

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ПАВЛЕНКО ОЛЕСЯ ЮРІЇВНА**

УДК [544.228 + 549.73 : 544.77]

**ДИСЕРТАЦІЯ  
ОТРИМАННЯ ГОМОГЕННИХ ФАЗ ОКСИДІВ ФЕРУМУ,  
ДОПОВАНИХ КАТІОНАМИ  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$ ,  
ТА ЇХ СТАБІЛІЗАЦІЯ ВИЩИМИ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ**

02.00.11 – колоїдна хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О. Ю. Павленко

Науковий керівник: **Лавриненко Олена Миколаївна**  
доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Павленко О.Ю.** Отримання гомогенних фаз оксидів феруму, допованих катіонами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$ , та їх стабілізація вищими карбоновими кислотами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 “колоїдна хімія”. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2021.

На сьогоднішній день нанорозмірні частинки залізо-оксидних та залізо-гідроксидних фаз вважають перспективною сировиною для створення контрастних агентів магнітно-резонансних зображень, магнітних носіїв лікарських препаратів, індукторів магнітної гіпертермії, каталізаторів, сенсорів. Попередньо встановлено, що входження в структуру магнетиту навіть незначного відсотка катіонів інших металів надає йому специфічні фізико-хімічні та біокаталітичні властивості, які можуть стати визначальними для його подальшого практичного використання в нанобіотехнологічних процесах. Враховуючи здатність магнетиту утворювати тверді розчини із рядом металів, керування процесом синтезу дає змогу отримувати безперервний ряд сполук від магнетиту до фериту. Водночас, впровадженні традиційних методів синтезу структур феришпінелі супроводжується ризиком потрапляння в біологічні системи аніонів, відновників, поверхнево-активних речовин, або зміною поверхневих властивостей частинок внаслідок проведення високотемпературна обробки слабо окристалізованих сполук-прекурсорів.

Рішенням такої проблеми може слугувати адаптація простих природних процесів, таких як корозія заліза та сталей, для отримання нанорозмірних структур за умов мінімального впливу допоміжних чинників, що дасть змогу суттєво спростити процедуру синтезу дисперсних феришпінелей і дисперсій

на їх основі та уникнути негативного впливу хімічних реагентів на кінцеві продукти реакції.

Основним результатом роботи є визначення єдиного колоїдно-хімічного механізму формування частинок нанорозмірних феришпінелей при проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування (РКД) у відкритій системі на основі заліза (сталі), який полягає у взаємодії продуктів розчинення Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів із аквагідроксоформами перехідних 3d-металів. Встановлено, що аніонна складова дисперсійного середовища впливає на фазовий склад мінеральних сумішей, які утворюються в процесі РКД. Показано, що при використанні розчинів хлоридів та сульфатів кобальту, цинку, нікелю або купруму в системі, яка досліджується, проходить формування сумішей феришпінелей з оксигідроксидами феруму, в першому випадку, та Me(II)-Fe(II/III) ШПГ, координованими відповідними аніонами, в другому. Встановлено, що при використанні хлоридних розчинів гомогенізація суміші досягається за температури її прожарювання 300-400 °С, а використання сульфатних розчинів потребує підвищення T прожарювання до 900-1100 °С. Водночас, використання розчинів нітратів дає змогу формувати гомогенні частинки феришпінелей за температур нижче 50 °С. Вперше визначено принциповий вплив природи катіонної складової дисперсійного середовища, в якому проводять процедуру РКД, на механізм фіксації катіонів 3d-металів фазами феришпінелі. В той час як катіони  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  входять в структуру феришпінелі, катіони  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  дифундують до поверхні оксидів при їх температурному перетворенні та десорбуються з їх поверхні при взаємодії з розчинами хлоридної кислоти або органічним середовищем, яке містить олеїнову кислоту. Також, природа катіонів визначає магнітні властивості як вихідних оксидно-гідроксидних сумішей, так і продуктів їх термічної гомогенізації та обумовлює фазовий склад оксигідроксидів, які утворюються у вихідних сумішах. Використання 5-20 % розчину олеїнової кислоти у гексані для стабілізації частинок кобальто- та нікелевмісної

феришпінелей дало змогу отримати колоїдно-стійкі дисперсії на їх основі. Використання лауринової та арахідонової кислот для модифікації поверхні частинок оксидів феруму, допованих 3d-металами, може бути використаним для їх введення в структуру плівки Ленгмюра-Блоджетт.

Наукова новизна одержаних результатів. При виконанні дисертаційної роботи: В) Вперше визначено колоїдно-хімічний механізм формування частинок нанорозмірних феришпінелей при проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритій системі на основі заліза (сталі). Експериментальним шляхом доведено, що процес формування феришпінелей у системі яка досліджується проходить внаслідок взаємодії акваформ феруму з катіонами 3d-металів (кобальту, цинку, нікелю або купруму) у водному середовищі. Б) Вперше розкрито вплив аніонної складової дисперсійного середовища на фазовий склад оксидно-гідроксидних сумішей, утворених в процесі РКД. В той час, як використання розчинів нітратів перехідних 3d-металів дає змогу отримувати гомогенні частинки відповідних феришпінелей за температур не вище 50°C, при використанні розчинів хлоридів кобальту, цинку, нікелю або купруму в системі утворюються суміші оксигідроксидів феруму і магнетиту, допованого катіонами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , а в присутності сульфатів означених металів – суміші магнетиту із  $\text{Me(II)-Fe(II/III)}$  ШПГ змішаного складу. Для оксидно-гідроксидних сумішей встановлено температури фазових перетворень на однофазні феришпінелі та поліморфні оксиди феруму, доповані катіонами відповідних металів. В) Вперше визначено вплив катіонної складової дисперсійного середовища, в якому проводять процедуру РКД, на механізм фіксації катіонів 3d-металів фазами оксидів феруму. Показано, що кобальт входить в структуру феришпінелі, а купрум адсорбується на поверхні магнетиту та може бути видаленим з неї при контакті частинок з розчинами ВКК. Відмінність у фіксації катіонів відбивається на магнітних характеристиках означених фаз і каталітичній активності феришпінелей у фосфоліпідному модельному середовищі. Г) Вперше

встановлено особливості структури, хімічного складу, морфології частинок оксидів феруму, допованих перехідними 3d-металами, які були отримані при термічному перетворенні продуктів ротаційно-корозійного диспергування. Проведено вивчення взаємодії частинок феришпінелей і оксидів феруму із розчинами вищих карбонових кислот та визначено умови утворення органонолів на їх основі.

Практичне значення роботи. Впровадження процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритих системах на основі заліза та сталей в присутності розчинів неорганічних солей кобальту, нікелю, цинку та купруму дає змогу отримувати оксидно-гідроксидні суміші без використання надлишку хімічних реагентів, які при проведенні температурної обробки переходять у гомогенні структури феришпінелей нестехіометричного складу (системи сульфатів і хлоридів). Показана можливість отримання гомогенних феришпінелей при регулюванні хімічного складу дисперсійного середовища (системи нітратів). Означені гомогенні структури характеризуються суперпарамагнітними або феромагнітними властивостями, нанометровими розмірами та каталітичною активністю в біологічному середовищі та належать до перспективної сировини при створенні ряду матеріалів функціонального призначення. Зокрема, частинки допованого магнетиту будуть входити до складу нанобіокомпозиту антивірусної дії, активного при УФ опроміненні (ШМ ім. І.М. Францевича НАН України). На сьогоднішній день суперпарамагнітні властивості промислових частинок феришпінелей вже застосовують при проведенні магніто-резонансної томографії та гіпертермії пухлинних тканин, тому виглядає доцільним розробка більш простих та конкурентоспроможних вітчизняних методів отримання подібних структур. Каталітична активність нестехіометричних феришпінелей, яку було протестовано в Інституті експериментальної патології, онкології та радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України, свідчить про перспективність

отриманих в такий спосіб нанорозмірних структур для створення лінійки лікарських препаратів зовнішньої дії.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавств ім. І.М. Францевича НАН України.

**Ключові слова:** дисперсні ферумовмісні оксидно-гідроксидні суміші; ротаційно-корозійне диспергування; термічна гомогенізація сумішей, поліморфні оксиди феруму, доповані катіонами перехідних 3d-металів; наночастинки феришпінелі; вищі карбонові кислоти; стабілізація

## SUMMARY

**Pavlenko O.Yu.** Obtaining of the homogeneous iron oxide phases doped with of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$  cations and their stabilization using higher carboxylic acids. - Manuscript.

The PhD thesis for a scientific degree of the Candidate of Science Degree in Chemistry by the specialty 02.00.11 – colloid chemistry. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

Determination of the single colloid-chemical mechanism of the formation of nanosized spinel ferrite particles when the rotation-corrosion dispergation (RCD) method, performed in the open-air system in the presence of iron (steel), was applied has been found as the main result of the present work. It lied in the interaction of the products of Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxide (LDH) dissolution with transition 3d-metal aquahydroxoforms. The anion composition of the dispersion medium influences the phase composition of the mineral mixtures formed under the RCD conditions. It was shown that the usage of cobalt, zinc, nickel or copper chloride and sulfate solutions causes to the appearance of the mixtures containing spinel ferrite and oxyhydroxides, in the first case, and Me(II)-Fe(II/III) LDH included

corresponding anions, in the second case. The performing of the phase formation process in the chloride-containing solutions results in the homogenization of the mixtures under calcination temperature 300-400 °C, whereas the usage of chloride-containing solutions involves increase in calcination T up to 900-1100 °C. At the same time, the formation of the homogeneous spinel ferrite particles at  $T < 50$  °C takes place in the presence of nitrate-containing water solutions.

Scientific novelty of the obtained results during the dissertation work: A) For the first time the colloid-chemical particle formation mechanism of nanosized ferrispinel during the process of rotational-corrosion dispersion in an open system based on iron (steel) was determined. It has been experimentally proved that the process of ferrispinel formation in the studied system takes place due to the interaction of iron aquaforms with cations of 3d metals (cobalt, zinc, nickel or copper) in an aqueous medium. B) For the first time revealed the effect of the anionic component of the dispersion medium on the phase composition of the oxide-hydroxide mixtures formed during the RCD process. While the use of nitrates solutions of transition 3d-metals allows to obtain homogeneous particles of the corresponding ferrispinel at temperatures not exceeding 50 °C, when using solutions of chlorides of cobalt, zinc, nickel or copper in the system formed mixtures of oxyhydroxides of iron and magnetite doped with  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and in the presence of sulfates of these metals - a mixture of magnetite with Me (II) -Fe (II/III) mixed LDH. For oxide-hydroxide mixtures, the temperatures of phase transformations into single-phase ferrispinel and polymorphic iron oxides doped with cations of the corresponding metals have been established. C) For the first time the influence of the cationic component of the dispersion medium in which the LCD procedure is carried out on the mechanism of fixation of 3d-metal cations by phases of iron oxides is determined. It is shown that cobalt is the part of a ferrispinel structure, and copper is adsorbed on the surface of magnetite and can be removed from it by contact of particles with VKK solutions. The difference in the fixation of cations is reflected in the magnetic characteristics of these phases and the catalytic activity of ferrispinel

in the phospholipid model medium. D) For the first time the peculiarities of the structure, chemical composition, morphology of particles of iron oxides doped with transition 3d-metals, which were obtained by thermal transformation of products of rotational-corrosion dispersion, were established. The interaction of ferrispinel particles and iron oxides with solutions of higher carboxylic acids has been studied and the conditions of organosol formation on their basis have been determined.

The practical significance of the work. The introduction of the process of rotational corrosion dispersion in open systems based on iron and steels in the presence of solutions of inorganic salts of cobalt, nickel, zinc and copper makes it possible to obtain oxide-hydroxide mixtures without the use of excess chemical reagents. composition (systems of sulfates and chlorides). The possibility of obtaining homogeneous ferrispinels by regulating the chemical composition of the dispersion medium (nitrate system) is shown. These homogeneous structures are characterized by superparamagnetic or ferromagnetic properties, nanometer size and catalytic activity in the biological environment and belong to the promising raw materials in the creation of a number of functional materials. In particular, the particles of doped magnetite will be part of the nanobiocomposite of antiviral action, active under UV irradiation (IPM of Frantsevich NAS of Ukraine). The superparamagnetic properties of industrial particles of ferrispinels are already used in magnetic resonance imaging and hyperthermia of tumor tissues, so it seems appropriate to develop simpler and more competitive domestic methods for obtaining such structures. Catalytic activity of non-stoichiometric ferrispinels, which was tested at the Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology. RE Kavetsky NAS of Ukraine, testifies to the prospects of the nanoscale structures obtained in this way for the creation of external action drugs.

It was firstly determined the key role of cation composition of the dispersion medium where the RCD procedure was performed in a way of the fixation of 3d-metal cations by the spinel ferrite phases. Whereas the  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  cations are included into spinel ferrite structure, cations  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  diffuse to the iron oxide's



surface at the time their thermal transformation. Such kind of cations is desorbed from the oxide's surface when iron oxide phase brings into the contact with chloride acid solutions or organic liquids containing oleic acid. Moreover, the cation's nature determines the magnetic properties of the initial oxide-hydroxide mixtures and the products of their thermal homogenization as well. The cation composition of the dispersion medium influences the phase composition of ferric oxyhydroxides formed in the initial oxide-hydroxide mixtures. The application of the 5-20 % oleic acid solutions in hexane to stabilize cobalt- and nickel-bearing spinel ferrites makes possible the obtaining of colloidal stable dispersions. But usage of lauric and arachidonic acids to design of the surface of iron oxides doped with 3d-metals may be attractive to their placement into Langmuir-Blodgett films.

The work was created at the Institute of Problems of Materials Science NAS of Ukraine.

**Keywords:** disperse iron oxide-hydroxide mixtures; rotation-corrosion dispergation; thermal homogenization of mixtures; polymorphic iron oxides, doped with 3d-metal cations; spinel ferrite nanoparticles; higher carboxylic acids; stabilization

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Characteristic of the Nanoparticles Formed on the Carbon Steel Surface Contacting with 3d-Metal Water Salt Solutions in the Open-Air System. *Nanoscale Research Letters* (2016) 11:67 doi 10.1186/s11671-016-1267-2.

*Участь в отриманні мінеральних сумішей, їх характеристизації, обговоренні результатів та написанні статті.*

2. Lavrynenko O., Dudchenko N., **Pavlenko O.**, Brik A. Phase composition, thermal behavior and magnetic properties of zinc- and nickel-bearing powders

formed on the steel surface in an open-air system. *Eur. Chem. Bull.* – 2016. – 5(12). – pp. 524-530. doi: 10.17628/ECB.2016.5.524.

*Отримання мінеральних сумішей, їх прожарювання, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

3. Lavrynenko O.M., Shabalin B.G., Shchukin Yu.S., **Pavlenko O.Yu.** The effect of chemical composition of acidic activators contacting with carbon steel on development of layered double hydroxides on its surface. *Nanostudies.* – 2015. – № 12. – pp. 119-132.

*Уасті в отриманні зразків та обговоренні результатів.*

4. Лавриненко О.М., **Павленко О.Ю.** Вплив середнього магнітного поля на формування ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування. *Наукові вісті Національного технічного університету України «КПІ»* – 2014. – № 2. – С.127-135.

*Отримання зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті).*

5. Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S., **Pavlenko O.Yu.**, Kosorukov P.A. The features of the non-stoichiometric cobalt spinel ferrite and magnetite nanoparticle formation under rotation-corrosion dispergation conditions. *Наноструктурное материаловедение* – 2014. – № 1. – С. 3–26.

6. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Kosorukov P.A., Legenchyk O.V. The formation of the non-stoichiometric copper, zinc and nickel spinel ferrite nanoparticles under rotation-corrosion dispergation conditions. *Наноструктурное материаловедение* – 2014. – № 2. – С. 18-37.

*[5,6] Отримання зразків ферішпінелей, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

7. **Павленко О.Ю.**, Прокопенко В.А., Нетреба С.В. Влияние постоянного магнитного поля на образование наноразмерных железо-кислородных структур в системе  $Fe^0-H_2O-O_2$ . *Наносистемы, наноматериали,*

нанотехнології Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2014. – Т. 12, № 1. – сс. 133–141.

*Отримання зразків, інтерпретація даних рентгенофазового аналізу, написання статті.*

8. Lavrynenko O.M, **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Characteristic of the zinc- and nickel-containing iron-oxygen nanophases formed on the steel surface under the rotation-corrosion dispergation conditions. *Современные проблемы физического материаловедения Труды ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ, Серия “Физико-химические основы технологи порошковых материалов”*. – 2015. – В. 24. – С. 69-81.

*Участь в отриманні зразків, інтерпретації даних та написанні статті.*

9. Лавриненко О.М., **Павленко О.Ю.**, Большух Ю.М. Структура нанорозмірних феришпінелей, отриманих в процесі ротаційно-корозійного диспергування, та їх взаємодія з розчинами олеїнової кислоти. *Современные проблемы физического материаловедения Труды ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ, Серия “Физико-химические основы технологи порошковых материалов”*. – 2017. – Вып. XX. – С. XX-XX.

*Отримання зразків, їх модифікація, участь в аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

10. **Павленко О.Ю.**, Лавриненко Е.Н., Щукин Ю.С. Формирование наноразмерных частиц гематита при прокаливании продуктов ротационно-коррозионного диспергирования. *Международный научный журнал / міжнародний науковий журнал / International Scientific Journal* – 2016. – Вып. 1, № 1. – С. 114-116. ISSN 2410-213X (електронне видання).

*Участь в отриманні зразків та обговоренні результатів, написання статті.*

11. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Homogenisation of iron oxide dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route.

*Proceedings of ICANM 2017: International conference & exhibition on advanced and nanomaterials*, August 7-9, Toronto, Ontario, Canada. P. 121-132.

*Отримання зразків феришпінелей, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

12. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Dudchenko N.O., Brik O.B. Doping Effect of Metal Cations on the Physical-Chemical Properties of Nanomagnetite. *IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties”* (NAP-2020) Sumy, Ukraine, 9-13 Nov. 2020. 6 стр.

*Участь в отриманні зразків та обговоренні результатів, написання статті.*

13. Lavrynenko O., Dudchenko N., **Pavlenko O.**, Brik A. Physical–Chemical Properties of Magnetite Nanoparticles Doped with Ag(I) and Au(III) Cations. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*, vol 246. Springer, (2021) Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_37).

*Отримання зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

14. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Dudchenko N.O., Brik A.B., Antonenko T.S. Chapter 28. Characteristics of Nanocomposites Formed on the Steel Surface Contacting with Precious Metal Solutions. *Springer Proceedings in Physics Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings* (NAP 2019) / Editors: Pogrebnjak, Alexander D., Bondar, Oleksandr (Eds.) 2020. Chapter 28. pp. 297-306.

*Отримання зразків, інтерпретація даних рентгенофазового аналізу, написання статті.*

15. Shabalin B.G., Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.** Development of the Nano-mineral Phases at the Steel-Bentonite Interface in Time of the Evolution of Geological Repository for Radioactive Waste. *Nanocomposites, Nanostructures,*

*and Their Application, Selected Proceedings of the 6th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – P. 29-44.*

*Участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

16. Shabalin B.G., Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.** Chapter 2. Development of the Nano-mineral Phases at the Steel- Bentonite Interface in Time of the Evolution of the Geological Repository for Radioactive Waste. *Springer Proceedings in Physics* 221 Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications Selected Proceedings of 6<sup>th</sup> International conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018), August 27-30, 2018, 2019. -Kyiv, Ukraine p. 29-44.

*Участь у отриманні зразків та обговоренні результатів.*

### **Відомості про апробацію результатів дисертації**

1. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Homogenisation of iron oxide dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route. *Proceedings of ICANM 2017: International conference & exhibition on advanced and nanomaterials, August 7-9, Toronto, Ontario, Canada. P. 121-132.* (електронне видання) – заочна участь.

*Участь в проведенні досліджень і трактуванні отриманих результатів.*

2. Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., **Павленко О.Ю.** Наноразмерные ферришпинели как продукты ротационно-коррозионного диспергирования в системах на основе железа. Материалы II Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием «Нанотехнология в теории и практике» Казань, 6 мая 2014 года, С. 92-101. УДК 620.3(082), ББК 30.3, Н25, Уникальный код статьи: 535f747cbccb0 (Електрон. видання) – заочна участь.

*Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і безпосередня участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів.*

3. **Павленко О.Ю.**, Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., Прокопенко В.А. Колоїдно-хімічний механізм формування в системах на основі заліза нанорозмірних частинок  $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Тези доповідей XV між нар. конф. студентів та аспірантів присв. 200 річчю з дня народження Тараса Шевченка “СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ” 21-23 травня 2014 року, хімічний факультет КНУ ім. Тараса Шевченка, С. 85. – усна доповідь.

4. Лавриненко О.М., **Павленко О.Ю.**, Щукін Ю.С. Формування частинок феришпінелі на поверхні сталі, яка контактує з водними розчинами солей цинку. Тези доповідей VII Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015" (ХКЧ'15) 20–22 квітня 2015 р., Харків, 2015, с. 154-155. – заочна участь.

5. **Павленко О.Ю.**, Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., Косоруков П.О., Прокопенко В.А. Формування нанорозмірних структур на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами хлориду та сульфату кобальту. Збірка тез доповідей XVI Міжнар. конф. студентів та аспірантів “СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ”, 20-22 травня 2015 року, КНУ ім. Тараса Шевченка, Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, Київ, 2015, с. 21. – усна доповідь.

6. **Павленко О.Ю.**, Лавриненко О.М., Щукін Ю.С. Ферумовмісні шаруваті подвійні гідроксиди як продукти корозії вуглецевої сталі. Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (17-18 травня 2017 р.) Матеріали конференції – Житомир: Видавництво Житомирського державного університету ім. Івана Франка, 2017. с. С. 103. – усна доповідь.

*[3 – 6] Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і їх проведення та трактування отриманих результатів, написання тез доповідей і представлення їх на конференції.*

7. Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S., **Pavlenko O.Yu.** The effect of the activator solution on the nucleation in  $\text{Fe}^0$  (St3) –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{O}_2$  system. Матеріали Всеукр. конф. з міжнар. участю, присвяченої 85-річчю з дня нар. академіка

НАН України О.О. Чуйка «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні / біоактивні матеріали» NANOBİOMAT (FP7-PEOPLE-2013-İRSES-GA-2013-612484) - Київ, 2015. с. 139. – постер.

8. Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., **Павленко О.Ю.**, Косоруков П.О., Прокопенко В.А. Структуроутворення на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами  $\text{NiSO}_4$  та  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Збірник наукових праць: XV наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2015». Львів, 24-27 травня 2015 року - Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015. - с. 15.) – постер.

9. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Kosorukov P.A. Stabilization of the spinel ferrite nanoparticles with oleic acid species involved as a surfactant. Book of abstracts Ukrainian conf. with intern. participation ‘Chemistry, physics and technology of surface’ devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured biocompatible / bioactive materials (FP7-PEOPLE-2013-İRSES-GA-2013-612484), 17-18 May 2016, Kyiv, Ukraine. P. 120. – постер.

10. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Kosorukov P.A., Legenchyk O.V. The interaction of copper and cobalt spinel ferrite nanopowders with organic liquids containing oleic acid. 4th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2016 October 24 – 27, 2016, Tbilisi, Georgia P. 132. – постер.

*[7-10] Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і безпосередня участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів, написання тез доповідей і представлення їх на конференціях.*

11. Lavrynenko O. M., Shabalin B. G., **Pavlenko O. Yu.** Nanochemical processes under conditions of geological repository: 1. Evolution of bentonite buffer. Nano Studies – 2019. – № 19. –P. 223-238 / 5th International Conference

“Nanotechnologies”, 2018 November 19 – 22, Tbilisi, Georgia (Nano – 2018) – заочна участь.

12. Lavrynenko O. M., Shabalin B. G., **Pavlenko O. Yu.** Nanochemical processes under conditions of geological repository: 2. Steel–bentonite interface. Nano Studies – 2019. – № 19. –P. 239-258 / 5th International Conference “Nanotechnologies”, 2018 November 19 – 22, Tbilisi, Georgia (Nano – 2018) – заочна участь.

13. Lavrynenko O. M., **Pavlenko O.Yu.** Physical-chemical properties of nanosized spinel ferrite nanoparticles formed via rotation-corrosion dispergation route. 5th International Conference “Nanotechnologies” Nano-2018, November 19 – 22, 2018, Tbilisi, Georgia, p. 117. – заочна участь.

14. Лавриненко О.М., **Павленко О.Ю.**, Щукін Ю.С. Фазові перетворення шаруватих подвійних гідроксидів Феруму в розчинах нітратів Церію (III) і Аргентуму (I). XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2019" (ХКЧ'19), 22–24 квітня 2019 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – С. 28. – постер.

*[11-14] Участь у загальній постановці задач роботи, плануванні досліджень і участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів.*

15. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Physical-chemical properties of the nanocomposites based on magnetite cores and precious metal shells. Proceeding of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop “Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications”. – Kyiv, 2019. – 112 p. – постер.

16. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Pt-coated magnetite core-shell nanoparticles for controlled promoting of the lipid peroxidation. 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 – 27 - 30 August 2019 in Lviv Polytechnic National University – P. 38. – заочна участь.



17. Lavrynenko O.M., Vember V.V., **Pavlenko O. Yu.** Synthesis of magnetite NANOparticles doped with noble metals via the rotation-corrosion dispergation route. Тези доповідей 6-ої міжнародної конференції HighMatTech – 28 – 30 жовтня 2019 р. Київ, Україна, С. 17. – постер.

18. Lavrynenko O.M., Zahornyi M.N., Bataiev M.M., Bataiev Yu.M., **Pavlenko O.Yu.**, and Kornienko O.A. Effect of UV irradiation on magnetization dynamics and surface magnetic properties of nanomagnetite doped with noble metals. Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 26 – 29 August 2020, Lviv. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020. – P. 552. P. 30. – заочна участь.

19. Lavrynenko O.M., Kolesnichenko V.G., Zhuravlev V.S., **Pavlenko O.Yu.**, Bykov O.I., and Kornienko O.A. Synthesis of hydrophobic ceramics based on  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$ . Ukrainian conference with international participation «CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE» dedicated to the 90th birthday of Academician of NAS of Ukraine Aleksey Chuiko – заочна участь.

20. Lavrynenko O.M., Zahornyi M.N., Bataiev M.M., Bataiev Yu.M., **Pavlenko O.Yu.**, and Kornienko O.A. Effect of UV irradiation on paramagnetic properties of nanomagnetite doped with Ag(I), Au(III) and Pt(IV) cations. Ukrainian conference with international participation «CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE» dedicated to the 90th birthday of Academician of NAS of Ukraine Aleksey Chuiko, 2020, – постер.

21. Lavrynenko O.M., Kolesnichenko V.G., Zhuravlev V.S., **Pavlenko O.Yu.**, Kornienko O.A. The opportunity to apply mixed  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  –  $\text{CeO}_2$  powders for hydrophobic ceramic materials creation. 7-th international Samsonov conference “MATERIALS SCIENCE OF HIGH MELTING COMPOUNDS” (MSHMC) May 25-28, 2020 Kyiv, Ukraine – заочна участь.

