макроструктуры и содержания элементов на поперечном срезе пористого конденсата $\text{Fe} + \text{NaCl}$ показало, что концентрация кислорода, как и в конденсате $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ [2], превышает стехиометрический состав, соответствующий Fe_3O_4 (рис. 1). При этом соотношение кислорода и железа зависит от количества железа. Оно снижается с увеличением его содержания в конденсате и превышает это значение (1,33) для стехиометрического состава Fe_3O_4 . И лишь при содержании в конденсате около 30 ат. % железа, когда вероятность агрегации наночастиц в смешанном паровом потоке и при конденсации на подложке велика, данное соотношение приближается к стехиометрическому (рис. 1). Это еще раз свидетельствует о высокой адсорбционной способности к кислороду наночастиц железа малых размеров [3].

При исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии тонких срезов конденсата $\text{Fe} + \text{NaCl}$ так же, как и в конденсате $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ [2], обнаружено присутствие наноразмерной субстанции с фазовым составом, соответствующим магнетиту (рис. 2). Это объясняется тем, что при извлечении конденсата из вакуума кислород воздуха свободно проникает в его поры и активно взаимодействует с развитой открытой поверхностью наночастиц железа, вкрапленных в микро- и наноразмерные поры солевой матрицы.

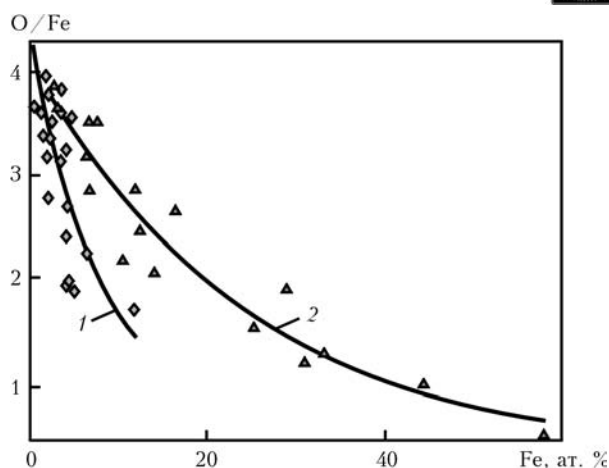


Рис. 1. Отношение кислорода к железу в конденсатах $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (кривая 1) и $\text{Fe} + \text{NaCl}$ (кривая 2) в зависимости от содержания железа

В процессе отделения на воздухе конденсата от подложки нарушается его целостность, дополнительно открываются многочисленные ранее закрытые поры, происходит окисление железа с тепловым эффектом, сопровождающимся воспламенением листа бумаги, на который помещали отделенный от подложки конденсат.

Поскольку высокая адсорбционная способность к кислороду присуща в большей степени наночастицам малых размеров, то это может сказаться при термогравиметрическом анализе кинетики на относительном изменении массы пористых конденсатов $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ и $\text{Fe} + \text{NaCl}$ в случае нагрева до температуры 650 °С и последующего охлаждения на воздухе.

Исследования, проведенные на конденсатах $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ с содержанием железа от 4 до 7 мас. % показали, что с повышением температуры (при нагреве со скоростью 10 °С/мин) во всех случаях происходит уменьшение массы пористого конденсата, вплоть до температуры 380 °С (рис. 3, а).

На первом этапе (нагрев пористого конденсата до 380 °С), удаляется значительная доля физически адсорбированного кислорода, которая увеличивается с ростом содержания железа в конденсате.

На втором этапе при дальнейшем нагреве пористого конденсата с наночастицами магнетита до

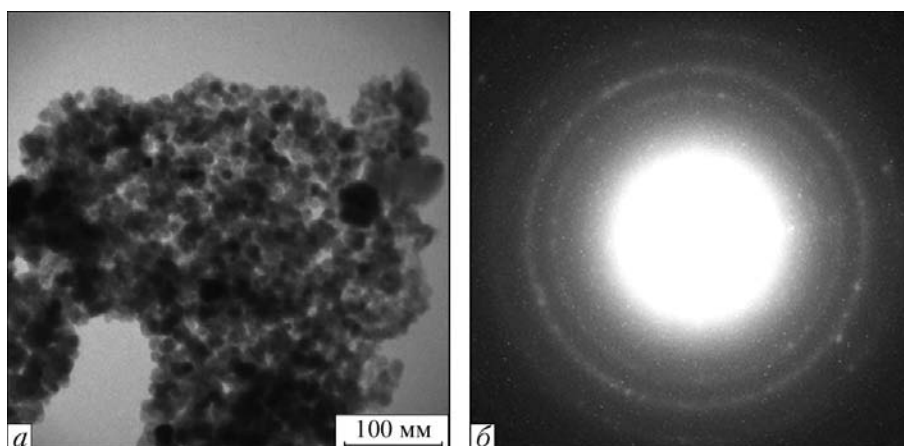


Рис. 2. Микроструктура (а) и электронограмма (б) исходного конденсата $\text{Fe} + \text{NaCl}$