*[15–21] Участь у плануванні досліджень, безпосередня участь в їх проведенні та обробці і трактуванні отриманих результатів, написання тез доповідей, а також представлення їх на конференціях.*

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ЧАСТИНОК ФЕРИШПІНЕЛЕЙ ТА РОЛЬ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН В ПРОЦЕСАХ ЇХ СИНТЕЗУ.....	32
1.1. Загальні принципи отримання нанорозмірних (ультрадисперсних) структур .....	31
1.2. Формування частинок феришпінелей у водному середовищі .....	36
1.2.1. Отримання дисперсних оксидів та феритів методом співосадження .....	36
1.2.2. Формування частинок феришпінелі під дією ультразвуку .....	41
1.2.3. Використання фаз-прекурсорів для отримання частинок феришпінелей .....	43
1.2.4. Гідротермальний синтез частинок і плівок феришпінелей .....	46
1.2.5. Електрохімічний метод отримання наноплівки феришпінелей ....	48
1.3. Використання органічних (поверхнево-активних) речовин для отримання та стабілізації частинок феришпінелей .....	50
1.3.1. Метод мікроемульсій .....	51
1.3.2. Синтез частинок феришпінелей в нормальних міцелах .....	53
1.3.3. Синтез фериту кобальту $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ у реверсивних міцелах .....	54
1.3.4. Золь-гель синтез .....	57
1.3.5. Синтез у матрицях, поліоловий метод .....	61
1.3.6. Термічна декомпозиція (термоліз) органо-металічних сполук ....	62
1.3.7. Метод високотемпературного термічного розкладення .....	65
1.4. Фазові перетворення оксигідроксидів та оксидів феруму під дією температури .....	67
1.5. Принципи процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритих системах на основі заліза та сталей .....	68

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	74
2.1. Обладнання для проведення процесу ротаційно-корозійного диспергування .....	74
2.2. Методика отримання вихідних сумішей оксидів та оксигідроксидів феруму .....	77
2.3 Термічна обробка вихідної сировини .....	79
2.4 Вилуговування (відмивка) зразків .....	79
2.5. Фізико-хімічні методи дослідження дисперсних залізо-оксидних та залізо-гідроксидних фаз .....	79
2.5.1 Рентгенофазовий аналіз .....	81
2.5.2 Диференціально-термічний аналіз .....	84
2.5.3 Електронно-мікроскопічні дослідження .....	85
2.5.4 Рентгенфлуоресцентна спектроскопія .....	86
2.5.5 Дослідження магнітних властивостей .....	87
2.5.6 Нефелометрія .....	89
2.5.7 Седиментаційний аналіз .....	90
2.5.8 Інфрачервона спектроскопія з Фур'є перетворенням .....	91
РОЗДІЛ 3. СКЛАД, СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СУМІШЕЙ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ РОТАЦІЙНО-КОРОЗІЙНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ В РОЗЧИНАХ ХЛОРИДІВ І СУЛЬФАТІВ КОБАЛЬТУ, КУПРУМУ, ЦИНКУ ТА НІКЕЛЮ .....	93
3.1. Розділення мінеральних фаз під дією зовнішніх магнітних сил в ході ротаційно-корозійного диспергування .....	94
3.1.1. Вплив магнітних сил на фазовий склад ферум-оксигеновмісних сполук, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування .....	95
3.1.2. Вплив зовнішніх магнітних сил на перетворення та агрегацію частинок ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз при їх формуванні РКД-методом .....	102

3.2. Вплив катіонів дисперсійного середовища на склад мінеральних сумішей, отриманих безпосередньо на активованій поверхні сталі та шарах гідроксикарбонатного Green Rust і лепідокрокіту .....	105
3.2.1. Формування гідроксикарбонатного GreenRust і лепідокрокіту на поверхні сталі, як основи для отримання мінеральних сумішей.....	106
3.2.2. Характеристика мінеральних сумішей ферум-оксигенвмісних сполук, утворених в системах $СтЗ-H_2O-O_2-CoSO_4$ та $СтЗ-H_2O-O_2-FeSO_4$ ..	107
3.2.3. Характеристика мінеральних сумішей ферум-оксигенвмісних сполук, утворених в системах $СтЗ-H_2O-O_2-CuSO_4$ , $СтЗ-H_2O-O_2-NiCl_2$ , $СтЗ-H_2O-O_2-ZnSO_4$ , $СтЗ-H_2O-O_2-ZnCl_2$ .....	116
3.3. Вивчення розподілу мас дисперсних осадів, допованих катіонами $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ та $Cu^{2+}$ .....	126
3.4. Взаємодія дисперсних осадів, допованих катіонами $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ та $Cu^{2+}$ , з розчинами хлоридної кислоти .....	127
3.5. Магнітні властивості мінеральних сумішей, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування в системах $СтЗ-H_2O-O_2-CuSO_4$ і $СтЗ-H_2O-O_2-CoSO_4$ .....	129
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3 .....	132

РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ ХІМІЧНОЇ ТА ТЕРМІЧНОЇ ГОМОГЕНІЗАЦІЇ ПРОДУКТІВ РОТАЦІЙНО-КОРОЗІЙНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОНОМІНЕРАЛЬНИХ ФАЗ ФЕРИШПІНЕЛЕЙ І ОКСИДІВ ФЕРУМУ, ДОПОВАНИХ КАТІОНАМИ $Co^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ТА $Cu^{2+}$ .....	134
--	-----

4.1. Вплив аніонів дисперсійного середовища на фазовий склад та властивості мінеральних сумішей, отриманих методом РКД в присутності неорганічних солей нікелю та цинку .....	135
4.1.1. Рентгенофазовий аналіз сумішей .....	135
4.1.2. Рентгенфлуоресцентна спектроскопія зразків .....	141
4.1.3. Термогравіметричні дослідження зразків .....	142

4.1.4. Електронно мікроскопічні дослідження .....	144
4.2. Магнітні властивості мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі в присутності катіонів цинку і нікелю.....	147
4.3. Термічна гомогенізація мінеральних сумішей, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування в системах СтЗ–Н <sub>2</sub> О–О <sub>2</sub> –CuSO <sub>4</sub> і СтЗ–Н <sub>2</sub> О–О <sub>2</sub> –CoSO <sub>4</sub> .....	149
4.3.1. Рентгенофазовий аналіз прогрітих зразків .....	150
4.3.2. Термогравіметричні дослідження вихідних сумішей .....	155
4.3.3. Дослідження розподілу катіонів у прожарених зразках (РФС)...	157
4.3.4. Морфологія частинок .....	158
4.4. Відмивання прогрітих гомогенізованих зразків у розчинах кислот .....	160
4.5. Дослідження магнітних властивостей допованих катіонами кобальту та купруму мінеральних сумішей поліморфних оксидів феруму, після термічної обробки (прожарювання) .....	163
4.6. Особливості утворення шаруватих подвійних гідроксидів змішаного складу та феришпінелей в процесі ротаційно-корозійного диспергування	166
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 .....	174

## РОЗДІЛ 5. ОТРИМАННЯ ОРГАНОЗОЛІВ ФЕРИШПІНЕЛЕЙ ТА ОКСИДІВ ФЕРУМУ(III), СТЕРИЧНО СТАБІЛІЗОВАНИХ ВИЩИМИ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ .....

5.1. Характеристика структури шпінелевмісних мінеральних сумішей, отриманих методом РКД на поверхні СтЗ .....	176
5.1.1. Дослідження структури зразків нікель- та цинковмісної феришпінелі та супутніх мінеральних фаз .....	178
5.1.2. Дослідження структури зразків кобальтовмісної феришпінелі та супутніх мінеральних фаз .....	183
5.1.3. Зміна структури феришпінелі при прожарюванні зразків .....	187

5.2. Використання олеїнової кислоти для надання стійкості частинкам феришпінелей в органічному середовищі .....	187
5.2.1 Принцип стеричної стабілізації феримагнітних частинок із використанням вищих карбонових кислот .....	188
5.3. Стабілізація частинок феришпінелей розчинами олеїнової кислоти .....	192
5.3.1. Взаємодія купрумо- та кобальтовмісної феришпінелей із органічними рідинами, які містять олеїнову кислоту.....	194
5.3.2. Використання лауринової та арахідонової кислот для стабілізації частинок феришпінелей та магнетиту в органічному середовищі.....	197
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5 .....	200
ВИСНОВКИ .....	201
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	203

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Доцільним питанням розвитку нанобіотехнологій є розробка нових і вдосконалення існуючих методів синтезу гомогенних структур і матеріалів та створення методології їхнього безпечного довгострокового зберігання без втрати ними вихідних фізико-хімічних і колоїдно-хімічних властивостей. На сьогоднішній день нанорозмірні частинки залізо-оксидних та залізо-гідроксидних фаз вважають перспективною сировиною для створення контрастних агентів магнітно-резонансних зображень, магнітних носіїв лікарських препаратів, індукторів магнітної гіпертермії, каталізаторів, сенсорів тощо.

Встановлено, що входження в структуру магнетиту навіть незначного відсотка катіонів інших металів надає йому специфічні фізико-хімічні та біокаталітичні властивості, які можуть стати визначальними для його подальшого практичного використання в нанобіотехнологічних процесах. Враховуючи здатність магнетиту утворювати тверді розчини із рядом металів, керування процесом синтезу дає змогу отримувати безперервний ряд сполук від магнетиту до фериту. Водночас, впровадженні традиційних методів синтезу структур феришпінелі супроводжується ризиком потрапляння в біологічні системи аніонів, відновників, поверхнево-активних речовин, або зміною поверхневих властивостей частинок внаслідок проведення високотемпературна обробки слабо окристалізованих сполук-прекурсорів.

Рішенням такої проблеми може слугувати адаптація простих природних процесів, таких як корозія заліза та сталей, для отримання нанорозмірних структур за умов мінімального впливу допоміжних чинників, що дасть змогу суттєво спростити процедуру синтезу дисперсних феришпінелей і дисперсій на їх основі та уникнути негативного впливу хімічних реагентів на кінцеві продукти реакції.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Роботу було розпочато у відділі фізико-хімічної геомеханіки Інституту біоколоїдної

хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України в рамках відомчої теми «Дослідити агрегатну стійкість нанорозмірних залізо-кисневих фаз в органічних дисперсійних середовищах та розробити методи їх стабілізації» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0111U009261, а також цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» за проектом «Вплив фізико-хімічних чинників на формування нанорозмірних залізо-кисневих та металічних структур у водному середовищі» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U005903).

Роботу було завершено у відділі функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках відомчої теми «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників та оптично прозорої кераміки нового покоління» (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U000254) та проекту гранти молодим вченим «Отримання нанопорошків з покращеними магнітними властивостями на основі оксидів феруму, допованих катіонами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ » (2019–2020 рр. № держреєстрації 0119U102328).

**Мета та завдання дослідження.** *Мета роботи* – розробка методології хімічної та термічної гомогенізації оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих у відкритих системах на основі заліза та сталі при походженні процесу ротаційно-корозійного диспергування (РКД) [1], з формуванням нанорозмірних частинок феришпінелей, допованих катіонами перехідних 3d-металів, та модифікація їх поверхні вищими карбоновими кислотами з утворенням колоїдно-стійких органозолів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити ряд *задач*, а саме:

- ✓ отримати вихідні оксидно-гідроксидні суміші в процесі РКД при використанні в якості дисперсійного середовища водних розчинів і неорганічних солей цинку, нікелю, кобальту і купруму;



- ✓ встановити вплив хімічного складу дисперсійного середовища на фазовий склад і властивості вихідних оксидно-гідроксидних сумішей та оцінити ефективність впливу середнього магнітного поля на сепарацію оксидно-гідроксидних сумішей, безпосередньо, в процесі їх утворення;
- ✓ визначити роль сполук-прекурсорів та встановити колоїдно-хімічний механізм формування структур феришпінелей в процесі РКД;
- ✓ дослідити поверхневу структуру та морфологію складових мінеральних сумішей і феришпінелей, утворених в процесі РКД та встановити механізм фіксації катіонів перехідних 3d-металів фазами оксидів феруму;
- ✓ встановити температури фазових перетворень оксидно-гідроксидних сумішей на гомогенні фази поліморфних оксидів феруму;
- ✓ вивчити магнітні властивості гомогенних частинок феришпінелей (нітратовмісні системи) і продуктів термічної гомогенізації оксидно-гідроксидних сумішей (сульфатовмісні та хлоридовмісні системи);
- ✓ дослідити взаємодію частинок феришпінелей та оксидів феруму із розчинами вищих карбонових кислот.

**Об'єкт дослідження** – ультрадисперсні (нанорозмірні) оксидно-гідроксидні суміші, отримані у відкритих системах на основі заліза та сталей в процесі РКД; продукти фазових перетворень оксидно-гідроксидних сумішей під впливом температури; магнітні властивості вихідних сумішей і термічно-гомогенізованих частинок феришпінелей та оксидів феруму; модифікація поверхні гомогенізованих оксидів феруму та феришпінелей вищими карбоновими кислотами (ВКК); агрегативно і седиментаційно стійкі дисперсії на основі оксидів феруму.

**Предмет дослідження** – процеси формування ультрадисперсних оксидно-гідроксидних сумішей при проведенні РКД в розчинах неорганічних солей перехідних 3d-металів (кобальту, нікелю, цинку та купруму); колоїдно-хімічний механізм утворення частинок феришпінелей в системі, яка досліджується; фазові перетворення ультра дисперсних ферумовмісних оксидно-гідроксидних сумішей під впливом температури; фізико-хімічні (магнітні) властивості термічно-гомогенізованих наночастинок феришпінелей та оксидів феруму; способи обробки поверхні наночастинок оксидів феруму та феришпінелей органічною речовиною (вищими карбоновими кислотами) для надання їм агрегативної та седиментаційної стійкості; шляхи стабілізації дисперсій феришпінелей в органічному середовищі.

**Методи дослідження.** Методом порошкового рентгенофазового аналізу (РФА) було проведено визначення фазового складу ферумовмісних оксидно-гідроксидних сумішей, а метод РФА *in-situ* було застосовано для контролю над фазовим складом нанорозмірних структур під час їх формування. За даними РФА проводили розрахунок розміру первинних частинок (кристалітів) та параметрів кристалічних решіток мінеральних фаз. Співвідношення металів у дисперсійному середовищі та в структурі отриманих частинок встановлювали методом рентгенфлуоресцентної спектроскопії (РФС). Визначення температур фазових перетворень та ендо- / екзотермічні ефекти, які супроводжують відповідні реакції, проводили за допомогою диференціального термічного аналізу (ТД-ДТА). Візуалізацію частинок органозолів здійснювали методом трансмісійної (просвітної) електронної мікроскопії (ТЕМ). Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) була використана для одержання зображень поверхневих структур. Седиментаційну стійкість золів та розмір отриманих частинок оцінювали методом нефелометрії. Магнітні характеристики частинок (намагніченість насичення, коерцитивність, залишкову намагніченість) визначали за допомогою магнітометрії. Структуру поверхні частинок та

ступінь її покриття органічною речовиною вивчали методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (ІЧ).

**Наукова новизна отриманих результатів** при виконанні дисертаційної роботи:

➤ Вперше визначено колоїдно-хімічний механізм формування частинок нанорозмірних феришпінелей при проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритій системі на основі заліза (сталі). Експериментальним шляхом доведено, що процес формування феришпінелей у системі яка досліджується проходить внаслідок взаємодії акваформ феруму з катіонами 3d-металів (кобальту, цинку, нікелю або купруму) у водному середовищі.

➤ Вперше розкрито вплив аніонної складової дисперсійного середовища на фазовий склад оксидно-гідроксидних сумішей, утворених в процесі РКД. В той час, як використання розчинів нітратів перехідних 3d-металів дає змогу отримувати гомогенні частинки відповідних феришпінелей за температур не вище 50°C, при використанні розчинів хлоридів кобальту, цинку, нікелю або купруму в системі утворюються суміші оксигідроксидів феруму і магнетиту, допованого катіонами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , а в присутності сульфатів означених металів – суміші магнетиту із Me(II)-Fe(II/III) ШПГ змішаного складу. Для оксидно-гідроксидних сумішей встановлено температури фазових перетворень на однофазні феришпінелі та поліморфні оксиди феруму, доповані катіонами відповідних металів

➤ Вперше визначено вплив катіонної складової дисперсійного середовища, в якому проводять процедуру РКД, на механізм фіксації катіонів 3d-металів фазами оксидів феруму. Показано, що кобальт входить в структуру феришпінелі, а купрум адсорбується на поверхні магнетиту та може бути видаленим з неї при контакті частинок з розчинами ВКК. Відмінність у фіксації катіонів відбивається на магнітних характеристиках означених фаз і

каталітичній активності феришпінелей у фосфоліпідному модельному середовищі.

➤ Вперше встановлено особливості структури, хімічного складу, морфології частинок оксидів феруму, допованих перехідними 3d-металами, які були отримані при термічному перетворенні продуктів ротаційно-корозійного диспергування. Проведено вивчення взаємодії частинок феришпінелей і оксидів феруму із розчинами вищих карбонових кислот та визначено умови утворення органозолів на їх основі.

**Практичне значення роботи.** Впровадження процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритих системах на основі заліза та сталей в присутності розчинів неорганічних солей кобальту, нікелю, цинку та купруму дає змогу отримувати оксидно-гідроксидні суміші без використання надлишку хімічних реагентів, які при проведенні температурної обробки переходять у гомогенні структури феришпінелей нестехіометричного складу (системи сульфатів і хлоридів). Показана можливість отримання гомогенних феришпінелей при регулюванні хімічного складу дисперсійного середовища (системи нітратів). Означнені гомогенні структури характеризуються суперпарамагнітними або феромагнітними властивостями, нанометровими розмірами та каталітичною активністю в біологічному середовищі та належать до перспективної сировини при створенні ряду матеріалів функціонального призначення. Зокрема, частинки допованого магнетиту будуть входити до складу нанобіокомпозиту антивірусної дії, активного при УФ опроміненні (ШМ ім. І.М. Францевича НАН України). На сьогоднішній день суперпарамагнітні властивості промислових частинок феришпінелей вже застосовують при проведенні магніто-резонансної томографії та гіпертермії пухлинних тканин, тому виглядає доцільним розробка більш простих та конкурентоспроможних вітчизняних методів отримання подібних структур. Каталітична активність нестехіометричних феришпінелей, яку було протестовано в Інституті експериментальної патології, онкології та

радіобіології ім. Р.Є. Кавецького НАН України, свідчить про перспективність отриманих в такий спосіб нанорозмірних структур для створення лінійки лікарських препаратів зовнішньої дії.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок здобувача в експериментальній частині дослідження полягав в отриманні частинок феришпінелей та оксидно-гідроксидних сумішей і їх гомогенізації під впливом температури, а також створенні органонолів на основі оксидів феруму, стабілізованих вищими карбоновими кислотами. Пошук та обробку літературних першоджерел за темою роботи, підготовку та написання тез доповідей і рукопису дисертації виконано автором безпосередньо. Постановка мети і задач дослідження процесів формування термічно-гомогенізованих нанорозмірних частинок феришпінелей та поліморфних оксидів феруму, допованих катіонами перехідних *3d*-металів, створення органонолів на їх основі, узагальнення отриманих експериментальних даних, підготовку висновків та написання статей за результатами проведеного дослідження було здійснено разом із науковим керівником дисертаційної роботи д.х.н., с.н.с. О.М. Лавриненко.

Отримання даних РФА вихідних сумішей і продуктів їх термічної гомогенізації виконано разом із к.х.н., с.н.с. П.О. Косоруковим (ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України). Аналіз розподілу металів у зразках дисперсних оксидів із використанням методу РФС проведено разом із м.н.с. О.В. Легенчуком, співробітником цієї ж установи. Термічну обробку оксидно-гідроксидних сумішей, розшифровку рентгенограм, розрахунки розміру первинних частинок та параметрів кристалічних решіток феришпінелей, оксигідроксидів та оксидів феруму проведено разом із пров. інж. Ю.С. Щукіним (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України).

Дослідження магнітних характеристик частинок здобувач здійснював разом із д.б.н., с.н.с. Н.О. Дудченко (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України). Обговорення результатів

досліджень магнітних властивостей зразків проведено із чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професором О.Б. Бриком. Дані СЕМ та ЕДС отримано здобувачем разом із пров.н.с., к.г.-м.н., с.н.с. О.А. Вишневським (Мас-спектрометричний центр твердофазного, газового ізотопного мікроелементного аналізу Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України). Вивчення структури частинок феришпінелей у вихідному стані та після модифікації їх поверхні вищими карбоновими кислотами проведено методом ІЧ спектроскопії сумісно із к.х.н., с.н.с. Ю.М. Більбух (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України). Термогравіметричні дослідження вихідних сумішей здійснено разом із к.х.н., с.н.с. М.Б. Борисенко (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України).

**Апробація результатів дисертації.** Результати дослідження, які ввійшли в дисертаційну роботу, доповідалися на перелічених нижче наукових з'їздах, конференціях, симпозіумах: «VII Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015"» (Харків, 2015); «XVI Міжнародна конференція студентів та аспірантів “СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ”» (Київ, 2015); «Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвячена 85-річчю з дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні / біоактивні матеріали» NANOBIOMAT (FP7-PEOPLE-2013-IRSES-GA-2013-612484) (Київ, 2015); «XV наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2015» (Львів, 2015); «III International research and practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Lviv, 2015); «XII Всеукраїнська науково-практична конференція «Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців» (Кривий Ріг, 2016); «VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2016" (Харків, 2016); «Міжнародна науково-технічна конференція «Розвиток промисловості та суспільства» (Кривий Ріг, 2016); «Ukrainian conference with international participation

‘Chemistry, physics and technology of surface’ devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured biocompatible / bioactive materials (FP7-PEOPLE-2013-IRSES-GA-2013-612484), (Kyiv, 2016); «International Conference Nanomaterials: Applications & Properties» (Lviv, 2016); «4th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2016» (Tbilisi, 2016); «Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2017); «International conference & exhibition on advanced and nanomaterials» (Toronto, Ontario, Canada, 2017), «Міжнародна науково-технічна конференція» (Одеса, 2017). 5th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2018 (Тбілісі, 2018), XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2019" (Київ, 2019), Proceeding of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, (Київ, 2019), Шоста міжнародноа конференції HighMatTech (Київ, 2019), 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Львів, 2020), Ukrainian conference with international participation «CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE» (Київ, 2020), 8th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2020 (Львів, 2020), 7-th international Samsonov conference “MATERIALS SCIENCE OF HIGH MELTING COMPOUNDS” (MSHMC) (Київ, 2020).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 37 друкованих праць, з них 16 публікацій у виданнях іноземних держав або у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних і 21 тези наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, п’яти розділів, висновків і списку використаних джерел. Основний текст роботи викладено на 233 сторінках, він містить 16 таблиць і 34 рисунки. Список використаних джерел нараховує 336 одиниць.

## РОЗДІЛ 1

### ХАРАКТЕРИСТИКА ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ЧАСТИНОК ФЕРИШПІНЕЛЕЙ ТА РОЛЬ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН В ПРОЦЕСАХ ЇХ СИНТЕЗУ

#### 1.1. Загальні принципи отримання нанорозмірних (ультрадисперсних) структур

Одним із актуальних питань розвитку та впровадження нанотехнологій є розробка нових і вдосконалення існуючих методів синтезу гомогенних нанорозмірних структур та створення методології безпечного довгострокового зберігання отриманих наноматеріалів без втрати ним фізико-хімічних, колоїдно-хімічних та біологічно-активних властивостей.

Ультрадисперсні нанорозмірні залізо-оксидні та залізо-гідроксидні мінеральні фази, завдяки відмінності притаманного їм типу магнетизму, привертають до себе особливої уваги внаслідок можливості отримання на їх основі матеріалів із бажаними магнітними характеристиками.

Розмаїття сучасних методів синтезу нанорозмірних частинок залізо-оксидних фаз, в тому числі й ряду феритів перехідних *3d*-металів із структурою феришпінелі, дає змогу цілеспрямовано формувати як сполуки стехіометричного складу типу  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , так і їх різновиди нестехіометричного складу, які являють собою магнетит, допований катіонами цинку, нікелю, кобальту та інших металів [1].

Враховуючи здатність магнетиту утворювати тверді розчини із рядом металів, керування процесом синтезу дозволяє формувати безперервний ряд сполук від «стовідсоткового» магнетиту до «стовідсоткового» фериту. При цьому наявність інших катіонів у структурі магнетиту надає йому специфічні фізико-хімічні та біокаталітичні властивості, які можуть стати визначальними при його подальшому практичному використанні в біології та медицині [2].



Важливим параметром, який впливає на фазовий склад, структуру, морфологію та розмір частинок залізо-оксидних сполук в процесі синтезу, є температура. В загальному випадку термічна обробка ферумовмісних осадів змішаного оксидно-гідроксидного складу призводить до їх гомогенізації внаслідок дегідратації фаз оксигідроксидів та проходження поліморфних перетворень фаз оксидів феруму(III) різних кристалографічних модифікацій [3].

Нанорозмірні частинки оксидів феруму, які мають суперпарамагнітні властивості, широко використовуються при створенні новітніх матеріалів технічного і медико-біологічного призначення [4]. Ультрадисперсні структури із пара-, фери- та феромагнітними властивостями, такі як, оксигідроксиди феруму, магнетит, металічний нікель і ферит кобальту, вже тестувалися в якості магнітних носіїв для таргетної доставки лікарських препаратів до клітин-мішеней. На їх основі створені магнітокеровані датчики, каталізатори, сенсори, пігменти [5]. Інші метастабільні залізо-оксидні структури, завдяки унікальним окисно-відновними властивостями, можуть бути перспективними речовинами для каталізу або пригнічення біохімічних процесів. В останньому випадку мова йде про Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) та феригідрит [6].

Використання оксидів феруму різних кристалографічних модифікацій у медико-біологічних дослідженнях узагальнено у численних оглядових роботах [5-6]. Зокрема, магеміт (гамма-модифікація оксиду феруму(III)) належить до потенційно-нетоксичних речовин, характеризується високою біосумісністю та використовується у якості біологічного матеріалу для сепарації клітин, доставки лікарських препаратів до клітин-мішеней, магніто-індукованої гіпертермії, імуномагнітної сепарації, а також як контрастний агент для отримання зображень методом магнітного резонансу [7,8]. Крім того, магеміт має надзвичайні магніто-оптичні [9] та каталітичні [10] властивості.

Гематит (альфа-модифікація оксиду феруму(III)) теж належить до потенційно-нетоксичних сполук та за температури Моріна (-13°C) набуває слабких феромагнітних властивостей [11]. За температури нижче температури Нееля (676,85°C) він характеризується сукупністю феромагнітних та антиферомагнітних властивостей [12]. Зазвичай, гематит використовують як каталізатор [13], специфічний магнітний матеріал [14], пігмент, пасивуючий агент, а також реагент для ремедіації ґрунтів за умов навколишнього середовища [13].

На сьогоднішній день у світі нанотехнологій розвинуті дві ключові стратегії отримання дисперсної сировини: від малого до великого (зародження та зростання первинних частинок) та від великого до малого (диспергування масивних зразків) [15]. В загальному випадку, першій стратегії відповідають хімічні методи створення наноматеріалів, коли побудова частинки проходить на атомному або молекулярному рівні, а другій – фізичні, до яких разом із подрібненням макророзмірних фаз належать конденсація частинок із газової або парової фази, фазові перетворення сполуки-прекурсору під дією температури тощо. Водночас, впровадження як однієї, так і іншої стратегії не є панацеєю для вирішення проблеми синтезу наноматеріалів та не гарантує цілеспрямоване формування хімічно чистих гомогенних зразків, які не підлягають агломерації, руйнуванню та фазовим перетворенням за умов навколишнього середовища [16]. Отже, актуальною проблемою сьогодення залишається не тільки формування однорідних за розміром, фазовим складом, структурою та морфологією фаз в процесі синтезу, а також стабілізація отриманих зразків та надання їм довготривалої колоїдної (агрегативної та седиментаційної) стійкості.

В цілому, виділяють хімічні, фізичні та біологічні методи синтезу нанорозмірних частинок, а також комбіновані, які є сукупністю двох або трьох із них. На теперішній час головними хімічними методами синтезу вважаються сумісне осадження солей металів у присутності лугів, гідротермальний синтез,

метод реверсивних міцел, відновлення частинок із розчинів, термічна дисоціація органо-металічних сполук, а також електрохімічний синтез. Комбінованими фізико-хімічними методами є диспергування макророзмірних зразків під дією механічних сил (механосинтез) та звуку (сонохімічний синтез), а також синтез у матрицях [17]. Крім того, набули розповсюдження такі фізичні методи, як плазмохімічний, лазерної абляції, електронно-променевого розпилення, ліофілізації дисперсій, високоенергетичного розмелювання тощо.

З іншого боку, при класифікації методів синтезу наноматеріалів існують два підходи: термодинамічної рівноваги та кінетичний. В першому випадку процеси синтезу полягають у створенні сприйнятливих умов для пересичення системи, зародкоутворення та подальшого росту частинок. В другому – синтез проводять при обмеженні кількості сполуки-прекурсор, досяжної для росту частинок, або обмеженні об'єму, в якому проходить формування та ріст частинок, як це відбувається, наприклад, при матричному або міцелярному синтезі [18].

Водночас, існують інші погляди на класифікацію методів синтезу. Так, в дослідженні [19] методи отримання наночастинок магнетиту, розділені на три категорії. До першої, яка, зазвичай, реалізується в діапазоні температур від 200 до 1500 °С, віднесені так звані «сухі» методи: 1. окиснення металічного заліза киснем або іншим окисником; 2. диспропорціонування оксидів феруму(II); 3. відновлення оксидів феруму(III). До другої належать процеси «старіння» стехіометричних сумішей гідроксидів феруму(II) та феруму(III) у водному середовищі. Згідно третьої – водну суспензію гідроксиду феруму(II) частково окиснюють різними реагентами-окисниками. Такий розподіл методів може бути прийнятним і для формування частинок феришпінелей різного хімічного складу.

Водночас, враховуючи специфіку представленої нами роботи, характеристика методів синтезу частинок феришпінелей буде проведено

виходячи із хімічної природи дисперсійного середовища та сполук-прекурсорів: суто неорганічної або змішаної, з введенням в систему допоміжних органічних, органо-металічних і поверхнево-активних речовин і стабілізаторів. Також буде зроблено акцент на перетвореннях проміжних ферумовмісних сполук та фаз-прекурсорів на ультрадисперсні (нанорозмірні) фази оксидів феруму та феришпінелей під впливом температури, що забезпечує високий ступінь гомогенності та кристалічності їх порошків.

## 1.2. Формування частинок феришпінелей у водному середовищі

До простих хімічних методів отримання феримагнітних частинок належать сумісне осадження солей металів у лужному середовищі, перетворення неорганічних фаз-прекурсорів, електрохімічний та гідротермальний синтез. Додатковими заходами, які сприяють покращенню структури частинок (підвищення рівня їх кристалічності) є термічна обробка (прожарювання) попередньо висушених порошків в печі або ультразвукова обробка дисперсій під час синтезу.

### 1.2.1. Отримання дисперсних оксидів і феритів методом співосадження

Беручи до уваги високу собівартість багатьох фізичних методів синтезу внаслідок значних витрат електроенергії, на сьогоднішній день економічно-привабливими вважаються методи, які ґрунтуються на проведенні процесів формування дисперсної сировини за низьких температур [20]. Процес сумісного осадження солей металів у слабо лужному середовищі належить до найпростіших і найефективніших класичних хімічних методів синтезу дисперсних залізо-оксидних фаз. Однією з переваг використання процесу співосадження для синтезу феримагнітних частинок є можливість отримання значної кількості нанорозмірного матеріалу. Водночас, при застосуванні цього

методу, є очікуваним отримання полідисперсних сумішей із дуже великим діапазоном розподілу частинок за розміром, що унеможлиблює їх практичне використання при створенні ряду матеріалів складного або специфічного (біомедичного) функціонального призначення. З точки зору фізичної хімії, процес співосадження складається із двох стадій: пересичення розчину з утворенням і руйнуванням (розчиненням) зародків та вторинної повільної кристалізації (пересаження) частинок із досконалою структурою. Вочевидь, що для отримання монодисперсних залізо-оксидних дисперсій ці дві стадії повинні бути просторово розділені.

Для отримання частинок оксидів феруму або феритів перехідних *3d*-металів методом сумісного осаження солей (спів осаженням), зазвичай, використовують прості неорганічні солі або їх кристалогідрати: хлориди [21, 22], сульфати [23], нітрати [24]. Найчастіше у якості речовин-осаджувачів обирають розчини лугів – гідроксиди натрію [25] або амонію [26]. Головними перевагами проведення окисно-відновного процесу в водному середовищі з метою отримання нанокристалічних феришпінелей, як було показано в роботі [27] на прикладі фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , є використання простих і дешевих неорганічних реагентів ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) та мала тривалість процедури синтезу (близько 30 хв).

Разом з тим, проведення процедури співосадження за стандартних умов призводить до формування частинок і агрегатів феришпінелей із недосконалою кристалічною будовою або низьким ступенем кристалічності порошків. Подальша термічна обробка (прожарювання) зневодненої сировини за температур 400-900 °C суттєво вдосконалює кристалічну структуру зразків. Ультразвукова обробка дисперсій теж сприяє підвищенню ступеня кристалічності частинок і, таким чином, може слугувати альтернативою процедурі прожарювання.

Найважливішими параметрами процесу співосадження, які впливають на розмір і морфологію частинок, вважаються *хімічний склад вихідного*

розчину, окисно-відновні умови та температура, а також наявність у системі додаткових речовин, які, наприклад, як сечовина, регулюють швидкість гідролізу солей [28].

В цілому, процес формування частинок залізної феришпінелі – магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  може бути проведений: 1. без надходження в систему кисню, що потребує використання солей  $\text{Fe(II)}$  та  $\text{Fe(III)}$ , 2. при примусовому окисненні, виключно, розчину солі  $\text{Fe(II)}$  [29]. Використання тієї або іншої методики синтезу визначає механізм процесу фазоутворення. Зокрема, при отриманні частинок взаємодією ферумовмісних речовин, які перебувають у різних ступенях окиснення, зародкоутворення, ріст зародків та осадження нової фази проходить одночасно. При формуванні ж частинок шляхом окиснення  $\text{Fe(II)}$ , спочатку проходить осадження фази відповідного гідроксиду  $\text{Fe(OH)}_2$ , потім його окиснення шляхом надходження в зону реакції кисню повітря [30] або додаванням в суспензію інших реагентів-окисників, таких як  $\text{H}_2\text{O}_2$  або  $\text{KNO}_3$  [31], і, далі, поліконденсація гідроксидної фази з її перетворенням на ферит.

Згідно розрахункам термодинамічних функцій, оптимальним умовам утворення єдиної залізо-оксидної фази – магнетиту методом співосадження відповідають значення рН середовища в діапазоні від 8 до 14, стехіометричне (феритне) 2 : 1 співвідношенні катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  /  $\text{Fe}^{2+}$  та відсутність доступу в систему окисника [32]. Водночас, ультрадисперсний магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отриманий сумісним осадженням відповідних солей феруму, має недосконалу кристалічну структуру, а наявність в його кристалічній решітці катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  робить його чутливим до окиснення на повітрі. При руйнуванні кристалічних ґраток магнетиту в присутності окисника він перетворюється на магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і лепідокрокіт  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Тобто, частинки магнетиту, отримані в процесі сумісного осадження солей, мають зберігатися в інертній атмосфері, найчастіше, аргону чи азоту, або потребують додаткової стабілізації, наприклад, обробкою їх поверхні оксидом силіцію [33].

Процедура формування частинок фериту змішаного складу сумісним осадженням солей металів детально описана в роботі [34]. На першому етапі хлориди Fe(III), Mn(II) та Sn(II) розчиняли у воді, перемішували та нагрівали в атмосфері повітря за  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 30 хв. На другому – в суміш додавали водний розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ , що призводило до встановлення в водному середовищі значення  $\text{pH} = 11$  та утворення осаду гідроксидів. На третьому етапі аморфний осад підлягав старінню за  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж 2 год, після чого його промивали водою та етанолом для видалення водорозчинних домішок і вільних реагентів, а далі висушували 12 год за  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Синтезований таким чином порошок феришпінелі  $\text{Sn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  прожарювали за  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  дві години. Варіацією цього методу є одночасне змішування розчинів NaOH і солей металів (хлоридів Fe(II) та Mn(II)) та нагрівання суміші за  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 2 год [35].

Формування дисперсних феришпінелей за кімнатної температури шляхом окиснення і нейтралізації катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  в присутності інших *3d*-металів за значень  $\text{pH}$  7-12 показано у численних роботах [36-39].

Класична методика хімічного отримання частинок феришпінелі нестехіометричного складу  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  при значенні  $x < 0,2$  ґрунтується на окисненні суспензії  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  киснем повітря за  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  при додаванні розчину солей кобальту [40]. Збільшення вихідних концентрацій гідроксидів натрію і кобальту прискорює ріст частинок, а наявність у суспензії зародків магнетиту уповільнює ріст частинок при окисненні. В цьому випадку кінцевий осад набуває полідисперсності та містить у своєму складі мульти-, одно- та субдоменні (суперпарамагнітні) частинки із різним масовим вмістом кобальту.

Водночас, для частинок металів та феришпінелей контролюючим фактором, який визначає їх суперпарамагнітний стан, є розмір частинок в діапазоні від кількох до двох-чотирьох десятків нанометрів [41]. Наприклад, частинки фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , отримані при проведенні процедури простого співосадження [42], характеризувалися розмірами в діапазоні від 5

до 25 нм та намагніченістю насичення  $M_s$  і коерцитивністю  $H_c$  близько 60  $A \cdot m^2/kg^{-1}$  та 550 E, відповідно.

Частинки фериту кобальту, розміром від кількох мікрметрів до 15 нм, були отримані модифікованим методом окиснення суспензії [43], за якого контроль над розміром частинок досягався варіюванням концентраціями катіонів  $Fe^{3+}$  у вихідному розчині. Синтез проводили із використанням відповідних сульфатів, а у якості помірного окиснюючого реагенту взято нітрат калію. Проміжний продукт був осаджений при взаємодії розчину солей із відповідною кількістю гідроксиду натрію.

Ще одним важливим чинником, який впливає на проходження процесу фазоутворення за низьких температур є *порядок змішування реагентів*. Так, на визначальній ролі порядку змішування розчинів солей металів та лугів для процедури низькотемпературного синтезу нестехіометричних феришпінелей при окисненні повітрям катіонів  $Fe^{2+}$  зроблено акцент в роботі [44]. В той час, як в роботах [36-39] розчин лугу по краплинам додавали у металовмісний розчин, в роботі [44] змішаний металовмісний та лужний розчини одночасно вводили у нейтральне водне середовище. Натомість, в дослідженні [45], розчин солей металів додавали у лужне середовище, що дало змогу отримати твердий розчин шпінелі із складом  $Zn(Fe,Ga)_2O_4$ . Модифікований метод співосадження запропоновано для отримання наночастинок фериту мангану [46], згідно якого водну суміш хлоридів  $Fe(III)$  та  $Mn(II)$  повільно вводили в доведений до температури кипіння водний розчин  $NaOH$ . Залежність механізму утворення частинок фериту кобальту від процедури змішування складових, вплив співвідношення катіонів  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  та  $Co^{2+}/Fe^{2+}$  у вихідних розчинах на розмір первинних частинок, структуру і хімічний склад феришпінелі, а також координацію кобальту у кристалічних ґратках магнетиту, висвітлено в роботі [47].

Вплив *аніонної складової* дисперсійного середовища на хімічний склад та структуру феришпінелі було досліджено на прикладі феритів купруму в



роботі [48]. Данні рентгенофазового аналізу довели, що при однаковості процедури синтезу, рефлекси феришпінелі більше відповідають стандартному зразку (JCPDS №34-0425) при використанні хлоридів купруму ніж його нітратів. В другому випадку рефлекси феришпінелі на рентгенограмі слабкіші та ширші, що, вочевидь, свідчить про зменшення розміру її кристалітів (первинних частинок).

В цілому, розглядаючи *механізми процесів утворення мінеральних фаз* у дисперсійному середовищі можна зробити узагальнення про те, що, осадження частинок з розчину відбувається при швидкому зародкоутворенні [49], а їх ріст може проходити за двома первинними механізмами: 1. збільшення частинок за рахунок ефекту Оствальда або переконденсації [50] та 2. агрегації маленьких частинок [51]. Ріст великих частинок за рахунок маленьких зумовлений зростанням хімічного потенціалу останніх при зменшенні їх розміру.

Отже, у рівноважній системі концентрація розчинених компонентів біля маленьких частинок буде вищою, порівняно із їх концентрацією біля великих частинок, що описує рівняння Гіббса–Томпсона [52]. В свою чергу, виникнення градієнту концентрації призведе до транспорту розчинених речовин від маленьких частинок до великих [53] та утворення фасеточних структур, що пов'язано із відмінністю поверхневої енергії на різних гранях кристалів. В цілому, ріст кристалів за рахунок агрегації може бути зумовлений кількома механізмами, які ведуть до утворення від хаотично-орієнтованих ансамблів до добре впорядкованих агломератів, які складаються із багатьох наночастинок [54].

### 1.2.2. Формування частинок феришпінелі під дією ультразвуку

Нещодавно сонохімічний процес було визнано перспективним для отримання нових матеріалів із незвичайними властивостями. Він з успіхом

використовується для синтезу частинок металів, а також їх карбідів, оксидів та халькогенідів [55].

Принципово, формування частинок під дією ультразвуку схоже на процес співосадження. Хімічний ефект ультразвуку пов'язаний із дією акустичної кавітації. Формування, ріст та імпульсивний колапс бульбашок в рідині, яка підлягає опроміненню ультразвуком, створює короточасні локальні «гарячі точки» із нагрівом до  $4700^{\circ}\text{C}$  та тиском у сотні атмосфер, що сприяє інтенсивному проходженню багатьох хімічних реакцій [56]. При цьому швидкість кавітаційного охолодження ( $-164^{\circ}\text{C}\cdot\text{c}^{-1}$ ) перевищує швидкість охолодження при витягуванні металовмісного скла із розплаву (от  $-168$  до  $-167^{\circ}\text{C}\cdot\text{c}^{-1}$ ). Перевагами цього методу є утворення гомогенної вихідної суміші, регулювання процесом росту кристалів, контроль над розміром та морфологією частинок, руйнування агломератів [57-59]. Одним із ключових чинників, який відповідає за агрегацію та припинення росту частинок, є тривалість ультразвукової обробки суспензії [60]. Подібно до хімічного відновлення, використання сонохімічного методу дозволяє формувати частинки із великою питомою площею активної поверхні. Крім того, технології синтезу наночастинок, які ґрунтуються на сонохімічних процесах, дають змогу отримувати великі об'єми матеріалу і, отже, є прийнятними для промислового виробництва.

Типова процедура сонохімічного синтезу фериту купруму представлена в роботі [61]. Для синтезу фази-прекурсору у водні розчини хлориду купруму та нітрату феруму(III) вводили суміш розчинів  $\text{NaCO}_3$  та  $\text{NaOH}$ . Отриманий осад продували аргоном 15 хв при високому рівні ультразвукового випромінювання, а далі перемішували під дією ультразвуку ( $20,81$  кГц,  $100$   $\text{Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ ) в атмосфері аргону за кімнатної температури до утворення гелю. Значення рН суспензії змінювалося в процесі синтезу від 6,1 до 7,0. Ступінь кристалічності вихідного порошку збільшувалась при збільшенні тривалості сонохімічної реакції від 3,5 до 6,5 год. Висушений прекурсор прожарювали

впродовж 2 год за  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  до формування частинок феришпінелі  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , які відокремлювали центрифугуванням, промивали дистильованою водою та етанолом, після чого висушували 10 год під вакуумом за  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Частинки значно меншого розміру синтезували за іншою методикою [62]. Водний розчин хлоридів Fe(II) та Fe(III) обробляли дією ультразвукового опромінення (20 кГц) до утворення гомогенного розчину, в який було швидко додано розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В результаті, наночастинки феришпінелі було отримано за кімнатної температури. Опромінення розчину ультразвуком проводили при випромінюванні 665 Вт протягом 1 год. Осад промивали та висушували під вакуумом за  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Розмір частинок магнетиту становив 15 нм, а фериту кобальту – 5 нм. Форма всіх частинок – сферична.

Введення в систему сечовини, як реагенту, що регулює перебіг гідролізу, дає можливість проводити процес сонохімічного синтезу без охолодження системи [63]. Отже, водну суміш хлоридів Fe(II) і Zn із сечовиною розміщували 2 год під дією високо інтенсивного ультразвукового опромінення (20 кГц,  $300\text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ ) в атмосфері повітря. Враховуючи те, що опромінення проводили без охолодження, температура суміші наприкінці експерименту досягала  $\sim 74\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Після закінчення реакції утворився темний осад, який відокремлювали на центрифuzі, промивали кілька разів етанолом і дистильованою водою та висушували за кімнатної температури впродовж доби в умовах вакууму.

### 1.2.3. Використання фаз-прекурсорів для отримання частинок феришпінелей

Використання фаз-прекурсорів для отримання частинок феришпінелі поєднує в собі хімічний синтез самої, зазвичай, нестійкої за умов навколишнього середовища, фази-прекурсору; її взаємодію із аквагідроксоформами феруму або іншого металу за сорбційним механізмом та

подальше фазове перетворення під дією температурного або іншого зовнішнього чинника.

В роботі [64] в якості фази-прекурсору використано аморфний гель гідроксиду феруму(II), який підлягав процедурі старіння при  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  за безкисневих умов в присутності нітрат-аніонів.

Отримання частинок магнетиту при перетворенні оксигідроксидів та оксидів феруму висвітлено в роботі [65]. Залізо-оксидні та залізо-гідроксидні фази-прекурсори синтезували за стандартними методиками, які ґрунтувалися на двох процесах, перший з яких полягав у хімічному отриманні частинок при частковому окисненні водного розчину солі феруму(II) розчином  $\text{KNO}_3$  за  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  або при осадженні частинок із змішаного розчину солей феруму при співвідношенні  $\text{Fe(II) / Fe(III)}$  рівного 1:2 [66]. Другий – у відновленні гематиту в середовищі  $\text{H}_2$  за температур 250-600  $^{\circ}\text{C}$  [67]. Подальша процедура синтезу полягала у термічній обробці суспензії гідроксиду феруму(II) та фази-прекурсору за безкисневих умов протягом 1-2 год.

Вивчення взаємодії фаз оксигідроксидів феруму(III) із акваформами  $\text{Fe(II)}$ , проведене на прикладі гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ , довело, що протягом 7 діб ферум(II) знаходиться в системі в розчиненому, адсорбованому та структурованому стані [68]. Вочевидь, що в останньому випадку десорбція  $\text{Fe(II)}$  з поверхні гетиту не проходить і він може входити в структуру оксигідроксиду та формувати шпінелеподібну фазу як на поверхні, так і в його кристалічних ґратках [68].

В цілому, кінетика взаємодії гетиту з акваформами  $\text{Fe(II)}$  може бути описаною у дві стадії: 1. швидка адсорбція  $\text{Fe}^{2+}$  на поверхню  $\alpha\text{-FeOOH}$  та 2. повільне входження  $\text{Fe}^{2+}$  у структуру  $\alpha\text{-FeOOH}$ , і, вірогідне, фазове перетворення гетиту на магнетит.

Входження катіонів ряду розсіяних елементів та важких металів у структуру лепідокрокіту було досліджено в роботах [69-70]. В роботі [71] визначено ряд зниження інтенсивності заміщення катіонів феруму(II)

катионами  $Zn < Cr \ll Cd < Mn^{2+} \sim Cu < Pb$ , що впливало на структуру та фазовий склад оксигідроксидів, але не призводило до формування фази феришпінелі.

Прикладом використання метастійких фаз-прекурсорів для отримання феришпінелей може слугувати робота [72]. Методологічно, допований катионами кобальту феригідрит ( $FeO(OH) \cdot 4H_2O$ ) отримували при сумісному осадженні хлоридів кобальту та феруму(III) в присутності  $NH_4OH$  ( $pH = 7$ ), після чого зневоднений осад нагрівали за температур 227 та 427 °C до його перетворення на фазу фериту  $CoFe_2O_4$ .

Складніший метод формування фериту кобальту запропоновано в роботі [73], де в якості прекурсору було використано бінарний сплав  $CoFe_2$ , отриманий при відновленні катіонів  $Co^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  лужно-метальним краун-ефіром. Частилки сплаву окиснювали у аерованому водному середовищі та нагрівали за температур 400-1000 °C до формування феришпінелей.

Водночас, для отримання феришпінелей є доцільним використовувати змішані шаруваті подвійні або потрійні гідроксиди (ШПГ) феруму та іншого перехідного *3d*-металу. В оглядовій роботі [74] висвітлено результати сучасних досліджень залізовмісних ШПГ; охарактеризовано методи їх отримання, структуру, властивості та морфологію, а також показані результати їх практичного використання в якості сировини для синтезу дисперсних феришпінелей із контрольованими магнітними властивостями. Головною перевагою такого синтезу є рівномірний розподіл катіонів металів у структурі єдиного молекулярного прекурсору, зазвичай, із структурою гідроталькіту [75]. Фазове перетворення ШПГ проходить при його прожарюванні за температури 900 °C впродовж 1-2 год [76]. В представленій роботі [76] було проведено порівняння магнітних властивостей феришпінелей, які були отримані: 1. при термічному перетворенні змішаних ШПГ; 2. керамічним методом при прожарюванні суміші гематиту та оксиду відповідного металу за температури 1100 °C і 3. «микро-хімічним»

методом при титруванні лугом змішаного розчину  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Me}^{2+}$  та прожарюванні висушеного осаду теж за температури  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Результати дослідження показали, що використання змішаних структур ШПГ дає змогу формувати частинки феришпінелі із намагніченістю насичення вищою, порівняно із цим показником, визначеним у матеріалів, отриманих як керамічним, так і «мокро-хімічним» методом.

#### 1.2.4. Гідротермальний синтез частинок і плівок феришпінелей

Отримання частинок феришпінелей при гідротермальному процесі забезпечується проходженням трьох типів реакцій: 1. нейтралізація лугів з використанням  $\text{Fe}^{3+}$  та катіонів  $\text{Me}^{2+}$ , 2. нейтралізація та окиснення катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  та інших  $\text{Me}^{2+}$  [77] та 3. нейтралізація акваформ  $\text{Fe(III)}$  гідроксидами одновалентних металів, наприклад,  $\text{Li}^+$  [78].

Перевагою цього методу є простота проведення процесу, що відкриває можливість отримання великих об'ємів продукту реакції, а також низький вміст домішок і контрольований склад отриманого матеріалу [79].

В цілому, гідротермальний синтез поєднує в собі проведення кількох процедур: отримання лужного розчину солей феруму та іншого перехідного  $3d$ -металу; перенесення суміші в автоклав; витримка суміші в автоклаві за визначених показників температури та тиску; охолодження, промивання і висушування осаду. Зазвичай, контролюють ступень окиснення феруму, температуру синтезу і висушування осаду, тривалість проведення інших супутніх процедур [80-82].

Методику простого гідротермального синтезу нікелевмісної феришпінелі (магнетиту, допованого катіонами нікелю) описано в роботі [83]. Розчини сульфатів феруму(II) і нікелю та гідроксиду натрію одночасно поміщали в сталевий автоклав із внутрішнім тефлоновим покриттям і витримували 24 год за температури  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Після охолодження осаду його

промивали дистильованою водою, висушували під вакуумом за температури 80 °С та прожарювали 1 год в електропечі за  $T = 400$  °С.

Іншим варіантом гідротермального отримання добре окристалізованих частинок ультрадисперсних феритів є реакція на межі поділу металу із металовмісним розчином [84]. Для отримання частинок фериту цинку використовували зразок металічного цинку (чистотою 99,99 %), поверхню якого обробляли ацетоном під дією ультразвуку в деіонізованій воді та висушували. Зразок цинку поміщали в автоклав із внутрішнім тефлоновим покриттям, який заповнювали на 3 : 4 амонійним розчином хлориду феруму (II) та закривали. Автоклав витримували впродовж 6-12 год за  $T = 180$  °С. Охолоджений продукт промивали деіонізованою водою та висушували. Вибір температури синтезу був зумовлений експериментальними даними, згідно яких при  $T < 180$  °С реакція утворення фериту не закінчується повністю, а її продуктами є суміш фаз ZnO та ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При  $T > 140$  °С на поверхні металічного цинку утворюється лише тонка плівка оксиду ZnO. Частинки феритів, які сформувалися за температури 180 °С при більших концентраціях амонію (15,3 М), характеризувалися вищим ступенем кристалічності, порівняно із частинками, отриманими при його менших концентраціях (7,6 М).

Механізм формування частинок на поверхні металу гідротермальним шляхом – комплексний [85] та, вірогідно, полягає у: 1. взаємодії гідроксиду феруму(III) із акваформами цинку, їх фазовому перетворенні *in situ* на поверхневу феритну плівку, через яку проходить дифузія розчинених компонентів [86] та 2. розчиненні-переосажденні аквагідроксоформ феруму(III) при їх взаємодії із аквагідроксоформами цинку та подальше утворення зародків феришпінелі [87].

Тонкі композитні плівки цинкової та магнієвої феришпінелі з контрольованим розміром та формою частинок отримували на поверхні металічного заліза при проведенні гідротермальної реакції в амонійвмісному середовищі за  $T < 200$  °С [88].

### 1.2.5. Електрохімічний метод отримання наноплівки феритів

Отримання тонких плівок феритів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  електрохімічним шляхом, зазвичай, проводять із водних розчинів за кімнатної температури [89]. Процес синтезу проходить у дві стадії. На першій стадії на поверхню електроду наносять плівку біметалічного сплаву  $M\text{Fe}_2$  (де  $M$  – катіон двовалентного металу), а на другій – сплав окиснюють електрохімічним шляхом (проводять його анодизацію) у водному розчині електроліту (1N KOH), що забезпечує інтеркаляцію окисгеновмісних компонентів в плівку сплаву.

Методику синтезу нанокристалічних плівок феритів в процесі електронанесення – анодизації наведено в роботі [90]. Електронанесення сплавів  $\text{CuFe}_2$ ,  $\text{NiFe}_2$  та  $\text{ZnFe}_2$  проводили на поверхню платиного електроду із 0,05 М розчинів відповідних гідратованих сульфатів при катодній щільності струму  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Для отримання сплаву джерелом феруму слугував 0,1 М розчин амоній ферум(II) сульфату  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . Утворену на поверхні електроду гідроксидну плівку електрохімічно окиснювали, а потім прожарювали за  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 2 год.

За аналогічною методикою формували тонку плівку змішаної цинк-нікелевої феритної плівки. В електрохімічній комірі використували мідний катод та очищений графітовий анод. Нанесення плівки сплаву проходило при потенціалі (-0,58 В) за щільності струму  $102 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Електроліт перемішували при  $800 \text{ об}^{-1}$ . Електронанесення  $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2$  сплаву проводили із 0,1 М розчинів  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . Отриманий сплав анодизували у 1 М розчині KOH до утворення відповідних гідроксидів, які висушували та прожарювали від 1 до 4 год за температур  $800\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Зразок феритної плівки із найвищою намагніченістю насичення ( $M_s = 28,2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ ) було отримано при прожарюванні гідроксидної фази впродовж 4 год за  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Реакція кристалізації  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  – першого порядку; енергія активації реакції



феритоутворення – 10,5 кДж/моль. Показово, що формування аналогічної Ni-Zn феритної наноплівки можливе також із неводного розчину етиленгліколю [91].

Синтез частинок фериту нікелю в електрохімічній комірці з використанням трьох електродів, з яких катодом слугував залізний електрод, а анодами – залізний та нікелевий, застосовано в роботі [92]. Частинки феритів відокремлювали за допомогою магніту, промивали та висушували за сталої температури в умовах вакууму протягом 12 год. В цьому випадку процедура синтезу не передбачала прожарювання зразків.

Методику синтезу частинок фериту нікелю із використанням двох анодів: залізного (чистота металу 99,5 %) та нікелевого (чистота металу 99 %) знаходимо в роботі [93]. В електрохімічній комірці катодом слугував залізний дріт (чистота 99,5 %). Індиферентним електролітом вибрано 0,04 М водний розчин тетраметіламонію хлориду  $N(CH_3)_4Cl$ . Анодна щільність струму для залізного та нікелевого електродів дорівнювала 100 та 50 мА, відповідно. Тривалість реакції – 30 хв, температура – 60 °С. Частинки феритів відокремлювали за допомогою магніту, промивали дистильованою водою та висушували під вакуумом 12 год за  $T = 60$  °С. Оптимізацію властивостей феритів проводили спеціально розробленою за методикою, запропонованою в роботі [94].

Добре окиснену плівку фериту кобальту отримували при 30 хвилинному окисненні відповідного залізо-кобальтового сплаву за щільності струму 5 мА·см<sup>-2</sup> [95]. Збільшення щільності струму, або часу окиснення, призводило до відокремлювання (відлущування) частинок плівки із поверхні субстрату. Подальше прожарювання плівки на повітрі або у вакуумі сприяло зменшенню кількості дефектів зерен феришпінелі та збільшенню їх розміру. При прожарюванні феритної плівки протягом 5 год за  $T = 500$  °С вона не руйнувалася та добре утримувалась на субстраті.

На прикладі цинковмісної феришпінелі  $Zn_xFe_{(3-x)}O_4$ , де  $x = 0,18 - 0,93$ , було доведено, що перевагами електрохімічного методу синтезу є можливість контролю за розміром та хімічним складом частинок [96]. Такі параметри є визначальними для магнітних властивостей (намагніченості насичення та коерцитивності) отриманого матеріалу. Крім того, використання електрохімічного методу забезпечує гомогенний розподіл катіонів цинку в структурі фериту. Недоліком такого методу є перерозподіл катіонів цинку під час нагрівання порошку, що веде до утворення двофазної системи: фериту цинку та гематиту, збагачених скупченнями мікророзмірних доменів іншого складу.

### 1.3. Використання органічних (поверхнево-активних) речовин для отримання та стабілізації частинок феришпінелей

Зазвичай, утворення ультрадисперсних феритів із визначеним розміром і морфологією частинок, проводять в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) методами мікроемульсій; золь-гель, поліоловим та матричним синтезом, а також високотемпературною декомпозицією орґано-металічних сполук. Більшість з цих методів дає змогу регулювати мікроструктуру частинок, але вони не прийнятні для отримання великих об'ємів дисперсій внаслідок високої собівартості та складності процедури синтезу, високих температур перебігу реакцій, значної тривалості самого процесу феритоутворення, токсичності реагентів і супутніх продуктів реакцій, що складає потенціальну загрозу для навколишнього середовища [97].

Серед найпоширеніших поверхнево-активних речовин, які використовують в процесах синтезу нанорозмірних частинок феришпінелей, можна виділили лимонну (цитратну) кислоту, за допомогою якої отримують цитратний гелевий прекурсор [98]. Іншими речовинами, які сприяють формуванню колоїдно-стійких частинок феришпінелей, придатних для

використання в біологічних системах, є поліетиленгліколь (ПЕГ) [99], або полівініловий спирт (ПВС) [100]. Синтез частинок кобальтовмісної феришпінелі в поліестерному полімерному прекурсорі, отриманому при одночасному використанні цитратної кислоти і етиленгліколю, показано в роботі [101]. В окремому ряду стоять вищі карбонові кислоти, серед яких найчастіше, при синтезі частинок оксидів і феритів, використовують олеїнову кислоту. Синтез монодисперсних нанокристалів проводять також при хімічному розкладанні органо-металічних прекурсорів, наприклад, в присутності октилового ефіру [102-106].

### 1.3.1. Метод мікроемульсій

Отримання частинок феришпінелей методом мікроемульсій, які являють собою своєрідні мікро- або нанореактори, знайшло розповсюдження протягом останніх 30 років [107]. Впровадження цього методу дало змогу синтезувати частинки металів та напівпровідників із вузьким діапазоном їх розподілу за розміром [108-109]. При використанні цього методу контроль над розміром та розподілом частинок досягають варіюванням швидкості реакції, температурою прожарювання прекурсорів та тривалістю обробки матеріалу [110-111].