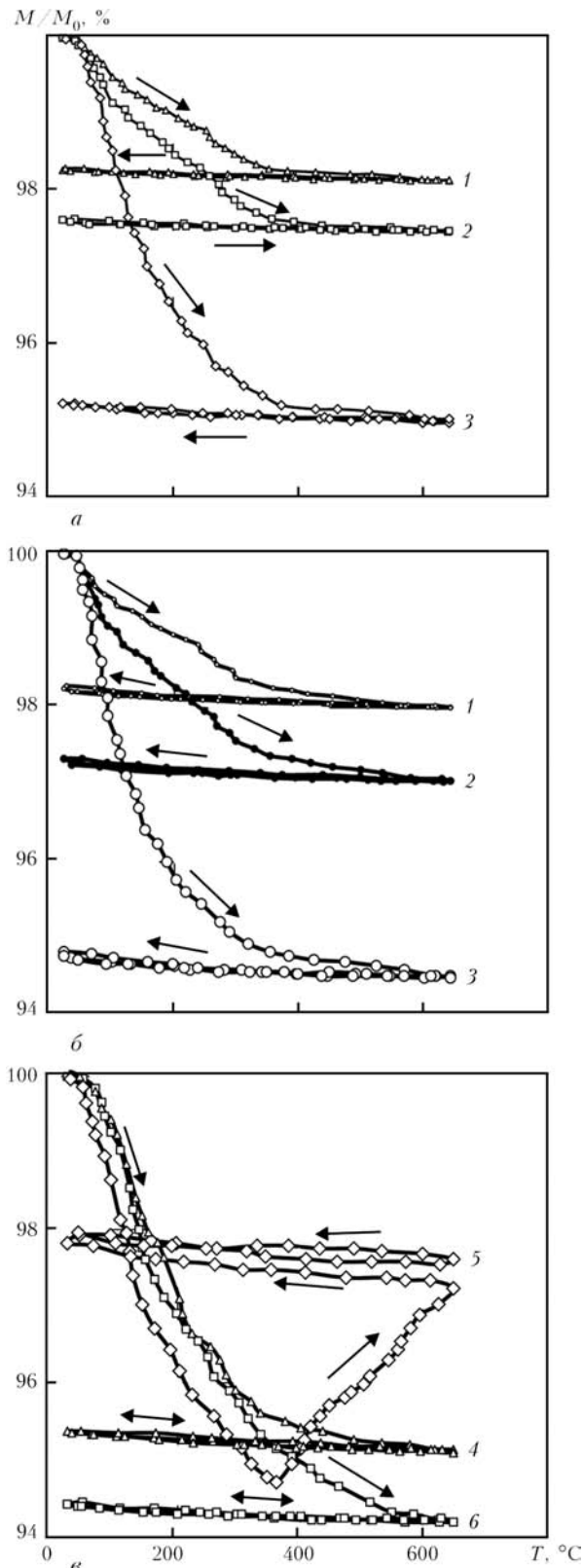


Рис. 3. Кинетика относительного изменения массы M/M_0 конденсатов (а) и порошков (б) $Fe_3O_4 + NaCl$, а также конденсатов $Fe + NaCl$ (в) при нагреве и охлаждении на воздухе в зависимости от массовой доли железа, %: 1 – 4; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 8; 5 – 17; 6 – 20

температуры $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит окисление Fe_3O_4 до Fe_2O_3 , на что расходуется оставшаяся доля фи-

зически адсорбированного кислорода [2]. Измельчение в шаровой мельнице конденсата до получения порошка микронных размеров не повлияло на кинетику относительного изменения массы данного материала при термогравиметрическом анализе (рис. 3, б).

Подобные исследования, проведенные на конденсатах $Fe + NaCl$ с массовой долей железа от 8 до 47 %, показали (рис. 3, в), что конденсаты с малым и средним содержанием железа имеют аналогичные зависимости снижения массы пористого конденсата на первом этапе при нагреве до температуры $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ и далее до значения $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ на втором этапе.

На первом этапе нагрева также происходит удаление значительной доли физически адсорбированного кислорода, которая увеличивается при повышении содержания железа в конденсате (рис. 3, кривые 4 и б). Для конденсатов с 47 мас. % железа недостаток физически адсорбированного кислорода на втором этапе восполняется за счет кислорода воздуха, в результате чего масса пористого конденсата возрастает (рис. 3, кривая 5).

Влияние количества железа в конденсате на соотношение кислорода и железа очень сильно сказывается при концентрациях до 10... 15 ат. % железа (рис. 1). При дальнейшем повышении содержания железа в конденсате это отношение снижается слабо.

Результаты исследования влияния концентрации железа на адсорбционную способность наночастиц оксидов железа к кислороду воздуха в пористой матрице $NaCl$ подтверждают эту закономерность. Если в диапазоне малых концентраций железа доля физически адсорбированного кислорода значительно возрастает с увеличением содержания железа в конденсате (рис. 3, а, б), то при больших концентрациях железа она возрастает незначительно и достигает предельного максимума – 5,5 % (рис. 3, в).

Таким образом, наночастицы железа малых размеров, полученные способом молекулярных пучков в пористой солевой матрице, отличаются значительной адсорбционной способностью по отношению к кислороду при разгерметизации вакуумной камеры. И лишь в случае большого содержания железа в конденсате, когда вероятность агрегации наночастиц в смешанном паровом потоке и при конденсации на подложке велика, адсорбционная способность по отношению к кислороду снижается, достигая своего минимума.

1. *Наночастицы магнетита, полученные конденсацией молекулярных пучков в вакууме* / Ю. А. Курапов, Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко, С. Е. Литвин // Современ. электрометаллургия. – 2009. – № 3. – С. 26–28.
2. *Регулирование состава и структуры наночастиц системы Fe–O, получаемых электронно-лучевым испарением Fe_3O_4* / Б. А. Мовчан, Ю. А. Курапов, Г. Г. Дидикин и др. // Порошк. металлургия (в печати).
3. *Серег Г. Б.* Нанохимия. М.: Изд-во Москов. ун-та, 2007. – 336 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 01.12.1010