В цілому, метод мікроемульсій поділяється на синтез у нормальних міцелах (масло в воді) та реверсивних міцелах (вода в маслі). Схематично будову прямої та реверсивної міцели зображено на рис. 1.1.. В обох випадках при проведенні процедури синтезу використовують ПАРи, концентрації яких мають перевищувати критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ). Вперше результати використання методу мікроемульсій для синтезу 3–5 нм частинок металів платинової групи (Pt, Pd, Rh, Ir) в реверсивних міцелах були оприлюднені в 1982 році в роботі [108].

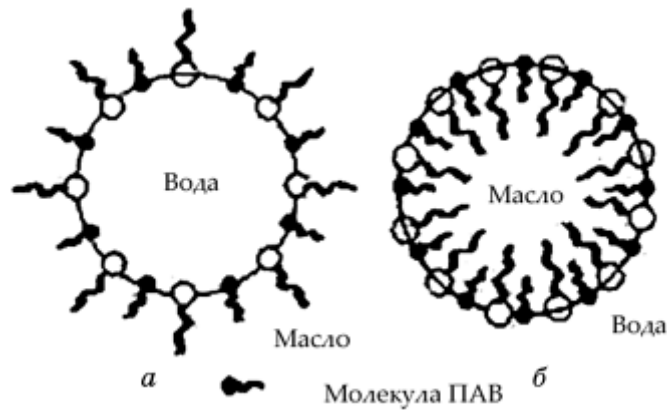


Рисунок 1.1 - Будова звичайної (а) та реверсивної (б) міцел [113].

Зворотні міцели виникають в результаті самоорганізації біфункціональних молекул класичних ПАВ, які містять у своєму складі йоногенну гідрофільну ( $-\text{COONa}$ ) і гідрофобну (вуглеводневий фрагмент, наприклад, алкільний радикал) групи. При інтенсивному перемішуванні із невеликою кількістю води та надлишком неполярного розчинника (гексану, толуолу) відбувається самоорганізація молекул ПАВ у сферичні утворення, які орієнтовані навколо мікро- чи нанокрапель води всередину полярними хвостами. У зворотних міцелах до системи  $\text{H}_2\text{O}$  / вуглеводень додають суміш водорозчинної солі металу з ПАВ і залишають при інтенсивному перемішуванні до утворення прозорого чи злегка опалесцюючого колоїдного розчину, в який, для отримання металовмісних наночастинок, повільно додають відновник, а для утворення оксидів і феритів – гідроксид натрію або амонію. Після завершення реакції фазоутворення, наночастилки переводять у вуглеводневий розчинник із додаванням вищих карбонових (жирних) кислот (олеїнової, лауринової та інших). Варіацією синтезу у риверсивних міцелах є біохімічний синтез, який проводять при використанні в якості відновників рослинних пігментів групи флавоноїдів [112].

Найчастіше у якості речовин-міцелоутворювачів використовують сполуки, які складаються із одного вуглеводневого ланцюга – натрієву сіль додецилсульфонової кислоти (ДЦС), цетилтриметиламмонію бромид (СТАВ)

та його хлорид (СТАС), або такі, що мають два вуглеводних ланцюга, наприклад, (біс-2-етилгексил)сульфосукцинат натрію (Na(AOT)).

### 1.3.2. Синтез частинок феришпінелей в нормальних міцелах

При проведенні процедури синтезу шпінелей в нормальних міцелах, найчастіше у якості ПАР використовують додецилсульфат натрію (ДЦС,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ). Наприклад, методика синтезу частинок фериту кобальту в нормальних міцелах полягає в приготуванні та змішуванні розчинів кобальт- та ферум(II) додецилсульфату,  $[\text{Co}(\text{ЦС})_2]$  та  $\text{Fe}(\text{ЦС})_2$ , відповідно, у великому об'ємі води. Фазові перетворення в присутності метиламіну ( $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{OH}$ ) впродовж 2 год супроводжуються зміною кольору дисперсій від темно-зеленого до темно-коричневого. Така процедура дає змогу отримати частинки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , розміром 3-5 нм із 30% розподілом за розміром [114].

Іншим варіантом процедури міцелярного синтезу є отримання міцелярного розчину в одну стадію при одночасному змішуванні хлоридів  $\text{Co}(\text{II})$  і  $\text{Fe}(\text{II})$  із ДЦС у великому об'ємі води та нагріванні дисперсії до  $T = 60$  °С протягом 30 хв у присутності метиламіну. Дисперсію перемішували протягом 3 год, після чого дисперсну фазу відокремлювали за допомогою центрифуги. Отримані частинки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  мали розмір 5-35 нм із розподілом за розміром 9-15 % [115]. Визначальними параметрами, які впливають на ріст частинок в міцелах, є концентрація додецилсульфатів металів; значення рН середовища; температура проведення процесу і концентрація ПАР. В роботі [116] показано, що синтез  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  із використанням солей феруму(III) дає змогу отримати 4-10 нм частинки з розподілом за розміром 15 %.

Варіювання температурою проведення реакції в нормальних міцелах в межах 25-80 °С дозволяє формувати частинки оксидів феруму з розмірами від 3 до 12 нм. За даними РФА, синтезовані в міцелах частинки магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  окиснюються до магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  впродовж місяця [117].

Також, міцелярний синтез частинок фериту кобальту проводили із водних розчинів хлоридів металів в присутності гідроксиду натрію за значення  $\text{pH} = 12$ . Найчастіше, у якості ПАР, використовують олеїнову кислоту, в присутності якої дисперсію перемішували впродовж 2 год за  $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ , охолоджували до кімнатної температури та відфільтровували. Осад промивали водно-етанольним розчином (1:1) до видалення залишків натрію та хлоридів.

Надосадову рідину декантували, частинки відокремлювали центрифугуванням. Отриманий в такий спосіб осад висушували 24 год за  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ , розтирали до порошкоподібного стану та прожарювали 14 год за  $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  [118-119].

### 1.3.3. Синтез фериту кобальту $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ у реверсивних міцелях

Згідно першої методики [120] цетилтриметиламонію бромід (СТАВ) в *n*-октані використано в якості ПАР / органічна фазова система, а *n*-бутанол додано як ко-ПАР. Для проведення реакції використано дві мікроемульсії. Мікроемульсія I містила СТАВ / *n*-октан / *n*-бутанол із водними розчинами нітратів кобальту та феруму(III) у молярному співвідношенні металів 1 : 2, відповідно. Мікроемульсія II містила СТАВ / *n*-октан / *n*-бутанол із 10% стехіометричним надлишком  $\text{NH}_4\text{OH}$  у якості водної фази. Мікроемульсії зливали в одну та перемішували до отримання частинок. Осад промивали метанолом і хлороформом; відокремлювали на центрифuzі, висушували та прожарювали 5 год при температурі  $600^\circ\text{C}$ .

За другою методикою синтез наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  проводили із використанням АОТ / ізооктану [121-122]. Розмір частинок варіював від 12 до 18 нм [122]. Показово, що співвідношення кобальту та феруму в складі феришпінелі завжди нижче ніж у вихідних розчинах. Цей феномен було пояснено [121] формуванням координаційних сполук при взаємодії

комплексів  $\text{Co}^{2+}$  та амонію. Отже, при використанні в якості основи  $\text{NH}_4\text{OH}$ , вміст катіонів кобальту в дисперсії знижується.

Наночастинки  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  із середнім розміром 4-15 нм синтезували в водно-толуенових реверсивних міцелах у присутності додецил-бензенсульфонату натрію (NaДБС)  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3]\text{Na}$  [123].

Синтез магнетиту методом реверсивних міцел проводять при використанні АОТ / ізооктану, відповідно до методик отримання  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [124]. В цілому, мікроемульсію отримують при змішуванні:

1. АОТ / ізооктану з водним розчином солей феруму(II);
2. водного розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Отриману дисперсію перемішують кілька годин для завершення реакції осадження.

Згідно іншої методики, комерційно-досяжний неіоногенний ПАР – *Brij-97*, поліоксиетилен 10 олеїловий ефір використовують в реакції формування частинок магнетиту. Мікроемульсію I отримували при змішуванні *Brij-97* в циклогексані із водними розчинами хлориду  $\text{Fe(III)}$  та сульфату  $\text{Fe(II)}$ . Мікроемульсію II отримували при змішуванні циклогексану із *Brij-97* при додаванні надлишку циклогексиламіну. Обидва розчини перемішували 15 хв за  $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ , після чого суспензію охолоджували до кімнатної температури. Осад відокремлювали магнітом та промивали ацетоном і водою. Розмір отриманих частинок складав 2-7 нм [125].

Вивчення впливу бензойної кислоти та бензенових лігандів на магнітні властивості частинок фериту мангану, отриманого методом реверсивних міцел, провели в роботі [126]. Методично, суміші ПАР в етанолі перемішували впродовж 12 год із порошком  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , який далі відокремлювали магнітом, промивали етанолом і висушували на повітрі за кімнатної температури.

Порівняння ефективності методів нормальних та реверсивних міцел для отримання нанорозмірних частинок феришпінелі було проведено в роботі [127] на прикладі  $\text{CoCrFeO}_4$ . При використанні методу прямих міцел в еквімолярний водний розчин хлоридів кобальту та хрому(III) і нітрату

феруму(III) додавали розчин додецилсульфату. Після введення в суміш метиламіну (40 % речовини у воді) утворювалась суспензія, яку нагрівали та перемішували кілька годин. Для отримання реверсивних міцел у водний розчин додецилбензенесульфону натрію вводили в еквімолярну катіонну суміш із надлишком толуолу. Розчин перемішували впродовж ночі до формування реверсивних міцел. Для осадження частинок в дисперсію вводили метиламін; надосадову рідину випаровували. Після проведення синтезу, зразки промивали етанолом та водою для видалення залишків ПАР. Дисперсню фазу відокремлювали центрифугуванням, нагрівали до  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  на повітрі до формування окристалізованих наночастинок. Розмір частинок, отриманих в нормальних міцелах, знаходився в діапазоні від 8 до 16 нм, а реверсивних – від 6 до 11 нм. Отже, згідно [127], перевагою використання методу реверсивних міцел є відносна простота контролю над розміром нанорозмірних частинок та, в цілому, менший розмір складових отриманої дисперсної фази. Разом з тим, впровадження цього методу зумовлює напрацювання та накопичення великих обсягів органічних речовин – потенційних забруднювачів навколишнього середовища. Метод нормальних міцел поєднує в собі формування частинок більших розмірів та простоту їх очищення. При цьому, в обох випадках, розподіл частинок за розміром майже однаковий.

Водночас, для практичного використання нанорозмірних частинок феришпінелей важливими характеристиками є не тільки розмір частинок, а також їх морфологія. В той час, як проведення гідротермального процесу в присутності деяких ПАР дає змогу контролювати форму нанорозмірних частинок феритів та отримувати нанодроти, нанопалички, нанотрубки [128], комбінування методу мікроемульсій із гідротермальним синтезом додатково сприяє контролю над розміром частинок. Наприклад, згідно [129], синтез одиничних кристалів фериту купруму із морфологією нанострижнів або нанодисків може бути проведений у два кроки: 1. створення наночастинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  методом реверсивних міцел; 2. їх ріст у формі монокристалів при



гідротермальній обробці. Зазвичай, отримання частинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  методом реверсивних міцел проводять в присутності додецилбензеносульфону натрію та толуолу [130]. Для отримання реверсивних міцел суміш перемішували 10 год при значенні  $\text{pH} = 13$ , яке досягали покrapлинним введенням водного розчину  $\text{NaOH}$ . Толуоловий розчинник видаляли перегонкою. Концентрований розчин із суспендованим колоїдом відмивали водою, а осад відокремлювали центрифугуванням. Таким чином, було отримано прекурсор для подальшого формування частинок монокристалів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  із морфологією нанострижнів або нанодисків.

Для отримання нанострижнів первинні наночастинки  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  переносили в автоклав із внутрішнім тефлоновим покриттям, в якому містився водний розчин поліетиленгліколю (ПЕГ). Гідротермальний синтез проводили за  $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 30 год. Розчин із охолодженого автоклаву відфільтровували, отриманий порошок промивали водою та етанолом і висушували при температурі  $60\text{ }^\circ\text{C}$  у вакуумі. Формування нанодисків  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  проводили за тією ж методикою але без додавання ПЕГ. Таким чином, було встановлено, що ПЕГ дає змогу моделювати форму частинок.

Використання ПАР для контролю над морфологією наноструктур, синтезованих гідротермальним методом, було продемонстровано також в роботі [131]. В загальному випадку функціональні головки молекул ПАР можуть утворювати координаційні зв'язки із окремими поверхневими центрами наночастинок, що може спричинити відмінність у кінетиці росту різних площин кристалів і, таким чином, відбиватися на морфології нанорозмірного матеріалу [132].

#### 1.3.4. Золь-гель синтез

В основу золь-гель синтезу нанорозмірних частинок покладено здатність  $\alpha$ -гідроксокарбонових кислот утворювати хелатні комплекси із багатьма

катионами металів та вступати в реакцію поліконденсації (естерифікації) з багатоатомними спиртами [133]. Реагентами, які найчастіше використовують при проведенні золь-гель синтезу, є лимонна кислота та етиленгліколь.

Схематично, фазові перетворення, які супроводжують золь-гель синтез, представлені на рис. 1.2. При впровадженні золь-гель технології прекурсором є речовина, яка, за певних умов, може утворювати полімолекули або міцели, які дають початок зародженню нанорозмірних частинок золю. В якості прекурсорів можуть використовуватися практично будь-які сполуки, здатні до гідролізу, зокрема, солі металів. Для інтенсифікації процесів гідролізу і поліконденсації в водне середовище вводять каталізатори, зазвичай, луги або кислоти. Утворення хелатних комплексів відбувається за значеннях рН  $\sim 6-7$ . Реакція естерифікації починається за  $T > 100$  °С і закінчується утворенням полімерного гелю за  $T \sim 200$  °С. Головні параметри, які впливають на кінетику хімічних реакцій, процеси гідролізу та поліконденсації, і, як результат, на структуру та властивості гелю, є тип розчинника, температура проходження реакції, хімічний склад і концентрація вихідної солі, значення рН середовища, режим перемішування тощо [134].

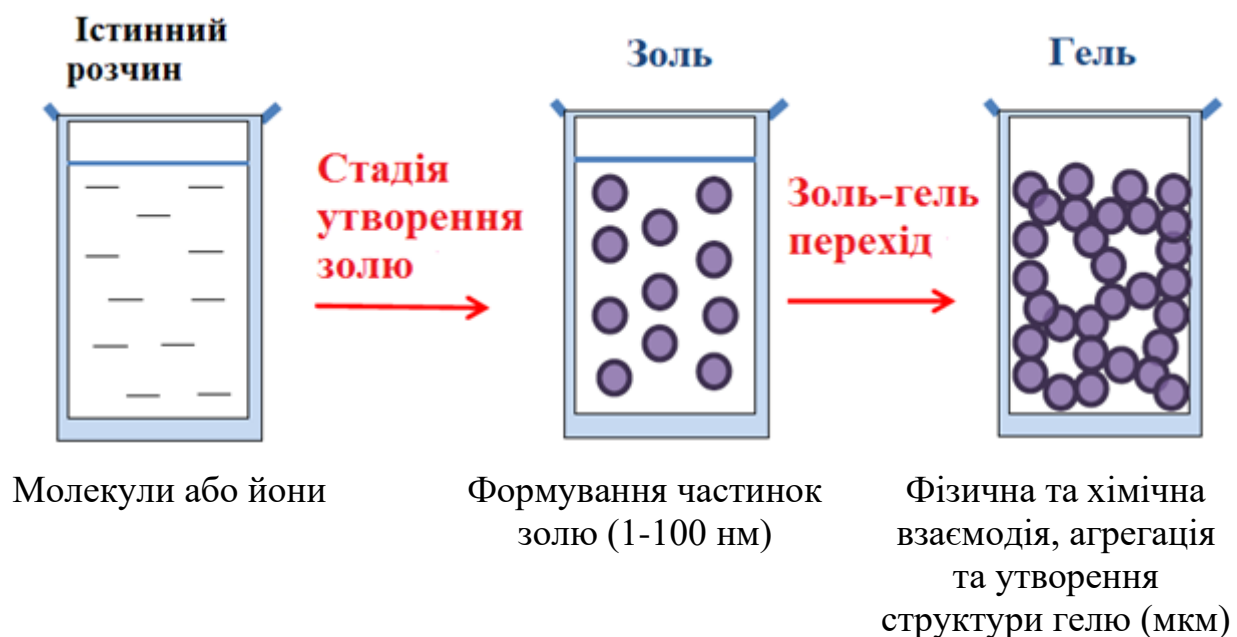


Рисунок 1.2 - Схема фазових перетворень при проходженні процедури золь-гель синтезу [133]

Перевагами золь-гель синтезу є гомогенізація вихідних компонентів на атомному рівні за низьких температур, що дозволяє отримувати надчисті порошки, а також екологічність та економічність самого процесу синтезу [135]. В цілому, використання поверхнево-активних речовин, які складають молекули із гідрофільною головкою та гідрофобним хвостом, можуть покращити властивості порошоків, синтезованих золь-гель методом [136].

Найпростішу процедуру золь-гель синтезу, як було показано на прикладі  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [137], проводять з використанням стехіометричної кількості нітратів мангану(II) та феруму(III), розчинених в дистильованій воді. В якості комплексоутворюючої речовини додають цитратну кислоту. Вихідну суміш випаровують, після чого проводять декомпозицію прекурсорів за  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  до утворення гелю. Прожарювання зневодненого гелю проводять протягом 2 год на повітрі за  $T \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ . За аналогічною процедурою отримували змішаний ферит мангану та купруму [138]. В якості вихідних компонентів були використані нітрати феруму(III), мангану(II), хлорид купруму(II) та цитратну кислоту, які, одночасно, переводили у водний розчин і нагрівали до утворення гелю, який висушували за  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ .

В іншому варіанті в суміш метал нітратів та цитратної кислоти додавали полівініловий спирт (ПВС) та нагрівали за  $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$  до формування гелю [139]. Гель витримували дві доби за  $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ , після чого зразки прожарювали за  $T = 640\text{ }^\circ\text{C}$  та розтирали до порошкоподібного стану. Зростання вмісту ПВС від 3 до 15 мас.% призводило до зменшення розміру частинок.

Згідно іншої методики [140], для формування частинок феритів, лимонну кислоту розчиняють в етиленгліколі та перемішують за кімнатної температури до отримання прозорої рідини, в яку додають солі кобальту або нікелю та феруму(III). Після повного розчинення реагентів в суміш вводять тетраетилортосилікат (ТЕОС), солюбілізований додаванням 98% етанолу. Для проходження поліетерифікації та повного видалення залишків води і етиленгліколю суміш нагрівали при  $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 год в присутності

Hg. Впродовж цієї реакції розчин залишався прозорим, але поступово набував в'язкості та переходив у гель, який було названо «полімеризованим комплексом».

При нагріванні в печі за  $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 7 діб в ньому утворювалися поперечні зв'язки. Отриману коричневу масу диспергували в планетарному млині, а порошок прожарювали 2 год у температурному діапазоні  $400\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Простий синтез 10 нм частинок феришпінелей  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  із використанням етиленгліколю під дією мікрохвильового випромінювання (МХВ) показано в роботі [141].

Вибір етиленгліколю у якості ПАР зумовлений його високою йонною провідністю і здатністю до поляризації, завдяки чому він добре адсорбується на поверхню зародків під дією МХВ. Синтез частинок починали з розчинення відповідних солей металів у 20 мл етиленгліколю, після чого в суміш додавали розчин  $\text{NaOH}$ . Суміш витримували 10 хв під дією МХВ в точці кипіння етиленгліколю ( $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) та охолоджували до кімнатної температури. Осад відокремлювали центрифугуванням, промивали дистильованою водою та етанолом. Згідно отриманих даних, збільшення співвідношення води до етиленгліколю (4:1), призводило до зниження ступеня кристалічності частинок шпінелі до аморфних або слабо окристалізованих. Отже, вказане співвідношення є ключовим чинником для отримання кристалічних частинок феритів  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Для порівняння, підвищення ступеня кристалічності частинок феритів  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , отриманих методом співосадження потребує нагрівання осаду до температур  $600\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  [142].

Водночас, етиленгліколь може виконувати роль відновника [143], що було показано на прикладі купрумівмісних систем, в яких замість фази феришпінелі  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  було отримано кубічний оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а катіони  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині відновилися до катіонів  $\text{Cu}^+$ .

Для отримання нанорозмірних кристалів  $\text{CoCrFeO}_4$  золь-гель методом також використовують стеаринову кислоту [144]. Методично, в розчин

стеаринової кислоти вводили ацетати кобальту і хрому та нітрат феруму(III). Перемішаний розчин нагрівали за температур 80-100 °С впродовж 2 год до формування прозорого однорідного золю, який далі повільно охолоджували до його перетворення на гель. Гелевий прекурсор прожарювали за  $T = 500$  °С до отримання чорного порошку.

### 1.3.5. Синтез у матрицях, поліоловий метод

Один із найперспективніших методів отримання нанорозмірних залізо-оксидних фаз, які характеризуються стійкими фізико-хімічними властивостями мінеральних частинок, є їх утворення в матрицях різних типів [145]. Зазвичай, в якості останніх використовують цеоліти, молекулярні сита, скло, ксерогель, силікагель, іонообмінні смоли, органічні полімери (декстран, поліетиленгліколь, полівінілпіролідон, поліакрилову або олеїнову кислоти, політетрафторетилен, диметилсульфоксид, а також біологічні молекули – білки, РНК, ДНК, рибосоми та інші) [146-148].

На сьогоднішній день добре відомо, що частинки нанометрових розмірів із магнітними властивостями мають тенденцію до агломерації внаслідок високої поверхневої енергії та сильної міжчастинкової та магнітної взаємодії [149]. Введення неорганічних наночастинок у полімерні матриці дає змогу отримувати матеріали із комбінованими властивостями неорганічних матеріалів (механічною міцністю, магнітною та термічною стійкістю) і органічних полімерів (еластичністю, пружністю, діелектричними властивостями, легкістю обробки) [150]. В основу отримання таких композитних матеріалів покладено метод полімеризації метал-органічних комплексів [151-152].

Отримання частинок в процесі полімеризації комплексів при золь-гель синтезі було використано для отримання кількох змішаних оксидів [153], фериту нікелю [154], нікель-цинкового [155] та стронцієвого [156] феритів. У

порівнянні із іншими методами синтезу, золь-гель метод забезпечує кращій контроль над стехіометрією продукту, потребує нижчих температур проведення реакції та меншої тривалості процесу фазоутворення, а також забезпечує високу відтворюваність складу та структури отриманого матеріалу, що є важливим для його промислового виробництва та подальшого практичного використання [157].

Наприклад, наночастинки фериту кобальту були отримані в водних розчинах нітратів металів і ПВП [158]. У 3% розчин полімеру вводили розчини солей та перемішували 2 год до знебарвлення суміші, яку далі переносили в чашку Петрі та нагрівали протягом 24 год при 80 °С до випаровування води. Отриману таким чином дисперсну фазу помаранчового кольору розтирали до утворення порошку, який прожарювали при 400-650 °С протягом 3 год, що призводило до руйнування органічної складової та кристалізації наночастинок. Механізм взаємодії ПВП із катіонами металів полягає в утворенні сильного йонного зв'язку між Co(II) і Fe(III) та амідними групами полімерного ланцюжка або між самими полімерними ланцюжками. При підвищенні температури прожарювання дифракційні піки шпінелеподібної фази набувають гостроти та стають вужче, а їх інтенсивність зростає. Це свідчить про інтенсифікацію процесу кристалізації та зміну морфології частинок [159]. Показово, що у всьому діапазоні температур прожарювання у складі осаду наявна домішка фази гематиту [160]. Розмір частинок феришпінелі, розрахований за рівнянням Дебая-Шеррера, зростав від 10 до 41 нм при підвищенні температури прожарювання від 400 до 650 °С, відповідно.

### 1.3.6. Термічна декомпозиція (термоліз) органо-металічних сполук

При впровадженні методу термічної декомпозиції органо-металічних сполук, у якості останніх найчастіше використовують ацетилацетонати феруму(III) та інших перехідних 3*d*-металів(II) [161-162]. Іншими сполуками-

прекурсорами можуть бути метал-ферицитрати та ферималонати [163]. Показово, що використання ферицитратів дає змогу отримати частинки феритів мангану з унікальними магнітними властивостями, зокрема, дуже високою намагніченістю насичення [164].

Отримання частинок феришпінелей можливе також при використанні ліофілізованих форміатів перехідних  $3d$ -металів (Fe, Ni, Co), декомпозицію яких проводять при надходженні в систему повітря за температури  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  [165]. Отримання мезопористих шпінелей –  $M\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Cu, Mn and Ni}$ ) [166] та  $M\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Cu, Ni, Fe, Mg}$ ) [167], також проводять у присутності мезопористого силікатного темплату SBA-15. Формування мезопористого фериту нікелю  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  із площею питомої поверхні до  $301,6\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  і середнім діаметром пор від 2,5 до 16,2 нм, може бути проведений у присутності діоктилсульфосукцинату натрію без застосування темплату [168].

Синтез феришпінелей при декомпозиції метал-оксалатних прекурсорів представлений у роботі [169]. Особливість методу полягає в проведенні процедури співосадження солей металів в присутності ПАР – діоктилсульфосукцинату натрію (АОТ, 98%). Водну суміш розчиняли, нагрівали та витримували при  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , перемішуючи впродовж 14 год, після чого в неї по краплинах вводили 1 М розчин оксалатної (щавелевої) кислоти. Отриманий метал-оксалатний прекурсор, із молярним співвідношенням метал(II) / Fe / оксалатна кислота / АОТ = 1 / 2 / 3 / 0,5, відфільтровували, промивали водою та етанолом кілька разів, після чого висушували у печі за  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом ночі [170]. Прожарювання синтезованих зразків проводили протягом 1 год за температур 300, 500 і 700  $^{\circ}\text{C}$ . При температурі прожарювання 500  $^{\circ}\text{C}$  розмір кристалітів всіх отриманих шпінелей дорівнював  $\sim 14$  нм, а при температурі 700  $^{\circ}\text{C}$  він, залежно від природи катіону, складав від 18 до 46 нм. Для формування добре окристалізованих мономінеральних фаз  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  температура прожарювання має перевищувати

500 °C. В цілому, при підвищенні температури та часу прожарювання, розмір пор збільшується, а питома площа поверхні – зменшується.

Отримання нанокристалів цинковмісної феришпінелі, із середнім розміром частинок 9,8 нм при їх відносно вузькому розподілі за розміром, шляхом термічного розкладення метал-органічних комплексів показано в роботі [171]. Для проведення процедури синтезу суміш ацетату цинку в безводному етанолі нагрівали до  $T = 70$  °C при сильному перемішуванні. Суміш, за допомогою шприца, вводили в розчин октилового ефіру та олеїнової кислоти, нагрітого до  $T = 80$  °C. При подальшому нагріванні розчину до  $T = 130$  °C в нього вводили розчин  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  та витримували 2 год при  $T = 290$  °C. Колір суспензії змінювався під час проходження реакції від прозорого до жовтого, а далі – чорного. В охолоджену суспензію додавали надлишок етанолу. Відокремлений на центрифугі осад промивали метанолом, етанолом або хлороформом і висушували під вакуумом за  $T=50$ °C.

При формуванні частинок фериту менш розповсюдженим є використання в якості прекурсор трис(малонато)ферат(III) купруму наногідрату  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [172], який отримують при змішуванні водних розчинів малонату феруму(III), малонової кислоти та карбонату купруму. Суміш перемішували при  $T = 60$  °C до набування нею прозорості, після чого дисперсійне середовище випаровували на водяній бані. Купрумо-ферималонатний прекурсор отримували при додаванні надлишку етанолу. При нагріванні висушеного прекурсор до  $T = 160$  °C одночасно утворювалися малонати купруму та Fe(II), а при 275 °C – ці проміжні сполуки розкладалися до CuO та гематиту. Ферит купруму кристалізувався в результаті твердофазної взаємодії вказаних оксидів за  $T = 350$  °C.

Зазвичай, отримання частинок добре окристалізованого монодисперсного магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проводять у дві стадії, на першій з яких проходить термічна деструкція пентакарбонілу феруму в присутності олеїнової кислоти або октилового ефіру за  $T = 100$  °C, а на другій –



формування комплексу олеату феруму при  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Частинки синтезованого в такий спосіб магеміту мають розміри від 4 до 16 нм [173]. Адсорбція поверхнево-активної речовини на поверхні частинок оксиду феруму(III) сприяє їх стабілізації при переведенні в дисперсію. Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  із гідрофільними аміногрупами на поверхні, який характеризується вузьким розподілом частинок за розміром, теж отримують термічною деструкцією пентакарбонілу феруму  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в розчині октилового ефіру та олеїнової кислоти за умов постійної аерації [174]. Залежно від температури термічного розкладання пентакарбонілу і олеату феруму, розмір частинок монодисперсних залізо-оксидних фаз може варіювати від 4 до 11 нм. Як правило, поверхнево-модифіковані частинки оксидів феруму можна легко диспергувати в органічному середовищі [175].

### 1.3.7. Метод високотемпературного термічного розкладання

Залізо-оксидні нанорозмірні фази, які характеризуються високою гомогенністю та контрольованим розміром частинок, можуть бути отримані шляхом високотемпературного розкладання залізо-органічних прекурсорів із використанням органічних розчинників. В загальному випадку, такий синтез забезпечує різновид горіння, при якому переміщення хвилі сильної екзотермічної реакції по суміші реагентів призводить до утворення кінцевої дисперсної (шпінелеподібної) речовини [176].

Комплексоутворювачі органічної природи можуть ефективно хелатувати катіони металів та окиснюватися нітратами, отже виконувати роль палива при впровадженні методу високотемпературного золь-гель. Найчастіше при синтезі тонкодисперсних феритних порошоків у якості комплексоутворювача використовують цитратну кислоту  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , що зумовлено її ефективністю застосування у технологічних процесах та низькою собівартістю [177].

Прикладом використання змішаного методу синтезу частинок фериту нікелю, стабілізованих ПАР, який поєднує в собі процедуру отримання гелю та його само спалахування, є робота [178]. Стехіометричні кількості нітратів феруму(III) та нікелю і цитратної кислоти у молярному співвідношенні 1:1 розчиняли в дистильованій воді з додаванням гідроксиду амонію для встановлення рН  $\sim 7$ . Поверхнево активні речовини – СТАВ або ДЦС, розчиняли у мінімальній кількості води та додавали в суспензію. Дегідратацію розчину проводили на при  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  до формування гелю. Висушений гель нагрівали на повітрі до  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що спричиняло його спалахування. Горіння гелю супроводжувалось виділенням великого об'єму газу та проходило до швидкого утворення так званого гелевого прекурсору, який прожарювали в печі при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж 2 год, що призводило до випалювання органічних залишків [179-180]. За аналогічною методикою проводили синтез змішаних нікелево-мідних феритних порошків, але в цьому випадку зневоднення гелю проводили під дією мікрохвильового випромінювання (900 Вт) [181].

Частинки фериту мангану  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  були синтезовані в процесі горіння з використанням у якості палива сечовини, гліцину та глюкози [182]. В основу цієї методики покладено реакцію горіння гомогенізованих насичених водних розчинів, які містять стехіометричну кількість відповідних нітратів (окиснювачів) та сечовини ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ ) / гліцину ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ ) / глюкози ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), застосованих у якості активаторів палива. Процедuru синтезу проводили у муфельній печі в режимі попереднього нагріву до  $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , кипіння, утворення піни, спалахування ( $T = 1100 \pm 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). За таких температур проходить декомпозиція нітратів металів з утворенням оксидів металів та оксидів азоту, які діють як окисники при подальшому об'ємному, пінному горінні, що триває 1 хв та повністю закінчується впродовж 5 хв. Утворену мінеральну піну перетирають до отримання частинок феритів.

Згідно спрощеної процедури синтезу, в якості вихідного матеріалу були використані нітрати 3d-металів та цитратна кислота. Осад прогрівали 6 год в

муфельній печі при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  [183]. Частинки фериту кобальту із анізотропними магнітними властивостями були синтезовані в процесі горіння прекурсорів в атмосфері повітря з використанням сечовини [184].

Складні оксидні системи із різним співвідношенням катіонів Fe(III) і Mg(II) були синтезовані при змішуванні нітратів феруму(III) та магнію із різними об'ємами доданого гліцину [185]. Суміші прекурсорів концентрували у фарфорових тиглях за температури  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  до утворення піни та спалахування гелю. Нагрівання отриманих продуктів протягом 2 год за  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  сприяло покращенню кристалічності порошку та видаленню залишків органічної речовини.

#### 1.4. Фазові перетворення оксигідроксидів та оксидів феруму під дією температури

Незважаючи на те, що температурні перетворення поліморфних фаз оксигідроксидів і оксидів феруму добре відомі, спрямованість процесу трансформації фаз, його тривалість та температура фазових переходів розглядаються окремо у кожному випадку і визначаються методом синтезу зразка, його розмірами, а також рядом фізико-хімічних чинників, зокрема, окисно-відновними умовами [186], наявністю в системі додаткових речовин [187], впливом магнітного поля [188] тощо. Наприклад, гідротермальне відновлення гематиту з поверхні металічного заліза до утворення фази магнетиту проходить у діапазоні температур  $350 - 570\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; при цьому в температурному діапазоні температур  $350-465\text{ }^{\circ}\text{C}$  спостерігається співіснування обох фаз [189]. Водночас, при механічній обробці гематиту, яка веде до зміни мікроструктури зразка внаслідок його рекристалізації під дією напруги зсуву, він залишається стійким навіть при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  [190]. Початок фазового перетворення магеміту на гематит у шаровому млині було зафіксоване при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а повне перетворення магеміту було встановлено

при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  [191]. Показово, що при цьому магеміт проходить ланцюжок фазових перетворень проміжних сполук, який завершується формуванням ізометричних агрегатів гематиту. Згідно іншого дослідження, утворення гематиту також проходить за ланцюжковим механізмом і пов'язане із перетворенням кількох сусідніх гамма-кристалітів феруму на один альфа-кристаліт [192]. Але за умов навколишнього середовища магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  перетворюється на гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  протягом тривалого часу навіть за стандартних умов [193].

Слід зазначити, що для отримання хімічно чистих гомогенних нанорозмірних фаз магеміту та гематиту є доцільним використання у якості прекурсорів єдиної дисперсної фази – нанорозмірних частинок магнетиту із структурою феришпінелі.

#### 1.5. Принципи процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритих системах на основі заліза та сталей

Розглядаючи структуру залізобуглецевих сплавів (сталей) як гетерогенну систему із локальними анодними і катодними ділянками [194], формування на їх поверхні частинок залізо-оксидних та залізо-гідроксидних мінеральних фаз за гальваностатичних умов пов'язано із проходженням просторово-розділеної окисно-відновної реакції. Вона полягає в анодному розчиненні залізобмісної складової (фериту або руститу (в'юстити)), що супроводжується надходженням в зону реакції катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ , та деполяризації кисню на катодних складових (вуглеці, графіті або цементиті), що призводить до утворення аніонів гідроксилу  $\text{OH}^-$ . В загальному вигляді сумарна реакція записується як [195]:



При цьому механізм катодного процесу обумовлений значенням рН дисперсійного середовища, з яким контактує поверхня сталі [196]. В той час,

як в кислому середовищі (рН = 2,0 – 6,0) в системі проходить зв'язування протонів у молекули води:



в нейтральному середовищі спостерігається надходження в систему аніонів гідроксилу:



Як показали дослідження [197], середнє значення рН на поверхні сталі та в тонкому шарі її приповерхневої плівки знаходиться в межах 7,0 – 9,0, що було підтверджене прямим тестуванням цього показника за допомогою відповідних індикаторів [198]. За таких умов в зоні реакції Fe(III) може існувати у рентгеноаморфній фазі гідроксиду Fe(OH)<sub>3</sub>, а Fe(II) – у формі гідратованих катіонів Fe<sup>2+</sup>, аквагідроксокомплексів FeOH<sup>+</sup> або гідроксиду Fe(OH)<sub>2</sub>.

У відкритих системах контакт сталі із повітрям призводить до адсорбції кисню та окисгеновмісних сполук вуглецю на її поверхню, що супроводжується утворенням ряду акваформ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, FeHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> [199], які разом із гідроксидом та протонами можуть брати участь в процесі формування частинок мінеральних фаз.

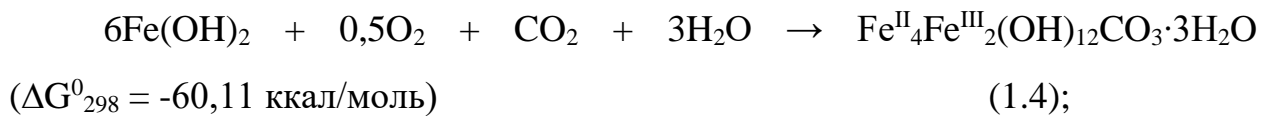
Важливим чинником, який безпосереднє впливає на процес зародження та формування поверхневих структур є окисник, роль якого відіграє кисень повітря. Саме специфіка окисних умов у системі *поверхня сталі – вода – кисень* дала змогу виділити три локальні області (зони) формування фаз: поверхневий шар (ПШ), плівку приповерхневого шару (ППШ) та дисперсійне середовище (ДС) [200]. Чинники, які впливають на фазовий склад частинок мінеральних фаз, утворених в системі Fe<sup>0</sup> – H<sub>2</sub>O – O<sub>2</sub>, є температура проведення процесу [201] та хімічний (аніонний і катіонний) склад дисперсійного середовища [202].

Первинними структурами, які утворюються на поверхні сталі при її контакті з повітрям і водним дисперсійним середовищем, є Fe(II)-Fe(III)

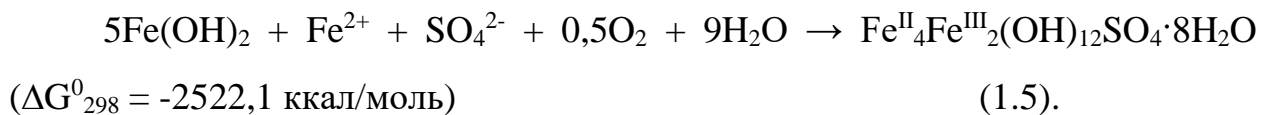
шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) або Green Rust та феригідрит [203]. Зародкові ферум оксигенвмісні фази феригідриту та Fe(II)-Fe(III) ШПГ за стандартних умов нестійкі і дають початок формуванню  $\alpha$ - і  $\gamma$ - структурних рядів ферум оксигеновмісних мінеральних фаз, які проходять ланцюжок фазових перетворень, відповідно, за «гетитним» або «лепідокрокітним» напрямком [203].

Загальна хімічна формула Green Rust може бути записана як  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n\text{A} \cdot (m/n)\text{H}_2\text{O})]^{x-}$  [204]. Шаруваті подвійні гідроксиди феруму за своєю структурою належать до першого або другого типу, що задається координацією аніонів у міжшаровому просторі. Координація аніонів визначає кристалохімічні властивості ферумовмісних ШПГ: здатність поступово змінювати співвідношення катіонів Fe(II) / Fe(III) в структурі GRI та сталість цього показника для структури GRII [205]. Типовими представниками Fe(II)-Fe(III) ШПГ, які утворюються в системі що досліджується, є гідроксикарбонатний та гідроксисульфатний Green Rust, які належать до першого та другого типу кристалічної структури, відповідно.

У спрощеному вигляді формування гідроксикарбонатного Green Rust проходить за рівнянням:



Гідроксисульфатний Green Rust утворюється при наявності у дисперсійному середовищі аніонів сульфату за рівнянням:



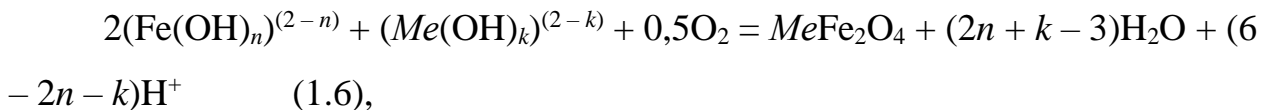
Дослідження кінетики зародження первинних мінеральних фаз на поверхні сталі [206] показали, що інтенсивність рефлексів Green Rust на дифрактограмах не залишається сталою і, залежно від фізико-хімічних умов на поверхні розділу *поверхня сталі – дисперсійне середовище*, може змінюватися в бік збільшення, при нарощуванні фази, або, навпаки,

зменшення, внаслідок її розчинення або окислення та проходження фазових перетворень на оксигідроксиди.

Структура шаруватих подвійних гідроксидів нестійка та, за стандартних умов, вони можуть вступати у взаємодію з аквагідроксоформами перехідних 3d-металів, таких як Co(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II), Cu(II), і перетворюватися на фази відповідних феритів нестехіометричного складу або магнетит, допований відповідними катіонами.

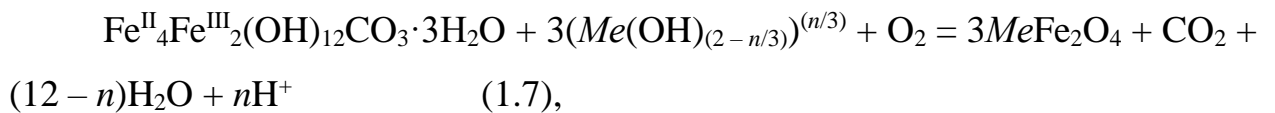
В роботі [207] було запропоновано три можливих механізми формування дисперсних фаз феришпінелі у відкритих системах на основі заліза та сталей. А саме, шляхом взаємодії аквагідроксоформ електронегативних 3d-металів зі ступенем окиснення II:

з аквагідроксоформами Fe(II):



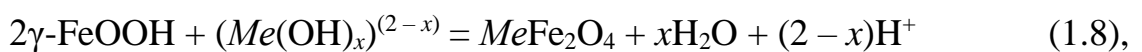
де  $n = 1, 2$ ;  $k = 1, 2$ ;

з частинками гідроксикарбонатного Green Rust:



де  $n = 0, 3, 6$ ;

з частинками лепідокротиту:



де  $x = 0, 1, 2$ .

Для всіх рівнянь  $\text{Me}(\text{II})$  – це Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II).

Наведені вище рівняння описують принципову можливість процесу формування дисперсних фаз феритів на поверхні заліза та його вуглецевих сплавів за окисних умов, але не враховують утворення проміжних сполук, наприклад, метастабільних фаз змішаних метал(II)-ферумовмісних шаруватих подвійних гідроксидів [207].

Відповідно до результатів кінетичних досліджень [208], процес перетворення фази Green Rust на фазу лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOОН триває протягом 1-3 год. Чітко виражені піки магнетиту з'являються на рентгенограмі вже після п'яти годин контакту поверхні сталі із водним дисперсійним середовищем.

Показово, що залежно від швидкості окиснення Green Rust, його фазове перетворення може проходити за кількома механізмами і призводити до формування різних мінеральних фаз, а саме [209]:

- ❖ при розчиненні та переосажденні Green Rust в умовах повільного надходження в систему окисника утворюються добре окристалізовані фази оксигідроксидів феруму(III) – гетит або лепідокрокіт;
- ❖ якщо окиснення Green Rust протікає швидше за його розчинення, то в системі осаджуються частинки феригідриту;
- ❖ у випадку, коли окиснення Green Rust протікає дуже швидко, катіони  $Fe^{2+}$  в кристалічній решітці окиснюються до  $Fe^{3+}$ , але кристалічна решітка сполуки зберігається незмінною, тобто утворюється окиснена форма ШПГ, так званий ex-Green Rust або Fe(III)-Green Rust.

Використання процесів фазоутворення у відкритих системах на основі заліза та сталей для цілеспрямованого отримання дисперсних мінеральних фаз було покладено в основу нового методу, який отримав назву *ротаційно-корозійне диспергування* (РКД) [207].

Незважаючи на те, що до складу сталі 3 (Ст3) окрім феруму входить ряд хімічних елементів, %: С – 0,14-0,22; Si – 0,05-0,15; Mn – 0,4-0,65; Cr – 0,3; Ni – 0,3; P – 0,04; S – 0,05; N – 0,01 [210], вони принципово не впливають на процес формування мінеральних фаз та не входять в їх структуру [211].

Головними параметрами, які дають змогу цілеспрямовано формувати переважно ту або іншу мінеральну фазу, визначено: хімічний склад і значення рН дисперсійного середовища, температуру проведення процесу



фазоутворення, тривалість контакту сталі з повітрям і дисперсійним середовищем, надходження в систему окисника тощо [207].

Водночас, в ході ротаційно-корозійного диспергування за стандартних умов, одночасно утворюються фази феришпінелі на поверхні обертового дискового електроду та фази оксигідроксидів феруму у плівці його приповерхневого шару, що суттєво ускладнює практичне використання отриманих мінеральних сумішей при їх видаленні з поверхні металу.

Таким чином, для отримання гомогенних ультрадисперсних фаз феришпінелей і оксидів феруму, допованих катіонами перехідних *3d*-металів, доцільно встановити єдиний колоїдно-хімічний механізм формування їх частинок у процесі ротаційно-корозійного диспергування. Іншими актуальними задачами стають пошук шляхів гомогенізації дисперсних осадів, отриманих у системі, яка вивчається, під дією хімічних та фізичних чинників, а також визначення прийнятних заходів щодо отримання седиментаційно та агрегативно стійких дисперсій на основі синтезованих нами нанорозмірних частинок залізо-оксидних фаз. Виходячи з цього, запобігання фазовим перетворенням гомогенних (мономінеральних) частинок феришпінелей та оксидів феруму, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування, відкриє перспективи їх практичного використання для створення ряду функціональних матеріалів технічного та, особливо, медико-біологічного призначення.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єкт дослідження – ультрадисперсні (нанорозмірні) оксидно-гідроксидні суміші, отримані у відкритих системах на основі заліза та сталей в процесі РКД; продукти фазових перетворень оксидно-гідроксидних сумішей під впливом температури; магнітні властивості вихідних сумішей і термічно-гомогенізованих частинок феришпінелей та оксидів феруму; модифікація поверхні гомогенізованих оксидів феруму та феришпінелей вищими карбоновими кислотами (ВКК); агрегативно і седиментаційно стійкі дисперсії на основі оксидів феруму.

Предмет дослідження – процеси формування ультрадисперсних оксидно-гідроксидних сумішей при проведенні РКД в розчинах неорганічних солей перехідних *3d*-металів (кобальту, нікелю, цинку та купруму); колоїдно-хімічний механізм утворення частинок феришпінелей в системі, яка досліджується; фазові перетворення ультра дисперсних ферумовмісних оксидно-гідроксидних сумішей під впливом температури; фізико-хімічні (магнітні) властивості термічно-гомогенізованих наночастинок феришпінелей та оксидів феруму; способи обробки поверхні наночастинок оксидів феруму та феришпінелей органічною речовиною (вищими карбоновими кислотами) для надання їм агрегативної та седиментаційної стійкості; шляхи стабілізації дисперсій феришпінелей в органічному середовищі.

#### 2.1. Обладнання для проведення процесу ротаційно-корозійного диспергування

Метод РКД отримав свою назву завдяки цілеспрямованому проведенню корозійного процесу на поверхні обертового сталевого дискового електроду за умов змінного контакту його поверхні з водним та повітряним середовищем,

який супроводжується утворенням і диспергуванням мінеральних фаз оксидів та оксигідроксидів феруму з їх контрольованим розподілом на поверхні електроду, в плівці його приповерхневого шару та в дисперсійному середовищі [202, 207, 211, 212].

Основоположні принципи керованого формування частинок мінеральних фаз за умов РКД; локалізація процесу фазоутворення в означеній системі; чинники, які впливають на процес формування фаз та їх колоїдно-хімічні властивості, було розглянуто в РОЗДІЛІ 1. Показово, що процес ротаційно-корозійного диспергування проводять за гальваностатичних умов (без надання струму).

Принципова схема пристрою, застосованого для проведення процесу ротаційно-корозійного диспергування, наведено на рис. 2.1. Він складається із обертового диску, умовно, електроду (1), який закріплено на вісь (2). Вісь обертається за допомогою двигуна з редуктором (3).

Обертання електроду забезпечує змінний контакт його поверхні з водним розчином, який виконує роль дисперсійного середовища (4) і заповнює кювету (5). Дисковий електрод розміщено на осі таким чином, що при обертанні  $3/5$  його поверхні постійно контактує із повітрям, а  $2/5$  – з дисперсійним середовищем. Діаметр дискового електрода становить 12,5 см; об'єм дисперсійного середовища в кюветі складає  $1,5 \text{ дм}^3$ .

Дисковий електрод виготовлено із сталі 3 (Ст. 3), яка належить до залізовуглецевих сплавів і містить у своєму складі, окрім феруму, домішки, %: С – 0,14-0,22; Si – 0,05-0,15; Mn – 0,4-0,65; Cr – 0,3; Ni – 0,3; P – 0,04; S – 0,05; N – 0,01 [210].

Для регулювання температурою проведення процесу фазоутворення і забезпечення відтворюваності результатів дослідження, в цілому, пристрій для проведення ротаційно-корозійного диспергування було поміщено в термостат ТС-1/80-СПУ.

В ході експериментального дослідження було визнано доцільним введення в систему додаткового чинника – магнітного поля, що дало змогу, по-перше, визначити вплив магнітних сил на формування частинок в системі, яка досліджується, і, по-друге, розділяти фази оксигідроксидів і оксидів феруму (феришпінелі) в процесі ротаційно-корозійного диспергування, безпосередньо, *in-situ*.

Таким чином, описаний вище пристрій (рис. 2.1) було оздоблено двома литими термостабільними магнітами у формі тороїдів (кілець), виготовленими із залізо – алюміній – нікель – мідь – кобальтового сплаву, які забезпечували в зоні реакції однорідне постійне магнітне поле. Отже, протягом усього процесу формування частинок на систему діяло постійне середнє (0,5 Тл) магнітне поле із напруженістю 1,1 кЕ та залишковою магнітною індукцією 0,7 Тл.

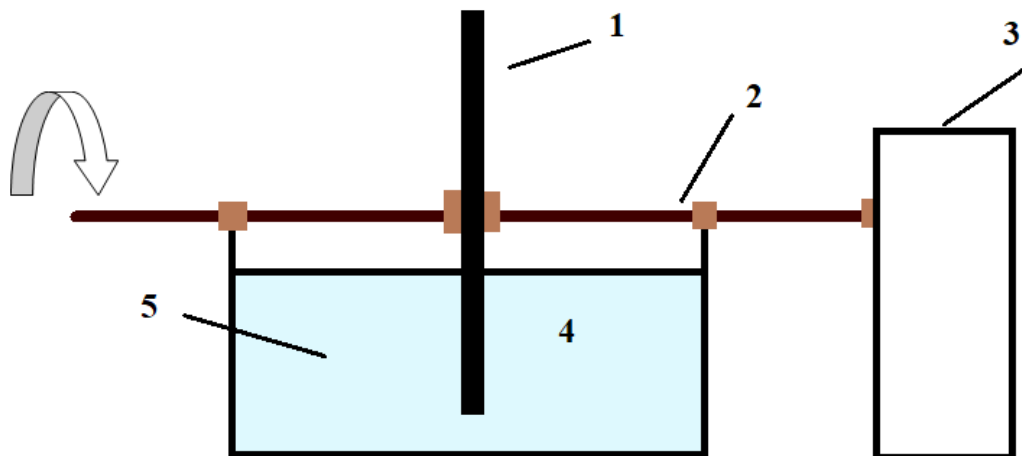
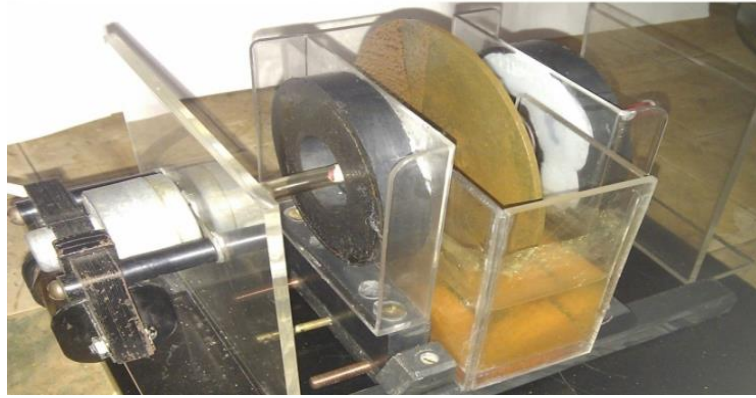
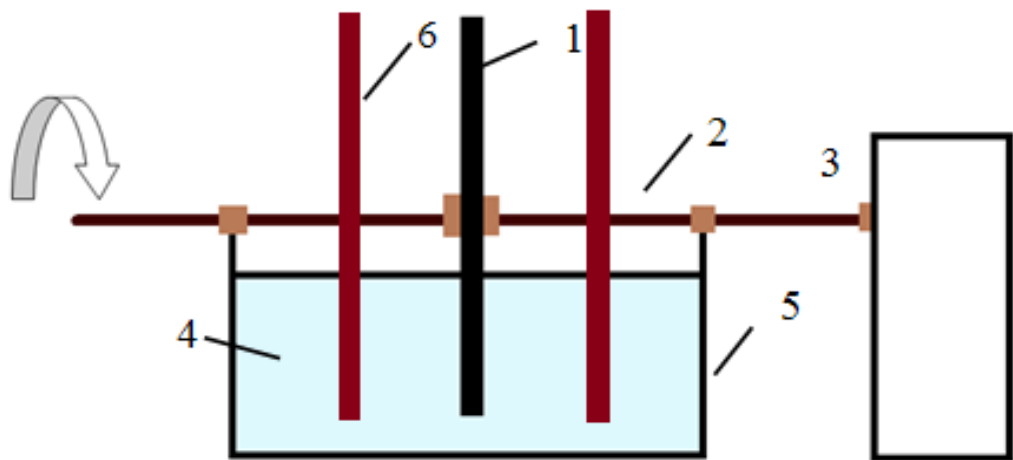


Рисунок 2.1 – Принципова схема пристрою для проведення ротаційно-корозійного диспергування. Цифрами позначено: 1 – обертовий дисковий електрод, 2 – вісь, 3 – двигун із редуктором, 4 – водний розчин, 5 – кювету

На рис. 2.2 представлено фотографічне зображення та схему пристрою, призначеного для проведення ротаційно-корозійного диспергування під дією магнітних сил.



а



б

Рисунок 2.2 – Фотографічне (а) та схематичне (б) зображення приладу, призначеного для проведення РКД в магнітному полі. Цифрами позначено: 1 – дисковий електрод, 2 – вісь, 3 – двигун із редуктором, 4 – розчин, 5 – кювету, 6 – магніти

## 2.2. Методика отримання вихідних сумішей оксидів та оксигідроксидів феруму

Враховуючи той факт, що матеріал дискового електроду легко окиснюється на повітрі з утворенням поверхневого шару окиснених сполук, перед проведенням кожного експерименту поверхня диску підлягала механічному очищенню за допомогою залізної щітки та наждачного паперу, а

потім активуванню концентрованою (98%) сірчаною кислотою. Для видалення залишків кислоти дисковий електрод багаторазово промивали дистильованою водою. В кювету наливали дистильовану воду або робочій розчин неорганічних солей. Диск надівали на вісь і закріплювали за допомогою струмонепровідних затискачів. Вісь із активованим дисковим електродом фіксували у пристрої після чого його переносили у термостат і вмикали.

Для напрацювання максимальної кількості вихідної суміші мінеральних фаз процес ротаційно-корозійного диспергування проводили до переходу системи у стаціонарний стан, тобто до досягнення нею рівноваги, за якої маса дисперсної фази на поверхні електроду (ПШ) та в плівці його приповерхневого шару (ППШ) залишається сталою, а хімічний склад та значення рН дисперсійного середовища – незмінним.

Залежно від фізико-хімічних параметрів проведення процесу фазоутворення (хімічного складу і значення рН вихідного розчину, температури, окисних умов тощо), система переходить до стаціонарного стану впродовж 48-72 годин.

Водночас, при визначенні колоїдно-хімічних механізмів формування частинок феришпінелей та моделюванні процесів фазоутворення ми закінчували ротаційно-корозійне диспергування через 1-5 годин. Оптимальні температури проведення процесу РКД, які були вибрані для експерименту, становили 20 та 50 °С.

Після закінчення процесу формування фаз дисковий електрод висушували на повітрі протягом доби, після чого частинки відокремлювали з його поверхні механічним шляхом (за допомогою пензля).

У якості дисперсійного середовища використовували дистильовану воду та розчини неорганічних солей металів (Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II)) різного аніонного складу (хлориди, сульфати, нітрати). Концентрація металів у вихідних розчинах становила 100 мг/дм<sup>3</sup>, а значення рН варіювало в межах 6,5 - 7,3.

### 2.3. Термічна обробка вихідної сировини

Для отримання гомогенних частинок феришпінелей та оксидів феруму, допованих катіонами кобальту, цинку, нікелю або купруму, висушені дисперсні суміші, відокремлені з поверхні дискового електроду, зважували на аналітичних вагах та прожарювали у керамічних тиглях, використовуючи індукційну піч СНОЛ 1300. Прожарювання проводили в діапазоні температур від 80 до 1200°C, а саме 80, 170, 250, 440, 740, 900 та 1200°C, впродовж 1 год, після чого зразки охолоджували до кімнатної температури у відкритій печі при надходженні повітря.

### 2.4. Вилуговування (відмивка) зразків

Для визначення фізико-хімічного механізму фіксації катіонів цинку, нікелю, кобальту та купруму фазами феришпінелей та оксидів феруму, ми проводили «вилуговування» зразків, отриманих за стандартних умов, а також продуктів їх термічних фазових перетворень. Як дисперсійне середовище, в яке поміщали дисперсні зразки та витримували впродовж 24 год, було вибрано дистильовану воду та водні розчини соляної (хлоридної) кислоти у об'ємному співвідношенні кислоти до води 1:3, 1:5, 1:7 та 1:10.

### 2.5. Фізико-хімічні методи дослідження дисперсних залізо-оксидних та залізо-гідроксидних фаз

Характеристику вихідних сумішей оксидів та оксигідроксидів феруму, а також продуктів їх термічних фазових перетворень проводили із використанням комплексу фізико-хімічних методів, які дозволили максимально ефективно визначити речовинний і фазовий склад отриманих сполук, розмір частинок, їх структуру, морфологію, розподіл за розміром та

ступінь однорідності. Додаткові дослідження були спрямовані на визначення магнітних властивостей частинок та механізмів фіксації катіонів  $3d$ -металів структурами феришпінелей та оксидів феруму, що є важливими критеріями оцінювання придатності залізовмісних дисперсних фаз для подальшого практичного використання. Для дисперсій було проведено вивчення стабільності фазового складу частинок у часі; седиментаційної та агрегативної стійкості огранозолів за умов навколишнього середовища.

Таким чином, експериментальну частину роботи було проведено із застосуванням таких методів:

- порошкового рентгенофазового аналізу (РФА), який використовували для визначення фазового складу отриманих мінеральних фаз після їх висушування та видалення з поверхні електроду або після їх подальшої термічної обробки;
- рентгенофазового аналізу *in-situ*, який застосовували для контролю над фазовим складом структур на поверхні електроду під час їх формування;
- рентгенофлуоресцентної спектроскопії (РФС), яка дала змогу визначити співвідношення металів у дисперсійному середовищі та в структурі отриманих феришпінелей і оксидів феруму, допованих катіонами перехідних  $3d$ -металів: кобальту, купруму, цинку та нікелю;
- диференціального термічного аналізу (ТД-ДТА), який дозволив точно встановити температуру фазових перетворень та ендо- / екзотермічні ефекти, які супроводжують відповідні реакції;
- трансмісійної (просвітної) електронної мікроскопії (ТЕМ), за допомогою якої були отримані зображення частинок золів та плівки приповерхневого шару;
- сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), що використовувалась для одержання зображень структур, утворених безпосередньо на поверхні дискового електроду;



- нефелометрії, за допомогою якої контролювали седиментаційну стійкість золів та проводили визначення розміру отриманих частинок.
- магнітометрії, яка дала змогу встановити магнітні характеристики частинок (намагніченість насичення, коерцитивність, залишкову намагніченість).
- інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (ІЧ), яка дала змогу вивчити структуру поверхні частинок та провести контроль над ступенем покриття частинок органічною речовиною при їх модифікації ВКК.

### 2.5.1. Рентгенофазовий аналіз

Визначення мінерального (фазового) складу і структури зразків проводили методом рентгенофазового аналізу, який дозволяє ідентифікувати окремі кристалічні фази у складі мінеральних сумішей без руйнування зразка. Для якісного та напівкількісного аналізу фазового складу структур, утворених в процесі ротаційно-корозійного диспергування застосовували порошкову рентгенографію, для впровадження якої мінеральна суміш що досліджується знаходиться у дисперсному стані [213]. Отже, порошкова рентгенографія є оптимальним методом аналізу сумішей, отриманих методом РКД, та продуктів їх термічної обробки.

В нашому дослідженні рентгенофазовий аналіз сумішей оксидів та оксигідроксидів феруму, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування, проводили на комп'ютеризованому рентгенографічному дифрактометрі ДРОН-УМ1 з двома щілинами Соллера із фільтрованим випромінюванням кобальтового аноду  $CoK_{\alpha}$  при швидкості зйомки  $1^{\circ}/хв$  з граничним кутом Вульфа–Брегга  $80-90^{\circ}$ . Для детектування рентгенівського випромінювання використовували сцинтиляційний лічильник БДС-6.

Ідентифікація фазового (мінерального) складу сумішей проводилась у відповідності до картотеки ASTM Powder Diffraction File / International Centre

for Diffraction Data. – Swartmore, Pensilvania, U.S.A. – 2012 року та бази даних JCPDS International Center for Diffraction Data 1998 року, яку зарезервовано в комп'ютерній програмі в PC PDFWIN v.3.6 за допомогою набору комп'ютерних програм OriginLab 9.0, WinScaller v. 3.0 та Full Prof Suite.

Міжплощинні відстані структур залізовмісних шаруватих подвійних гідроксидів (Green Rust), які відсутні у перелічених базах даних, взято із відповідних першоджерел [214, 215].

На підставі даних РФА були розраховані параметри кристалічних ґраток, об'єм елементарної комірки та розмір первинних частинок (кристалітів) або область когерентного розсіяння доменів (ОКР).

Розрахунок розміру первинних частинок проводили за стандартним рівнянням Дебая–Шеррера [216].

При розрахунку розміру первинних частинок (кристалітів) ферум-оксигеновмісних сполук ми користувалися такою формою запису рівняння:

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta, \text{ де}$$

$\lambda$  – довжина хвилі, яка, для кобальтового анода, становить 0,1789 нм;

$k$  – коефіцієнт форми, який дорівнює 0,93;

$\beta$  – ширина характеристичного піку на середині висоти ( $h$ );

$\cos\theta$  – це косинус половини значення дифракційного кута  $2\theta$  для максимуму піка, вибраного для розрахунку.

Ширину характеристичного піку на середині висоти ( $h$ ), було розраховано в радіанах за рівнянням:

$$\beta = \lambda \cdot \pi / 180 = \lambda \cdot 0,0174$$

Відстань між площинами дорівнює:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

Відомо, що точність визначення  $d$  залежить від точності знаходження кута дифракції  $\theta$  ( $\Delta\theta$ ), та, за інших рівних умов, тим менша, чим більший кут  $\theta$ . Тому похибка визначення міжплощинних відстаней прийматиме різні значення в залежності від величини кута дифракції. В стандартних

вимірюваннях приймається, що у всьому діапазоні значень кута  $\Delta\theta \cong \pm 0,05^\circ$ , отже, для коректного проведення досліджень, достатньо виконання наступних умов:

а) для  $d > 1,5\text{\AA}$ ,  $\Delta d \cong \pm 0,02\text{\AA}$ ;

б) для  $d < 1,5\text{\AA}$ ,  $\Delta d \cong \pm 0,01\text{\AA}$

Формула для розрахунку параметрів кристалічної решітки та її об'єму залежить від сингонії, до якої належить мінеральна фаза. Отже, магнетит та феришпінель  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  характеризується кубічною симетрією кристалів і належить до вищої категорії в класифікації кристалічної ґратки [217].

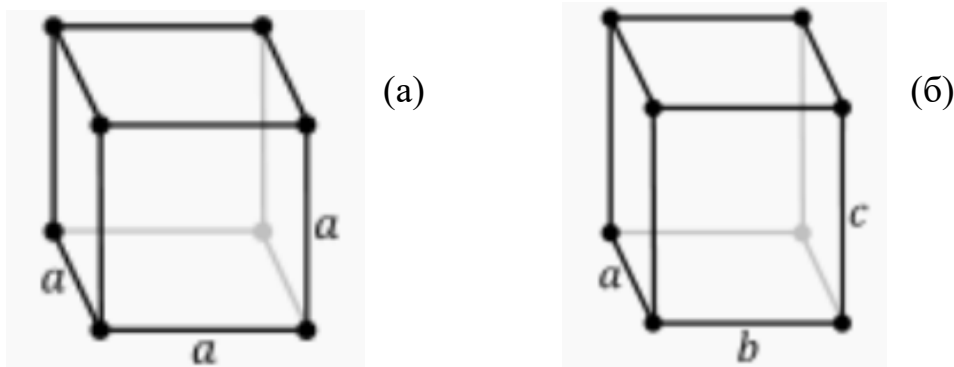


Рисунок 2.3 - Схематичне зображення елементарної комірки кубічної сингонії

Як показано на рис. 2.3, для кубічної сингонії є характерним однаковість сторін елементарної комірки  $a = b = c$  та її кутів в  $90^\circ$ . В цьому випадку проводять обчислення єдиного параметра ґратки  $a$  за рівнянням:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \rightarrow a^2 = d_{hkl}^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = \sqrt{d_{hkl}^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

де  $a$  – параметр ґратки,  $d$  – міжплощинна відстань,  $h, k, l$  – кристалографічні індекси площини (індекси Міллера).

Для кубічної сингонії об'єм ґратки буде дорівнювати:

$$V = a \cdot b \cdot c = a^3$$

Інша мінеральна фаза, яка утворюється в процесі ротаційно-корозійного диспергування, є гамма-оксигідроксид феруму – лепідокрокіт  $\gamma\text{-FeOOH}$ , який належить до ромбічної сингонії ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). В цьому випадку розрахунок параметрів елементарної комірки проводили за рівнянням:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Для ромбічної сингонії об'єм елементарної комірки теж буде дорівнювати:

$$V = a \cdot b \cdot c$$

Ще одна мінеральна фаза, яка утворюється в процесі ротаційно-корозійного диспергування, є оксид феруму – гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , який належить до гексагональної сингонії ( $a = b \neq c, \alpha = 120^\circ, \beta = \gamma = 90^\circ$ ).

Розрахунок параметрів елементарної комірки проводять за рівнянням:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \cdot \left\{ \frac{4}{3} \cdot (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right\},$$

а об'єм елементарної комірки становить:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

### 2.5.2. Диференціально-термічний аналіз

Використання диференціально-термічного аналізу (ТГ-ДТА) дає змогу встановити температури фазових перетворень зразка, втрату маси, що супроводжує процеси видалення води, та інтенсивність ендотермічних або екзотермічних ефектів, які кількісно характеризують відповідні реакції.

Одночасне вивчення термогравіметричних та диференціально-термічних властивостей дисперсних сумішей залізо-оксидних і залізо-гідроксидних фаз проводили в статичній атмосфері повітря на дериватографі

Q-1500D (Угорщина) із комп'ютерною реєстрацією даних. Параметри зйомки були такі: наважку зразка було вибрано в діапазоні від 40 до 150 мг; швидкість нагріву печі становила 10 °С/хв.; температурний діапазон зйомки – від 20 до 1000 °С; чутливість приладу – 20 мг; ТГ – 500, ДТГ – 500 та ДТА – 250. Для створення рівномірного температурного поля зразок поміщали в корундовий тигель, який накривали кварцовим стаканом.

### 2.5.3. Електронно-мікроскопічні дослідження

Електронно-мікроскопічні дослідження були вибрані у якості головного методу візуалізації отриманих зразків, що давало уявлення про морфологію частинок і агрегатів, їх розміри та структуру. Важливими аспектами таких досліджень була підготовка зразків, яка ускладнювалася наявністю у отриманих частинок сильних магнітних властивостей, що могло суттєво погіршити або унеможливити отримання якісних електронних зображень [218-219]. Тому, безпосередньо перед вакуумуванням нанесених на основу-підкладку магнітних зразків у камері мікроскопа, вони підлягали розмагнічуванню у спеціальному пристрої.

Як було позначено в переліку методів дослідження, в роботі ми використовували як просвітну, так і сканувальну електронну мікроскопію.

Отримання СЕМ зображень структур, які сформувалися на поверхні сталевого дискового електроду, було проведено за допомогою сканувального електронного мікроскопу київського представництва компанії «Токуо Воекі technology Ltd.» та електронного растрового мікроскопу JOEL-6700, оздобленому енергодисперсійною та катодо-люмінесцентною приставками, в Масспектрометричному центрі твердофазного газового ізотопного мікроелементного аналізу Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАНУ. Для окремих зразків було проведено мікроелементний аналіз частинок поверхневих фаз.

ТЕМ зображення частинок мінеральних фаз, після обробки їх поверхні органічною речовиною та утворення дисперсій, були отримані на електронному мікроскопі ПЕМ-У фірми «Selmi» (м. Суми).

Частинки суспензії наносили на мідні сітки діаметром 3 мм, вкриті плівкою колодію, за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2ТМ із використанням запатентованого пристрою [220] за методикою [221]. При впровадженні цієї методики на частинки мінеральних фаз одночасно діяло магнітне та ультразвукове поле, що забезпечувало формування моношару феримагнітних частинок на плівці-основі.

Для запобігання окиснення зразків час їх контакту з киснем повітря було максимально зменшено завдяки швидкому нанесенні краплі суспензії на предметне скло та його перенесенні у вакуумний пристрій для відкачування повітря. Крапля дисперсії, внаслідок зміни тиску, переходила в твердий агрегатний стан – лід, який, при продовженні відкачування повітря, починав випаровуватись. Процес відкачування тривав до встановлення в системі постійного вакууму (близько 2 год). Репліки структур формували напилюванням на зразок шару вуглецю, товщиною ~10-15 нм [222].

#### 2.5.4. Рентгенфлуоресцентна спектроскопія.

Принцип методу полягає у використанні характеристичного вторинного рентгенівського випромінювання – рентгенівської флуоресценції, збудженої первинним рентгенівським випромінюванням, котра реєструється за допомогою спеціальних датчиків, призначених для елементного аналізу зразків. Перевагою цього методу є простота аналізу, можливість одночасного кількісного визначення в одній пробі багатьох елементів та збереження зразків для подальших досліджень.

В представленій роботі ми визначали масове (мас. %) співвідношення феруму та інших 3d-металів у складі допованих оксидів феруму та

феришпінелей. Дослідження проводили на рентгенівському автоматичному спектрометрі “ElvaX” із випромінюванням титанового аноду.

#### 2.5.5. Дослідження магнітних властивостей

Для вивчення магнітних характеристик вихідних сумішей оксидів і оксигідроксидів феруму та продуктів їх термічної гомогенізації ми використали пристрій на основі сенсорів Холла, який дав змогу визначати параметри петлі гістерезису матеріалів за граничними або частковими гістерезисними циклами. Параметри кривих намагніченості та петель гістерезису вимірювали в розімкненому магнітному ланцюзі.

Зразок поміщали між диференційною парою перетворювачів Холла, з орієнтацією магнітних осей паралельно вектору зовнішнього магнітного поля електромагніту. Таке розташування зразка запобігало впливу вимірювальних перетворювачів на зовнішнє поле. Таким чином, виникнення вимірювального сигналу було пов'язано тільки із нормальною, по відношенню до зовнішнього магнітного поля, компонентою поля розсіювання зразка, прямо пропорційною величині його магнітного моменту. Окремий перетворювач Холла контролював величину зовнішнього магнітного поля. Сигнали перетворювачів поля зразка та зовнішнього магнітного поля подавалися на входи підсилювачів, які передавали дані вимірювання на АЦП та комп'ютер. Враховуючи те, що перетворювачі Холла чутливі до знаку заряду, схема вимірювання забезпечувала реєстрацію залежності величини магнітного моменту зразка від зовнішнього магнітного поля в усіх чотирьох квадрантах петлі гістерезису. Для визначення намагніченості або абсолютної величини магнітного моменту досліджуваних зразків, прилад калібрували за еталоном із визначеною намагніченістю насичення. При вимірюванні було використано еталонний зразок, виготовлений із чистого нікелю; його намагніченість насичення, за кімнатної температури, становила  $54,44 \cdot 10^{-7} \text{ Тл} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ .

Функціональна схема магнітометра (*а*) та схематичне розташування перетворювачів Холла і зразка в зазорі електромагніта (*б*) представлені на рисунку 2.4.

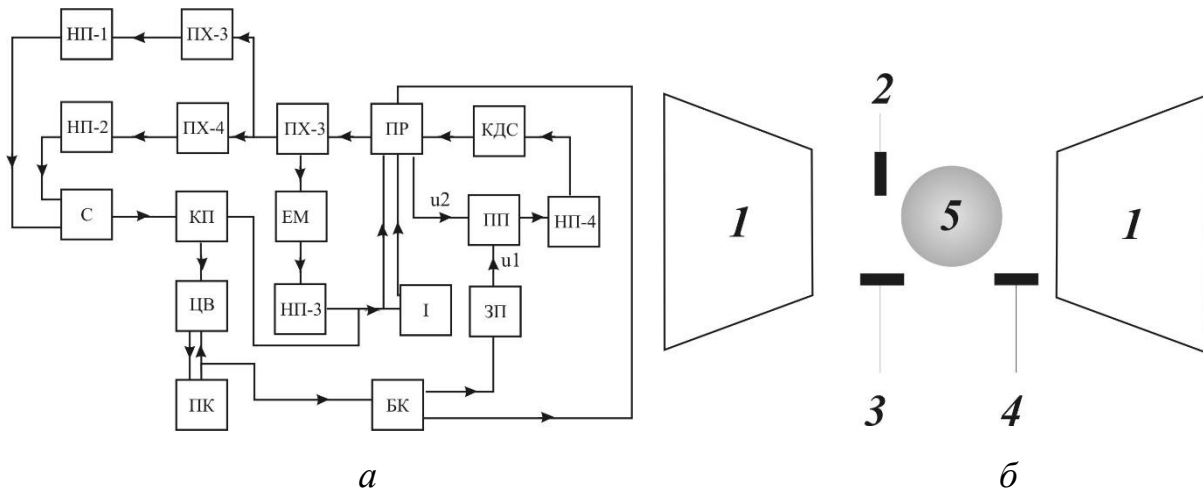


Рисунок 2.4 - Схема пристроїв для проведення магнітометричних досліджень: *а* – функціональна схема магнітометра, де ЕМ – електромагніт; ПР – перемикач; КДС – кероване джерело струму; ПХ – перетворювач Холла; НП – нормувальний підсилювач; ПП – пристрій порівняння; С – суматор; КП – комутувальний пристрій; ЦВ – цифровий вольтметр; ПК – персональний комп’ютер; БК – блок керування; І – інвертор; ЗП – датчик поля електромагніту; *б* – схема розміщення перетворювачів Холла та зразка в зазорі електромагніту, де *1* – полюси електромагніту; *2* – ПХ для вимірювання поля електромагніту; *3*, *4* – ПХ для вимірювання поля намагніченості зразка; *5* – зразок

Встановлення поля у кожній точці вимірювання здійснюється автоматичною системою, яка контролює датчик поля ЗП, який задає напругу  $U_1$  на вході пристрою порівняння ПП.

На другий вхід ПП подається напруга  $U_2$ , яка пропорційна напруженості поля електромагніту. Напруженість поля вимірюється перетворювачем Холла ПХ-2, підсилюється НП-3 і подається на перемикач ПР та інвертор І, а далі – на ПР. Полярність напруги  $U_2$  регулюється положенням перемикача. Напруга



на виході пристрою для порівняння  $U = U_1 - U_2$ , збільшена підсилювачем НП-4, подається на вхід керованого джерела струму КДС, вихід якого приєднаний до електромагніту ЕМ.

Таким чином, струм ЕМ та його поле будуть зростати, поки величини  $U_1$  і  $U_2$  зрівняються. Напруга з НП-3 подається на комутатор КП і далі на цифровий вольтметр ЦВ, з'єднаний із комп'ютером ПК, який заносить у відповідний файл показання ЦВ та подає команду на блок управління БК. Останній управляє ЗП та ПР. Напруга з ПХ-3 та ПХ-4, через підсилювачі НП-1 і НП-2, подається на суматор С та далі на ЦВ в режимі запису намагніченості зразка.

Джерелом магнітного поля у магнітометрі слугував електромагніт із прямокутними полюсними закінченнями та робочим зазором 14 мм і максимальною напруженістю магнітного поля в зазорі – 0,45 Тл. Живлення електромагніту здійснювалося керованим джерелом струму ТЕС-5828. Первинний перетворювач магнітного поля в зазорі електромагніту – перетворювач Холла типу ПХЕ, а первинні перетворювачі магнітного поля, створеного зразком – перетворювачі Холла типу WHE 101.

При зйомці поле електромагніту змінювалося дискретно з інтервалом 6 та 30 мТл. В кожній точці вимірювання встановлення поля здійснювалося автоматичною системою з точністю  $\sim 0,2$  мТл; похибка вимірювання поля намагніченості зразка становила  $\sim 0,02$  мТл. Програмне забезпечення для запису поля намагніченості зразка – програма «Volt».

#### 2.5.6. Нефелометрія

Нефелометричні дослідження були використані нами для оцінювання стійкості органозолів феришпінелей та оксидів феруму і розрахунку розміру частинок, які їх утворюють [223].

Розмір частинки визначали за інтенсивністю потоку світла та ступенем поляризації в різних напрямках при розсіюванні світла в мутному середовищі. Для цього готували золь із визначеною концентрацією, переведеною в грами на сантиметр кубічний. На ФЕК-56М вимірювали оптичну густину золю при знайденій довжині хвилі  $D$ . Мутність розраховували за рівнянням:

$$\tau = (2,3031g \cdot \frac{I_0}{I}) / x,$$

де  $x$  – шар розчину, через який пройшов промінь, унаслідок чого інтенсивність світлового потоку знизилася від  $I_0$  до  $I$ , а  $\tau$  – мутність середовища.

Концентрацію золю  $c$  (г/см<sup>3</sup>) переводили в об'ємну концентрацію  $c_V = c/d$ , де  $d$  – щільність частинки (г/см<sup>3</sup>).

$$\alpha = (3/4\pi) \cdot |(m^2 - 1)/(m^2 + 2)|.$$

Розв'язком попереднього рівняння відносно  $\varphi(z)$  буде:

$$\varphi(z) = |\tau| \cdot \lambda / |\alpha|$$

За таблицею знаходиться значення  $z$ , а потім і радіус частинки  $r$ :

$$z = \frac{8\pi r}{\lambda}$$

### 2.5.7. Седиментаційний аналіз

Для дослідження колоїдної стійкості органозолів гомогенних наночастинок феришпінелей та оксидів феруму, допованих катіонами кобальту, цинку, нікелю або купруму, ми застосовували седиментаційний аналіз. Седиментаційний аналіз ультрадисперсних систем, із розміром частинок  $< 10^{-4}$  см, проводять у полі відцентрових сил, користуючись (ультра)центрифугами.

При проведенні седиментаційного аналізу характеристичним параметром стійкості частинок дисперсної фази є константа седиментації –

відношення швидкості седиментації до прискорення поля відцентрових сил. Ця константа залежить від маси і форми частинок (макромолекул).

Швидкість осідання частинок (седиментації) або встановлення седиментаційної рівноваги в центрифугі, константу седиментації, масу і розмір колоїдних частинок, а також розподіл частинок за розмірами (полідисперсність аналізованої системи) обчислюють на основі оптичних вимірювань – змінні показників заломлення колоїдної системи [225].

В основі седиментаційного аналізу лежить рівняння, яке пов'язує швидкість осідання частинок із їхнім розміром:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2(\rho - \rho_0) \cdot g}}$$

де  $r$  – еквівалентний радіус сферичної частинки (м);

$\eta$  – в'язкість дисперсійного середовища (для води  $\eta = 1,053 \cdot 10^{-3}$  Па·с);

$u$  – швидкість осідання частинок (м/с);

$\rho$  – густина дисперсної фази;

$\rho_0$  – густина дисперсійного середовища (для води  $\rho_0 = 1000$  кг/м<sup>3</sup>);

$g$  – прискорення сили земного тяжіння (м/с<sup>2</sup>).

Еквівалентний радіус частинок можна представити рівнянням:

$$r = K \sqrt{u}$$

Швидкість осідання частинок становить  $u$ , де  $H$  – висота циліндра, в якому проходить осідання частинок (м);  $\tau$  – час осідання (с).

Для мікророзмірних агрегатів седиментаційну стійкість оцінювали ваговим методом із побудовою седиментаційної кривої – залежності маси осадженої дисперсної фази від часу осідання  $\tau$  [226].

#### 2.5.8. Інфрачервона спектроскопія з Фур'є перетворенням

Дослідження зразків методом ІЧ-спектроскопії проводили з використанням приладу «Termo Nicolet Nexus FTIR» в інтервалі хвильових

чисел від 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Враховуючи здатність оксигідроксидів феруму перетворюватися на оксиди під дією механічних сил, а також наявність адсорбованої води на частинках мінеральних фаз та в структурі метастійких фаз шаруватих подвійних гідроксидів, ІЧ-спектри зразків реєстрували відносно дзеркала без розтирання чи пресування. В такий спосіб було проведено аналіз зразків, модифікованих розчинами ВКК, зокрема, олеїною кислотою.

## РОЗДІЛ 3

## СКЛАД, СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СУМІШЕЙ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ РОТАЦІЙНО-КОРОЗІЙНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ В РОЗЧИНАХ ХЛОРИДІВ І СУЛЬФАТІВ КОБАЛЬТУ, КУПРУМУ, ЦИНКУ ТА НІКЕЛЮ

В РОЗДІЛІ 3 проведено вибір оптимальних умов напрацювання ультрадисперсних сумішей ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування у відкритій системі сталевому (Ст3) електроду з метою їх подальшого використання у якості дисперсної сировини, придатної для термічної обробки та отримання гомогенних мономінеральних фаз феришпінелей і оксидів феруму. Для попереднього розділення оксидно-гідроксидних сумішей нами запропоновано впровадження процесу магнітної сепарації, який ґрунтується на відмінності магнітних властивостей поліморфних модифікацій оксигідроксидів феруму (гетиту і лепідокрокіту) та простих оксидів феруму (магеміту і гематиту), а також магнетиту та фаз нестехіометричного складу із структурою феришпінелі. Наявність у дисперсійному середовищі, з яким контактує поверхня сталевому електроду під час проходження РКД, катіонів перехідних *3d*-металів призводить до їх входження у кристалічні решітки компонентів мінеральних сумішей. Результатом такого входження є утворення ряду сполук нестехіометричного складу, а саме оксидів і оксигідроксидів феруму, допованих катіонами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  або  $\text{Cu}^{2+}$ . Іншими нестехіометричними сполуками, які утворюються у системах, що досліджуються, є шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) змішаного складу, в структуру яких входять катіони феруму (III) та інших, перелічених вище, *3d*-металів із ступенем окиснення (2+). Слід зазначити, що утворення таких сполук запобігає формуванню мономінеральних фаз феришпінелей та оксидів феруму і, в цілому, унеможливорює гомогенізацію оксидно-гідроксидних сумішей за стандартних умов.

### 3.1. Розділення мінеральних фаз під дією зовнішніх магнітних сил в ході ротаційно-корозійного диспергування

При формуванні дисперсних ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування процес фазоутворення проходить на поверхні сталевго електроду (ПШ), в плівці його при поверхневого шару (ППШ) та в дисперсійному середовищі (ДС) [200]. Як показали попередні дослідження [227], гальваностатичне формування мінеральних фаз на поверхні заліза та сталей за стандартних умов, зазвичай, закінчується утворенням суміші поліморфних модифікацій оксигідроксидів та оксидів феруму. Водночас, для практичного використання продуктів ротаційно-корозійного диспергування, гостро постає питання гомогенізації частинок за фазовим і хімічним складом, розміром і морфологією. В попередніх дослідженнях розділення мінеральних сумішей, утворених у системах на основі заліза і сталей ( $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ ), проводили шляхом адаптації ряду традиційних методів сепарації диспергованої природної сировини, зокрема сепарації у висхідному потоці води, магнітної сепарації, флотації, хімічного вилуговування [228]. В той же час, задачу не було вирішено до кінця внаслідок наявності у складі дисперсних осадів гетерогенних агрегатів оксидів і оксигідроксидів феруму, які не руйнувалися в процесі розділення, та схожості фізико-хімічних властивостей складних оксидів (магнетиту і феритів важких металів) або оксигідроксидів феруму (лепідокрокиту  $\gamma\text{-FeOON}$ , гетиту  $\alpha\text{-FeOON}$ , акаганеїту, фероксигіту). Перелічені факти суттєво ускладнювали процес розділення мінеральних сумішей та не задовольняли вимогам щодо гомогенності осадів. Крім того, недоліком цих заходів було те, що суміші ферум-оксигеновмісних фаз попередньо висушували на поверхні електроду, а потім відокремлювали під дією механічного навантаження. Враховуючи обмежену стійкість ферум-оксигеновмісних сполук за умов навколишнього середовища та їх сприйнятливність до механічної та хімічної обробки, слід було

очікувати як можливі фазові перетворення оксигідроксидів-оксидів феруму, так і адсорбцію органічної речовини на поверхню мінеральних частинок при використанні флотаційних реагентів. Враховуючи викладене вище, ми визнали доцільним застосування зовнішнього магнітного поля під час самого процесу формування мінеральних фаз методом РКД. Одночасно, отримані результати дослідження дали змогу встановити вплив середнього магнітного поля як на перебіг процесу формування частинок ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, так і на склад і властивості отриманих у полі магнітних сил продуктів ротаційно-корозійного диспергування.

При проведенні експерименту в якості дисперсійного середовища було вибрано дистильовану воду та водні розчини хлоридів цинку і кобальту з концентрацією катіонів двовалентних металів  $100 \text{ мг/дм}^3$ . Процес формування частинок проводили за значення  $\text{pH} = 6,5$ . Частинки мінеральних фаз формували до переходу системи у стаціонарний стан (72 год). Додатково, для визначення стійкості отриманих дисперсних фаз за окисних умов, експеримент продовжували до 8 діб. Головними методами дослідження було вибрано рентгенофазовий аналіз та трансмісійну електронну мікроскопію. Як додатковий метод ми застосували рентгенфлуоресцентну спектроскопію, яка, разом із хіміко-аналітичними дослідженнями, дала змогу встановити масове співвідношення (мас.%) металів (Fe : Co та Fe : Zn) у складі феришпінелей.

3.1.1. Вплив магнітних сил на фазовий склад ферум-оксигеновмісних сполук, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування

На рис. 3.1 представлені дифрактограми зразків ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, отриманих на поверхні сталевого електроду та в плівці його приповерхневого шару без дії магнітних сил (*серія 1*). Згідно отриманих даних, на поверхні сталі проходить утворення частинок феришпінелей: фериту

феруму (II) – магнетиту  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (рис. 3.1 а), фериту кобальту(II) (рис. 3.1 в) та фериту цинку(II) (рис. 3.1 г).

За даними рентгенфлуоресцентної спектроскопії хімічний склад феришпінелей (феритів цинку та кобальту) не відповідає стехіометричному (1:2), тому отримані структури слід відносити до ферум(II) – цинкової  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$  та ферум(II) – кобальтової  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$  феришпінелей, або магнетиту, допованому катіонами цинку та кобальту. Масовий розподіл Zn : Fe у зразку  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$  становить 2,9 : 97,1 мас.%, а Co : Fe у зразку  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , відповідно, 5,43 : 95,57 мас.%.

Розрахунок розміру первинних частинок (кристалітів) феришпінелей, згідно за даних РФА, проводили за рівнянням Дебая-Шеррера [216] по відбиттю від площини (311) магнетиту (JCPDS файл № 19-0629). Згідно проведених розрахунків, середній розмір кристалітів  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  складає  $\sim 20$  нм,  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4 \sim 16$  нм, а  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4 \sim 17$  нм. Наявність на дифрактограмах слабких рефлексів лепідокрокіту (020), (120), (051, 200) свідчить про початок окиснення феруму (II) у кристалічній решітці феришпінелей при їх контакті з киснем повітря після видалення зразків із системи.

В плівці приповерхневого шару (ППШ) визначено наявність двох фаз оксигідроксидів феруму: гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$  і лепідокрокіт  $\gamma\text{-FeOOH}$  та Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) або Green Rust першого типу (рис. 3.1 б) гідроксихлоридного або гідроксикарбонатного складу.

За даними електронно-мікроскопічних досліджень форма частинок (агрегатів) магнетиту – сферична, а лепідокрокіту – голкоподібна (рис. 3.2 а, рис. 3.2 б).



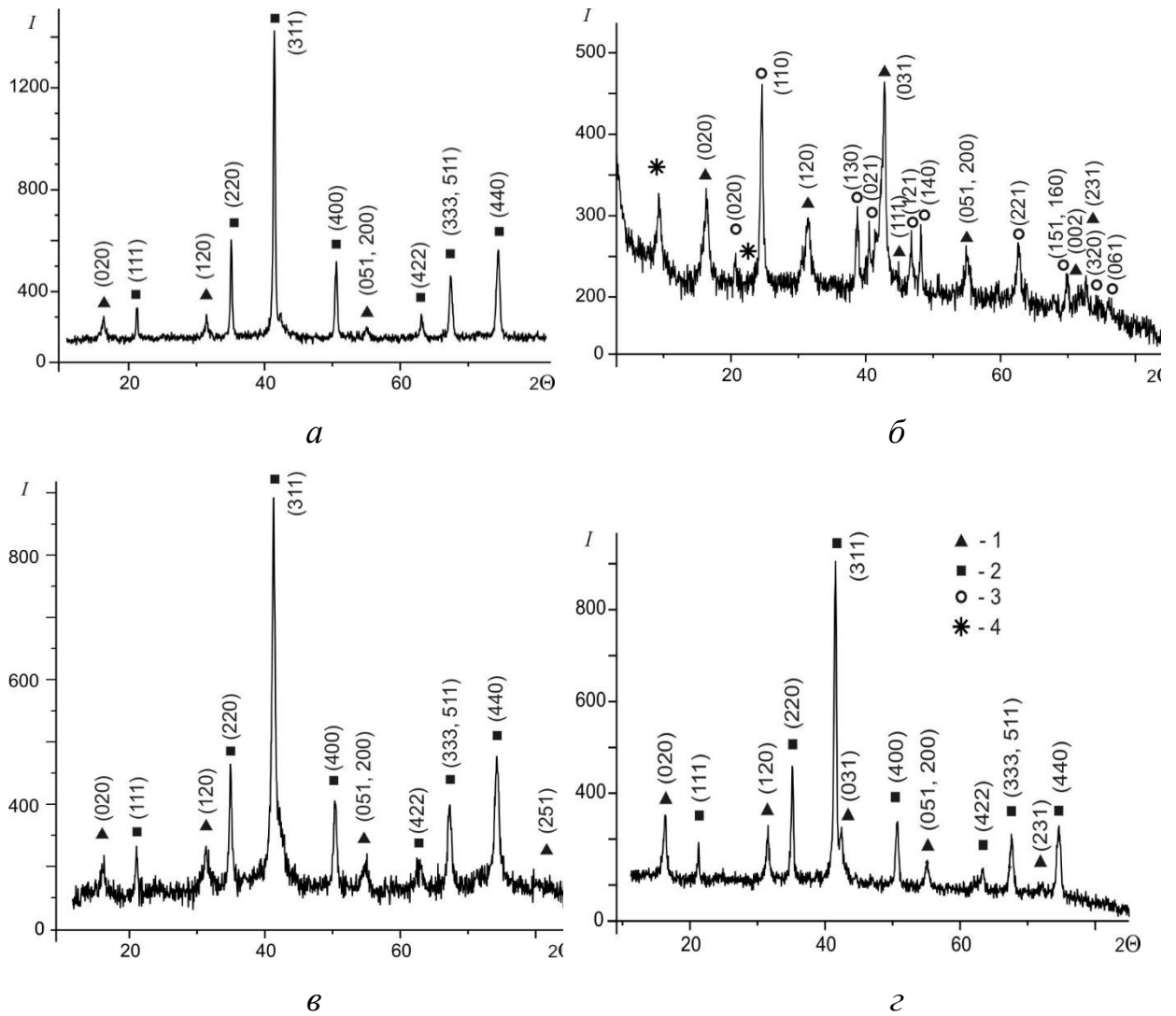


Рисунок 3.1 – Дифрактограми ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування без надання магнітного поля (*серія I*) при контакті поверхні сталі з: а – дистильованою водою (поверхневий шар); б – дистильованою водою (плівка приповерхневого шару); в – розчином хлориду кобальту (поверхневий шар); г – розчином хлориду цинку (поверхневий шар). Цифрами позначено: 1 – лепідокрокіт; 2 – феришпінель; 3 – гетит; 4 – Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди

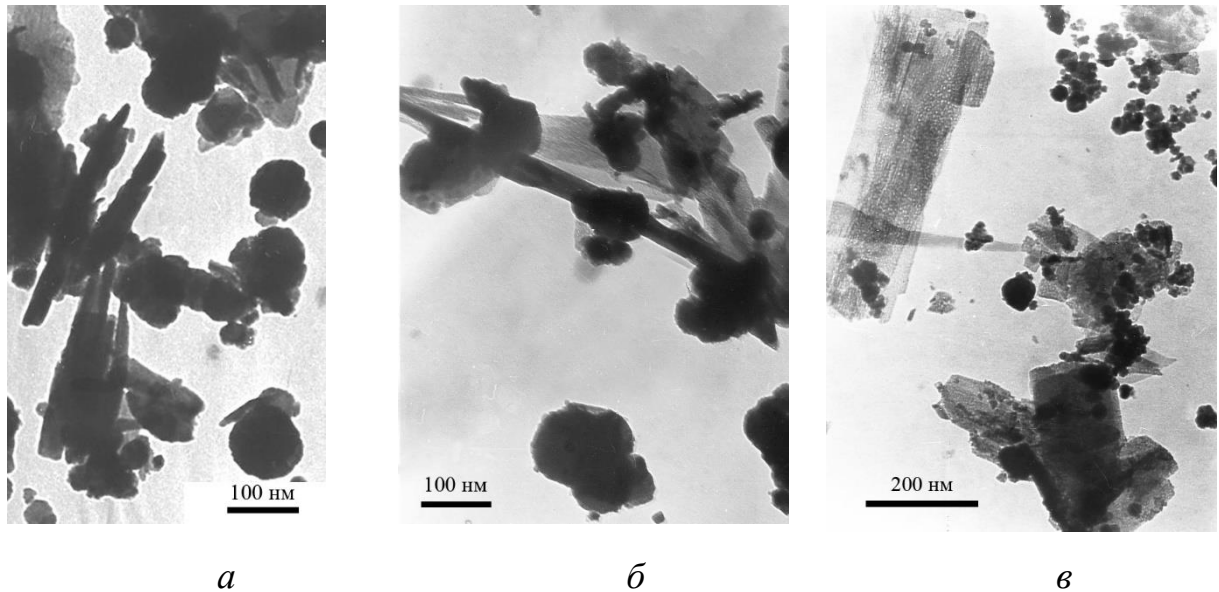


Рисунок 3.2 - Частинки та агрегати ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування без впливу магнітного поля: а, б – магнетит (сферичний) та лепідокрокіт (голчастий), в – феригідрит (сферичний) та Fe(II)-Fe(III) ШПГ (пластинчаті)

На рис. 3.2 в представлені агрегати феригідриту сферичної форми та платівки Fe(II) - Fe(III) ШПГ, які утворюються в плівці приповерхневого шару сталевго електроду.

При проведенні процесу формування частинок мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування у магнітному полі напруженістю 1,1 кЕ (*серія 2*) фазовий склад мінеральних осадів, отриманих на поверхні сталевго електроду, практично не відрізняється від складу поверхневих структур, які сформувалися без дії магнітних сил. На рис. 3.3 а-в показано дифрактограми зразків, які утворилися на поверхні сталі при її контакті з дистильованою водою (рис. 3.3 а) і розчинами хлориду кобальту (рис. 3.3 б) та хлориду цинку (рис. 3.3 в).

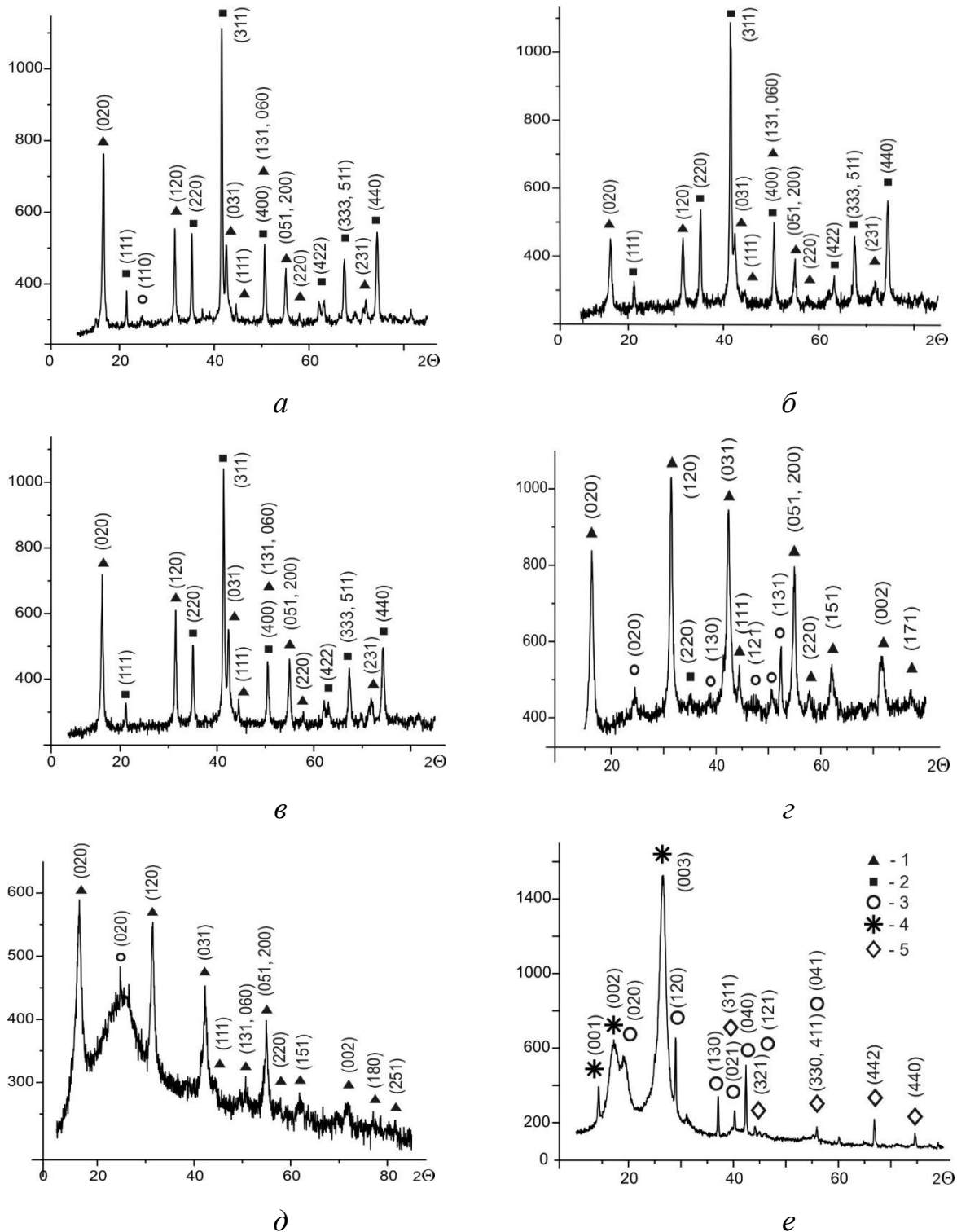


Рисунок 3.3 - Дифрактограми ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, отриманих методом РКД під дією магнітного поля (*серія 2*) при контакті поверхні сталі з: а – дистильованою водою (ПШ); б – розчином хлориду кобальту (ПШ); в – розчином хлориду цинку (ПШ); г – дистильованою водою (ППШ); д – розчином хлориду цинку (ППШ); е – дистильованою водою (осад в кюветі). Цифрами позначено: 1 – лепідокрокіт; 2 – феришпінель; 3 – гетит; 4 – Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди; 5 – феригідрит

На дифрактограмах ідентифікуються мінеральні фази феришпінелей і лепідокрокіту. Інтенсивність рефлексів останнього вища, порівняно із зразками, які були отримані без надання магнітного поля (*серія 1*). Масовий розподіл Zn : Fe у зразку  $(Zn_xFe_{(1-x)})Fe_2O_4$  становить 8,1 : 91,9 мас.%, а масовий розподіл Co : Fe у зразку  $(Co_xFe_{(1-x)})Fe_2O_4$  дорівнює 3,7 : 96,3 мас.%. Розрахунок розміру кристалітів феришпінелей, проведений за рівнянням Дебая-Шеррера, показав, що первинні частинки магнетиту мають середній розмір  $\sim 23$  нм, розмір кристалітів ферум (II) – цинкової феришпінелі  $\sim 18$  нм, а ферум (II) – кобальтової феришпінелі  $\sim 16,5$  нм. Тобто область когерентного розсіяння доменів феришпінелі практично не залежить від впливу зовнішніх магнітних сил.

Водночас, фазовий склад сполук, утворених у плівці приповерхневого шару під дією магнітного поля, суттєво відрізняється від складу сполук ППШ у *серії 1*. Він представлений частинками та агрегатами добре окристалізованого лепідокрокіту із незначною домішкою гетиту; розмір частинок останнього  $\sim 8$  нм (рис. 3.3 г). При контакті сталі з цинковмісним дисперсійним середовищем в ППШ теж утворюється лепідокрокіт з домішкою гетиту, розмір якого не перебільшує 2 нм (рис. 3.3 д). Розмір первинних частинок лепідокрокіту залежить від умов їх утворення та варіює у діапазоні від 9 до 21 нм.

При формуванні ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування під впливом магнітних сил у дисперсійному середовищі утворюється пухкий осад, який коагулює та осаджується на дні кювети. Згідно даних РФА, він представлений сумішшю окиснених шаруватих подвійних гідроксидів феруму (II) і феруму (III), феригідриту та гетиту (рис. 3.3 е). Показово, що при проведенні ротаційно-корозійного диспергування без надання магнітного поля утворення осаду не спостерігалось. Водночас, як було показано в попередніх дослідженнях [207], в ході проведення РКД без впливу магнітного поля в дисперсійному

середовищі накопичуються нанорозмірні частинки ферум-оксигенвмісних сполук, що утворюють іонно-стабілізовані слабо-концентровані золю. Під дією магнітного поля в складі золю залишаються лише нанорозмірні частинки, магнітні властивості яких незначні, наприклад, феригідрит.

На рис. 3.4 показано ТЕМ-зображення частинок та агрегатів ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування під впливом середнього магнітного поля. На рис. 3.4 а представлені частинки та агрегати магнетиту, які сформувалися на поверхні сталевго електроду. На рис. 3.4 б наведено зображення частинок золю: сферичні частинки феригідриту та платівки Fe(II)-Fe(III) ШПГ. Зображення суміші слабо окристалізованих ферум-оксигенвмісних сполук, осаджених на дні кювети, дано на рис. 3.4 в.

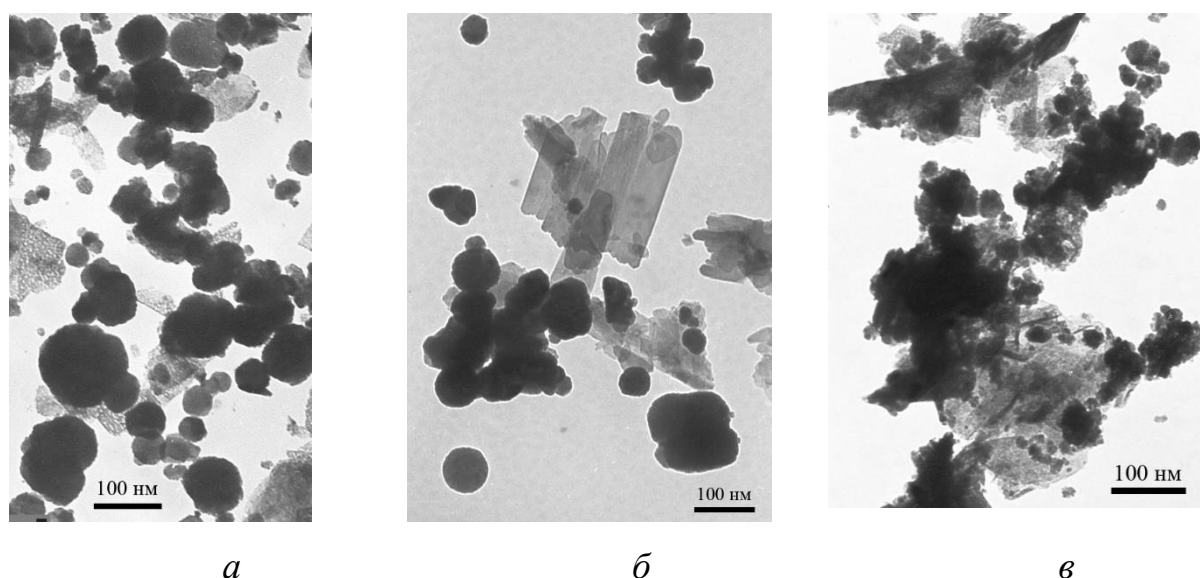


Рисунок 3.4 - Частинки та агрегати ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування під впливом середнього магнітного поля: а – магнетит (сферичний), б – феригідрит (сферичний) та Fe(II)-Fe(III) ШПГ (платівки), в – слабо окристалізовані ферум-оксигенвмісні сполуки, осаджені в кюветі

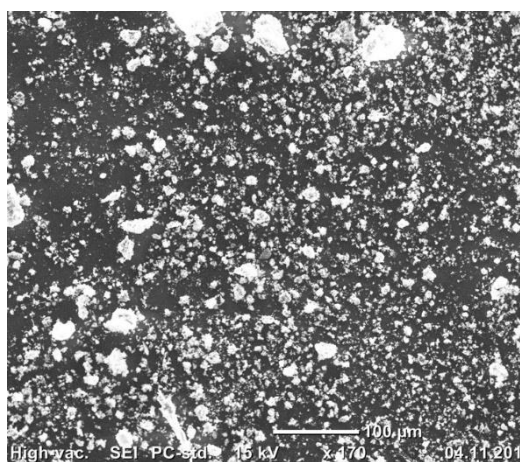
Таким чином, узагальнюючи дані експериментального дослідження, приходимо до висновку, що під впливом середнього магнітного поля в процесі ротаційно-корозійного диспергування відбувається самовільна сепарація мінеральних частинок за фазовим складом та магнітними властивостями, що є дуже важливим для практичного використання отриманого дисперсного матеріалу.

Зокрема, на поверхні сталі утворюється шар дисперсних феришпінелей (феримагнітна фаза), який легко видаляється з неї після висушування електроду в атмосфері аргону або азоту. Плівка приповерхневого шару складається із парамагнітної фази добре окристалізованого лепідокрокіту, а в осад переходять немагнітні або слабوماгнітні фази феригідриту, гетиту та Fe(II)-Fe(III) ШПГ. На нашу думку, причина такої диференціації ферум-оксигенвмісних сполук в ході ротаційно-корозійного диспергування криється у зв'язку колоїдно-хімічного механізму формування частинок і з локалізацією процесу фазоутворення та у відмінностях магнітних властивостей окремих модифікацій ферумовмісних оксидно-гідроксидних мінеральних фаз.

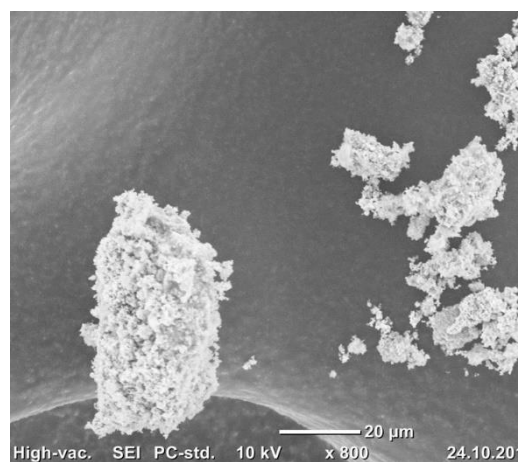
3.1.2. Вплив зовнішніх магнітних сил на перетворення та агрегацію частинок ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз при їх формуванні РКД-методом

При реалізації колоїдно-хімічного механізму формування мінеральних фаз на поверхні сталі утворюються своєрідні міцели, до складу яких входять аквагідроксоформи Fe(II) та Fe(III), гідроксил, кисень, оксигенвмісні сполуки карбону або аніони розчину ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), які спочатку самовільно структуруються у ферумоксигенвмісні гідроксидні шари, які далі координуються аніонами та перетворюються на Fe(II)-Fe(III) ШПГ [207]. Подальший розвиток поверхневих структур пов'язаний із утворенням частинок феришпінелей, зокрема магнетиту. В той час як формування

частинок кубічної форми відбувається внаслідок прямого росту кристалів за нестиснених умов при надлишку аніонів гідроксилу, що спостерігається при утворенні золів [223], частинки магнетиту, утворені на поверхні сталі, зазвичай мають сферичну форму й характеризуються коагуляційним типом структури. Коагуляція зародків магнетиту (феришпінелі) є результатом сумарної дії магнітних сил і сил Ван-дер-Ваальса та відбувається в умовах слабого відштовхування частинок. Згідно однієї з теорій, колоїдно-хімічний механізм їх утворення – *контактно-рекристалізаційний* [229], суть його полягає в акумуляції первинних частинок, зокрема, магнетиту на поверхні частинок Fe(II)-Fe(III) ШПГ, де вони формують своєрідні агрегати та рекристалізуються. Великі частинки магнетиту потрапляють у гель фази-прекурсора Fe(II)-Fe(III) ШПГ і збільшуються із залученням до своєї структури первинних частинок магнетиту, які їх оточують. При цьому росту маленьких частинок перешкоджають великі частинки, що стає причиною утворення нових кластерів магнетиту сферичної форми. При наданні магнітного поля збільшується вплив магнітної взаємодії між частинками на поверхні сталі, внаслідок чого посилюється їх агрегація (рис. 3.5).



*a*



*б*

Рисунок 3.5 - СЕМ-зображення магнетиту, утвореного методом ротаційно-корозійного диспергування при наданні середнього магнітного поля: а – агрегати магнетиту на поверхні сталі, б – збільшене зображення агрегатів магнетиту

Але, при видаленні електроду із системи та його висушуванні крихкі контакти між гомогенними частинками феришпінелі легко руйнуються під дією незначного механічного навантаження і магнетит може переходити у дисперсний стан.

Формування оксигідроксидів феруму в плівці приповерхневого шару пов'язане із виникненням градієнту концентрацій між зоною реакції (плівка води, яка прилягає до поверхні електроду та залишається на ній при контакті електроду з повітрям в ході обертання) та об'ємом розчину [197]. За таких умов первинними сполуками є міцели гідроксиду феруму(III), які перетворюються на мета стійку, по відношенню до гетиту, фазу феригідриту та Fe(II)-Fe(III) ШПГ. Імовірним механізмом формування мікророзмірних добре окристалізованих частинок гетиту  $\alpha$ -FeOOH і лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH є процес розчинення-переосадження [230], або реконструктивного перетворення [231]. Перетворення Fe(II)-Fe(III) ШПГ у водних розчинах за таким механізмом відбувається у дві стадії – окиснення Fe(II) в структурі ШПГ (Green Rust) із частковим розчиненням (руйнуванням) його нанорозмірних частинок та вторинного осаження добре впорядкованих мікророзмірних частинок оксигідроксидів Fe(III), зокрема лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH [232]. Подібний процес було вивчено за умов окиснення частинок Green Rust розчиненим киснем у водному дисперсійному середовищі, що призвело до формування окристалізованих частинок гетиту  $\alpha$ -FeOOH [233].

Під дією середнього магнітного поля процес фазоутворення в плівці приповерхневого шару змінюється, що веде до переосадження єдиної парамагнітної фази – лепідокрокіту. Немагнітна складова продуктів розчинення швидко коагулює та осаджується на дно кювети, при цьому процес переосадження в розчині окристалізованої фази гетиту значно уповільнюється.



3.2. Вплив катіонів дисперсійного середовища на склад мінеральних сумішей, отриманих безпосередньо на активованій поверхні сталі та шарах гідроксикарбонатного Green Rust і лепідокрокіту

Серед розмаїття ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, які можуть бути цілеспрямовано отримані на поверхні сталі за умов змінного контакту її поверхні з повітрям і водним дисперсійним середовищем за стандартних умов, вірогідно, найважливіше місце посідають фази нестехіометричних феришпінелей. Простота отримання частинок нанорозмірних феритів методом ротаційно-корозійного диспергування, сталість їх хімічного та фазового складу, однорідність, а також наявність суперпарамагнітних властивостей, робить їх перспективною сировиною для створення функціональних матеріалів технічного та медико-біологічного призначення.

При розгляді вірогідних колоїдно-хімічних механізмів формування частинок феришпінелей за умов РКД в системах на основі заліза та сталей було зроблено припущення про можливість їх утворення як твердофазним шляхом при фазовому перетворенні Fe(II)-Fe(III) ШПГ або лепідокрокіту, так і в дисперсійному середовищі при взаємодії міцелярних утворень феруму та інших катіонів перехідних  $3d$ -металів, наявних в зоні реакції (РОЗДІЛ 1) [207]. При цьому, оптимальними умовами формування частинок нестехіометричних феришпінелей визначено такі: тривалість процесу формування фази від 24 до 48 год; температура в діапазоні 25-50 °С, концентрація катіонів металу в розчині неорганічної солі 100 – 200 мг/дм<sup>3</sup>; значення рН середовища 4,5-6,5.

Враховуючи наявність кількох механізмів утворення ферум-оксигеновмісних фаз, ми визначили доцільним експериментальним шляхом дослідити процес фазоутворення для встановлення єдиного колоїдно-хімічного механізму формування феришпінелей в ході РКД, а також встановити умови, в яких проходить напрацювання найбільшої кількості (маси) сумішей ферум-оксигеновмісних сполук, придатних для подальшої

обробки з метою отримання мономінеральних фаз оксидів феруму та феришпінелей.

3.2.1. Формування гідроксикарбонатного GreenRust і лепідокрокіту на поверхні сталі, як основи для отримання мінеральних сумішей

Дослідження кінетичних закономірностей формування мінеральних фаз на поверхні заліза та сталей за умов проведення ротаційно-корозійного диспергування довели, що за стандартних умов утворення Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів проходить протягом першої години контакту поверхні електроду з водним дисперсійним середовищем [234-235]. Рефлекси фази лепідокрокіту чітко відбивається на дифрактограмах зразків, формування яких тривало 2-5 год [236]. Отже, для отримання цих фаз, як мінеральної основи для подальшого формування частинок феришпінелей, експеримент було сплановано таким чином, що активовану поверхню електроду приводили в контакт із дистильованою водою протягом 1, 3 та 5 год за температури 20 °C. На рис. 6 наведено СЕМ зображення поверхні сталевого електроду з утвореними на ній структурами гідроксикарбонатного Green Rust (рис. 3.6 а) та лепідокрокіту (рис. 3.6 б).

Для порівняння мінеральні суміші отримували, безпосередньо, на активованій поверхні сталі за  $T = 20$  °C та на поверхні сталі після її попереднього годинного контакту із дистильованою водою при  $T = 50$  °C. Дисперсійним середовищем було вибрано неорганічні солі феруму, кобальту, купруму, цинку та нікелю різного аніонного складу (хлориди та сульфати). У всіх випадках концентрація катіонів металу в розчині становила 100 мг/дм<sup>3</sup>, а значення рН дорівнювало 6,5-7,0. Тривалість процесу формування мінеральних сумішей становила 72 год.

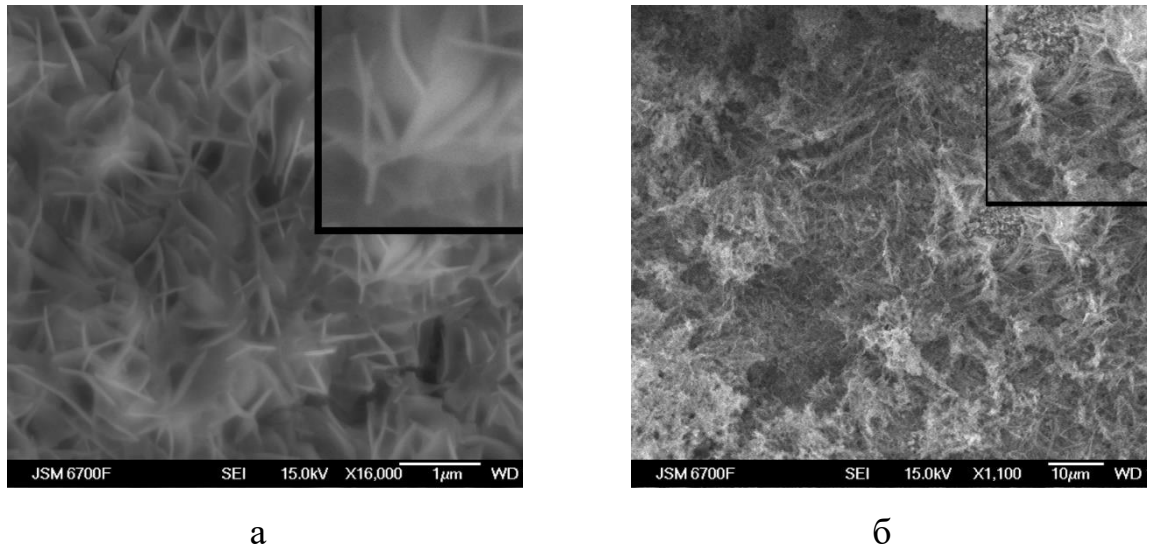


Рисунок 3.6 - Мінеральні фази, утворені на поверхні сталі при її контакті з дистильованою водою за  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ : а – Green Rust, б – лепідокрокіт

### 3.2.2. Характеристика мінеральних сумішей ферум-оксигеновмісних сполук, утворених в системах $\text{СтЗ}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoSO}_4$ та $\text{СтЗ}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$

На рис. 3.7 наведено дифрактограми мінеральних сумішей, отриманих в системі  $\text{СтЗ}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoSO}_4$  на поверхні сталевого електроду (ПШ) та в плівці його приповерхневого шару (ППШ). Згідно даних рентгенофазового аналізу, у всіх випадках, коли сталевий електрод попередньо контактував з дистильованою водою впродовж 1, 3 та 5 год, а потім дисперсійне середовище було замінено на розчин сульфату кобальту, фазовий склад мінеральних сумішей у ПШ через 72 год містить в собі фазу шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), до складу яких входять катіони феруму і кобальту, а також гідроксил і сульфат-аніони; лепідокрокіт із домішкою гетиту і феришпінель або магнетит (рис. 3.7 а-в). При цьому, фази лепідокрокіту та гетиту переважають у плівці приповерхневого шару (рис. 3.7 г), в той час як ШПГ змішаного складу та феришпінель найбільше розвинені на поверхні електроду.

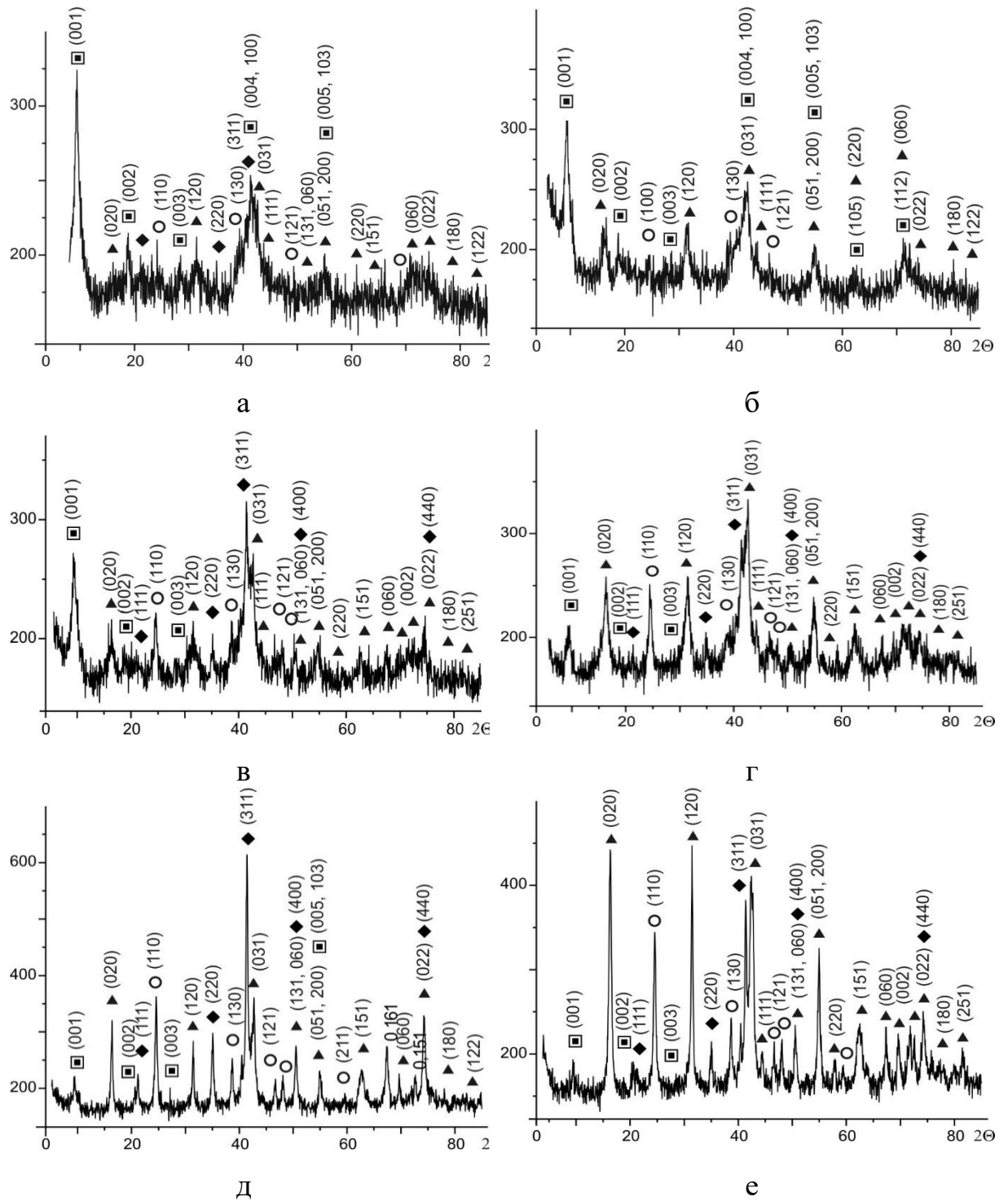
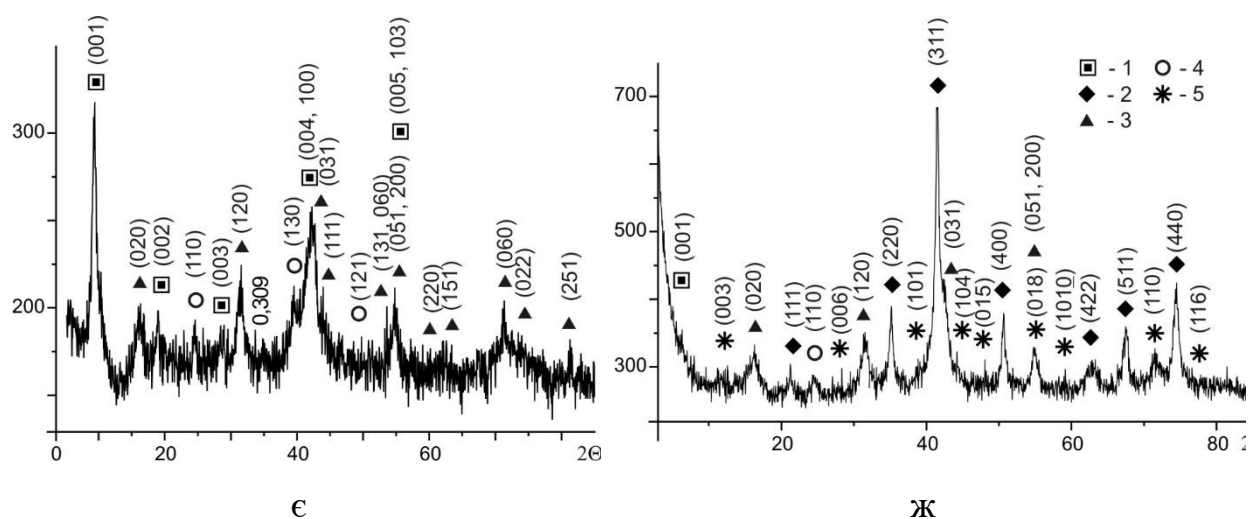


Рисунок 3.7 - Дифрактограми мінеральних сумішей, отриманих при проведенні ротатійно-корозійного диспергування за умов попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою протягом певного часу та подальшого контакту з розчином  $\text{CoSO}_4$  ( $C_{\text{Co(II)}} = 100 \text{ мг/дм}^3$ ): а – 1 год (ПШ); б – 3 год (ПШ); в – 5 год (ПШ); г – 5 год (ППШ); д – 1 год  $T = 50^\circ\text{C}$  (ПШ); е – 1 год,  $T = 50^\circ$  (ППШ)



є – 0 год (ПШ + ППШ). Дифрактограма мінеральної суміші, отриманої при перетворенні шару гідроксикарбонатного GreenRust в присутності розчину  $\text{CoCl}_2$  наведена на рис ж. Цифрами позначені фази: 1 – змішаних  $\text{Co(II)-Fe(III)-SO}_4^2$  ШПГ (GRII); 2 – феришпінелі  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 3 – лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 4 – гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 4 – змішаних  $\text{Co(II)-Fe(III)-CO}_3^2$  ШПГ (GRI)

Рисунок 3.7, аркуш 2

Підвищення температури формування фаз до  $50\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до зростання ступеня окристалізованості мінеральних фаз як на поверхні електроду, так і в ППШ. При цьому головною фазою, розвиненою на поверхні електроду, стає феришпінель, а фази оксигідроксидів феруму та змішаних ШПГ набувають підлеглого значення (рис. 3.7 д). Лепідокрокіт та гетит асоціюються із плівкою приповерхневого шару, в якому вміст феришпінелі і  $\text{Co(II)-Fe(III)}$  ШПГ змішаного складу менший, порівняно з їх вмістом у ПШ (рис. 3.7 є). Водночас, контакт активованої поверхні сталі з розчином сульфату кобальту, без її попереднього контакту з дистильованою водою, призводить до утворення лише фаз ШПГ змішаного складу, лепідокрокіту та гетиту. Утворення фази феришпінелі або магнетиту за таких умов не відбувається (рис. 3.7 ж). Для порівняння, при формуванні структур на поверхні шару гідроксикарбонатного Green Rust в системі  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$  мінеральні суміші містять в собі змішані ШПГ, лепідокрокіт і феришпінель (рис. 3.7 з).

На нашу думку, відмінності у фазовому складі мінеральних сумішей тісно пов'язана із аніонною складовою розчинів, яка координує гідроксидні тетраедри в структурі шаруватих подвійних гідроксидів. Як відомо з літературних першоджерел [237-238], стійкість ШПГ, які містять у своїй структурі сульфат-аніони вища, порівняно із ШПГ, в структуру яких входять хлорид-аніони або карбонати, тобто, структура гідроксисульфатного Green Rust II стійкіша до розчинення та окиснення, порівняно із структурою гідроксихлоридного або гідроксикарбонатного Green Rust I. При цьому аніони  $\text{CO}_3^{2-}$  та  $\text{Cl}^-$  можуть сумісно існувати в структурі ШПГ [239]. Тобто, нами зроблено припущення про те, що в досліджуваних системах ШПГ змішаного складу, які утворилися в розчинах хлориду кобальту і співвідносяться із структурою Green Rust I, можуть або розчинятися та переосаджуватися з формуванням нової фази феришпінелі, або окиснюватися з утворенням лепідокрокіту. Водночас, змішані ШПГ, утворені в розчинах сульфату кобальту (Green Rust II), внаслідок заміщення катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  в структурі гідроксидних шарів на катіони  $\text{Co}^{2+}$ , набувають стійкості проти окиснення і подальших фазових перетворень [240].

Параметри кристалічної решітки мінеральних фаз оксигідроксидів феруму та феришпінелі, утворених у системах сульфатів  $\text{Co(II)}$  та  $\text{Fe(II)}$ , які входять до складу сумішей, а також розмір їх первинних частинок (кристалітів), розрахованих за даними РФА, зведено в Таблицю 3.1. Розмір кристалітів лепідокрокіту, отриманого в ППШ, дорівнює 7 – 9 нм, а гетиту 12 – 14 нм. Первинні частинки феришпінелі поверхневого шару мають розмір 16 – 18 нм.

Таблиця 3.1. Параметри кристалічних решіток, їх об'єм та розміри первинних частинок (кристалітів), розраховані для складових мінеральних сумішей, отриманих при проведенні ротаційно-корозійного диспергування в розчинах сульфатів феруму та кобальту після попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою

Дисперсійне середовище	Тривалість контакту сталі з дистильованою водою, год	Т, °С	Локалізація мінеральних фаз	α-FeOOH					γ-FeOOH					Феришпінель		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	V	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	V	<i>d</i>	<i>a</i>	V	<i>d</i>
FeSO <sub>4</sub>	0	20	I*+II**	0,4642	0,9952	0,3019	0,1395	17,0	0,3876	1,2580	0,3084	0,1504	14,0	0,8481	0,6101	21,2
	3	20	I+II	0,4637	0,9962	0,3092	0,1428	15,9	0,3876	1,2606	0,3053	0,1492	14,5	0,8418	0,5966	27,8
	5	20	I	0,4637	0,9955	0,3092	0,1427	11,4	0,3875	1,2593	0,3045	0,1486	9,6	0,8386	0,5897	24,1
	5	20	II	0,4641	0,9961	0,3020	0,1396	15,5	0,3881	1,2604	0,3048	0,1491	13,9	0,8383	0,5892	20,1
	1	50	I	0,4640	0,9959	0,3026	0,1398	18,9	0,3875	1,2618	0,3059	0,1496	18,6	0,8407	0,5943	22,3
	1	50	II	0,4599	0,9954	0,3028	0,1386	21,0	0,3870	1,2581	0,3054	0,1487	20,3	0,8398	0,5924	20,4
CoSO <sub>4</sub>	0	20	I+II	0,4586	1,0460	0,3073	0,1474	16,7	0,3860	1,2580	0,3076	0,1493	6,8	0,8399	0,5925	7,0
	1	20	I	- ***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8382	0,5888	8,8
	3	20	II	0,4611	1,0178	0,2998	0,1407	22,5	0,3865	1,2400	0,3061	0,1467	17,6	0,8293	0,5703	16,2
	5	20	I	0,4677	0,9914	0,3024	0,1402	12,6	0,3872	1,2620	0,3033	0,1482	7,4	0,8292	0,5701	30,4
	5	20	II	0,4637	0,9907	0,3079	0,1415	13,9	0,3862	1,2560	0,3040	0,1475	19,2	0,8382	0,5888	17,5
	1	50	I	0,4646	0,9953	0,3017	0,1395	13,4	0,3872	1,2620	0,3051	0,1491	9,4	0,8398	0,5923	16,7
	1	50	II	0,4646	0,9953	0,2984	0,1380	15,2	0,3879	1,2560	0,3040	0,1481	15,9	0,8382	0,5888	18,5

\* - Плівка приповерхневого шару (ППШ)

\*\* - Поверхневий шар (ПШ)

\*\*\* - Фаза відсутня у складі суміші

Усереднені розміри кристалічної решітки змішаних Co(II)-Fe(III) ШПГ складають:  $a = 0,3162$  нм,  $c = 1.0964$  нм.

Масове співвідношення Fe та Co, згідно результатів рентгенфлуоресцентної спектроскопії (Таблиця 3.2), залежить від локалізації мінеральних фаз (в поверхневому шарі (ПШ) або у плівці приповерхневого шару (ППШ)). Отримані данні свідчать про те, що найбільші відмінності у співвідношенні Fe : Co в ПШ та ППШ простежуються у зразках, які сформувалися через 3 год контакту сталі з дистильованою водою за  $T = 20$  °C та через 1 год контакту за  $T = 50$  °C.

Таблиця 3.2. Співвідношення феруму і кобальту (%.мас.) в мінеральних сумішах, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування

Час контакту поверхні сталі з дистильованою водою	T, °C	Локалізація мінеральних фаз	Співвідношення металів у мінеральних сумішах, мас. %	
			Fe	Co
0	20	ПШ + ППШ	84,6	15,4
1		ППШ	85,3	14,7,
1		ПШ	85,2	14,8
3		ППШ	91,2	8,8
3		ПШ	84,7	15,3
5		ППШ	86,6	13,4
5		ПШ	86,3	13,7
1		50	ПШ	92,8
1	ППШ		89,3	10,7

В той час, як у сумішах ППШ, залежно від температури та тривалості попереднього контакту поверхні сталі з розчином, вміст кобальту складає



лише 8,8 або 7,2 мас.%, відповідно, за аналогічних умов у зразках ПШ він збільшується до 15,3 та 10,8 мас.%. Водночас, після 1 та 5 год попереднього контакту сталі з водою відмінність у масовому співвідношенні металів у складі мінеральних сумішах ПШ та ППШ практично відсутня.

Для порівняння було досліджено систему, в якій дисперсійним середовищем вибрано розчини сульфату феруму(II). На рис. 3.8 а-в наведено дифрактограми мінеральних сумішей, отримані в системі  $St3-H_2O-O_2-FeSO_4$  за  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  після 1, 3 та 5 год контакту поверхні сталі з дистильованою водою, а потім – з розчинами сульфату феруму(II). За таких умов у складі сумішей, утворених на поверхні Ст3, наявні фази добре окристалізованого магнетиту і оксигідроксидів феруму – гетиту і лепідокрокіту.

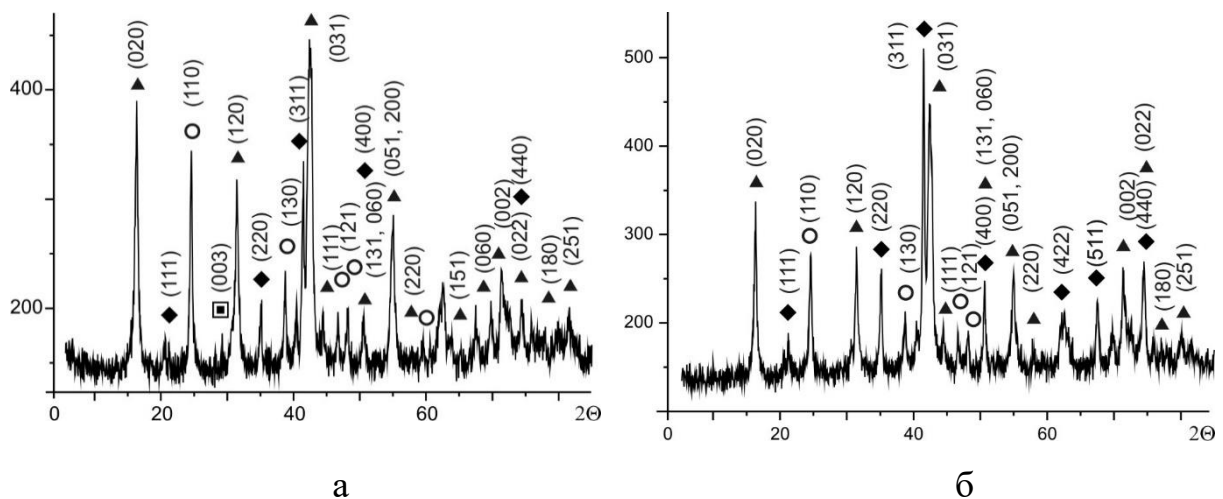
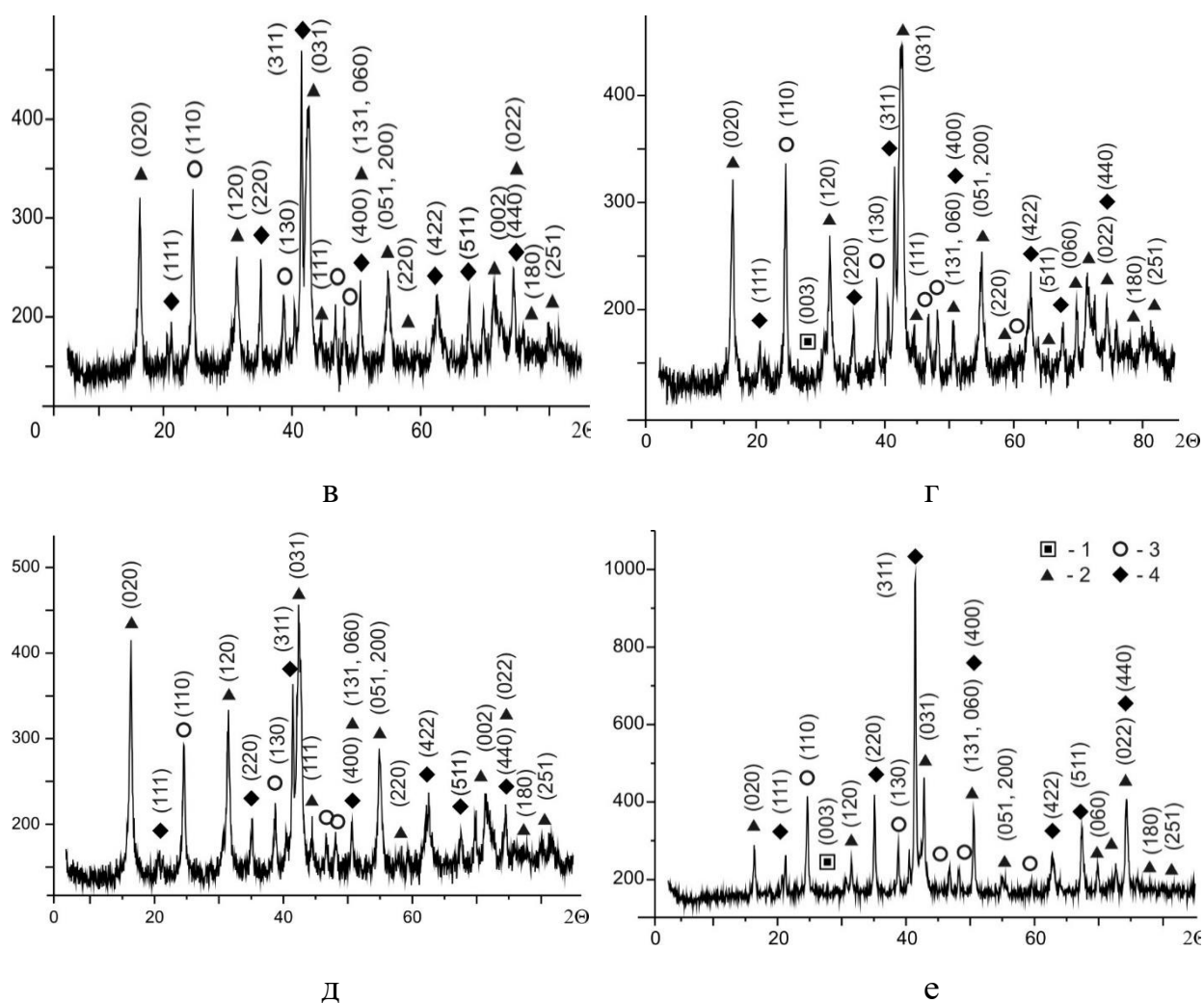


Рисунок 3.8 - Дифрактограми сумішей мінеральних фаз, отриманих при проведенні ротаційно-корозійного диспергування за умов попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою протягом певного часу та подальшого її контакту з розчином  $FeSO_4$  ( $C_{Fe(II)} = 100\text{ мг/дм}^3$ ) Цифрами позначено фази: 1 – GreenRust (GR II); 2 – лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 3 – гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 4 – магнетиту  $FeFe_2O_4$ : а – 1 год (ПШ); б – 3 год (ПШ)



в – 5 год (ПШ); г– 5 год (ППШ); д – 0 год (ПШ+ППШ); е – 1 год  $T = 50^\circ$

Рисунок 3.8, аркуш 2

Оксигідроксиди феруму переважають у плівці приповерхневого шару (рис. 3.8 г).

Для визначення залежності розподілу мінеральних фаз у сумішах від катіонної складової дисперсійного середовища, нами було проведено сумісний напівкількісний розрахунок вмісту оксигідроксидів феруму і феришпінелей в обох системах  $Sm3-H_2O-O_2-FeSO_4$  і  $Sm3-H_2O-O_2-CoSO_4$  (Таблиця 3.3).

Таблиця 3.3. Напівкількісний розподіл складових мінеральних сумішей, отриманих при проведенні ротаційно-корозійного диспергування в розчинах сульфатів феруму та кобальту після попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою

Дисперсійне середовище	Тривалість контакту сталі з дистильованою водою, год	T, °C	Шар мінеральних фаз	$\alpha$ -FeO ОН	$\gamma$ -FeOOH	ШПГ	Феришпінель
FeSO <sub>4</sub>	0	20	I*+II**	0,31	0,62	- ***	0,45
	3	20	I+II	0,50	0,40	-	0,28
	5	20	I	0,77	0,64	-	0,21
	5	20	II	0,69	0,40	-	0,33
	1	50	I	0,73	0,43	-	<b>1,00</b>
	1	50	II	0,72	0,14	-	0,84
CoSO <sub>4</sub>	0	20	I+II	0,11	0,17	0,60	0,25
	1	20	I	-	-	<b>1,00</b>	0,18
	3	20	II	0,11	0,18	0,89	0,14
	5	20	I	0,28	0,32	0,12	0,19
	5	20	II	0,19	0,12	0,23	0,22
	1	50	I	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	0,07	0,50
	1	50	II	0,85	0,38	0,11	0,46

\* - Плівка приповерхневого шару (ППШ)

\*\* - Поверхневий шар (ПШ)

\*\*\* - Фаза відсутня у складі суміші

Отриманий результат вказує на те, що найсприятливіші умови для формування частинок магнетиту складаються при  $T = 50$  °C після годинного контакту поверхні сталі з дистильованою водою. Показово, що наявність у розчині катіонів кобальту вдвічі знижує інтенсивність відбиття від площини (311), або, інакше кажучи, зменшує кількість феришпінелі у складі суміші.

При цьому відносні одиниці як гетиту, так і лепідокрокіту припадають на суміші, теж отримані при  $T = 50^{\circ}\text{C}$  за аналогічних умов, але в кобальтовмісному середовищі. Інтенсивність рефлексів гетиту, утвореного у розчині сульфату феруму, зменшується до  $\sim 0,7$ , а лепідокрокіту – до  $\sim 0,4$  в ППШ і до  $\sim 0,14$  на поверхні електроду. Відносну одиницю змішаних ШПГ було визначено для суміші, утвореної при  $T = 20^{\circ}\text{C}$  після 1 год контакту сталі з дистильованою водою.

3.2.3. Характеристика мінеральних сумішей ферум-оксигенвмісних сполук, утворених в системах  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CuSO}_4$ ,  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-NiCl}_2$ ,  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-ZnSO}_4$ ,  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-ZnCl}_2$

Згідно даних рентгенофазового аналізу, при проведенні ротаційно-корозійного диспергування в системі  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CuSO}_4$ , на поверхні сталі зареєстровано формування чотирьох мінеральних фаз: лепідокрокіту, гетиту, феришпінелі та змішаних шаруватих подвійних гідроксидів  $\text{Cu(II)-Fe(III)}$  ШПГ (рис. 3.9 а-в). За таких умов проведення процесу фаза феришпінелі у приповерхневому шарі відсутня (рис. 3.9 г). Водночас, у випадку попереднього контакту сталевго електроду з дистильованою водою на протязі 1 та 3 год та подальшої заміни дисперсійного середовища на розчин  $\text{CuSO}_4$ , у складі сумішей простежується зменшення кількості гетитової складової, а частинки феришпінелі ідентифікуються не тільки на поверхні, а також у ППШ. В даній системі головними мінеральними фазами, розвиненими в поверхневому шарі електроду, є феришпінель і лепідокрокіт. При збільшенні тривалості попереднього контакту сталі з водою до 5 год на її поверхні знов з'являються фази гетиту та лепідокрокіту.

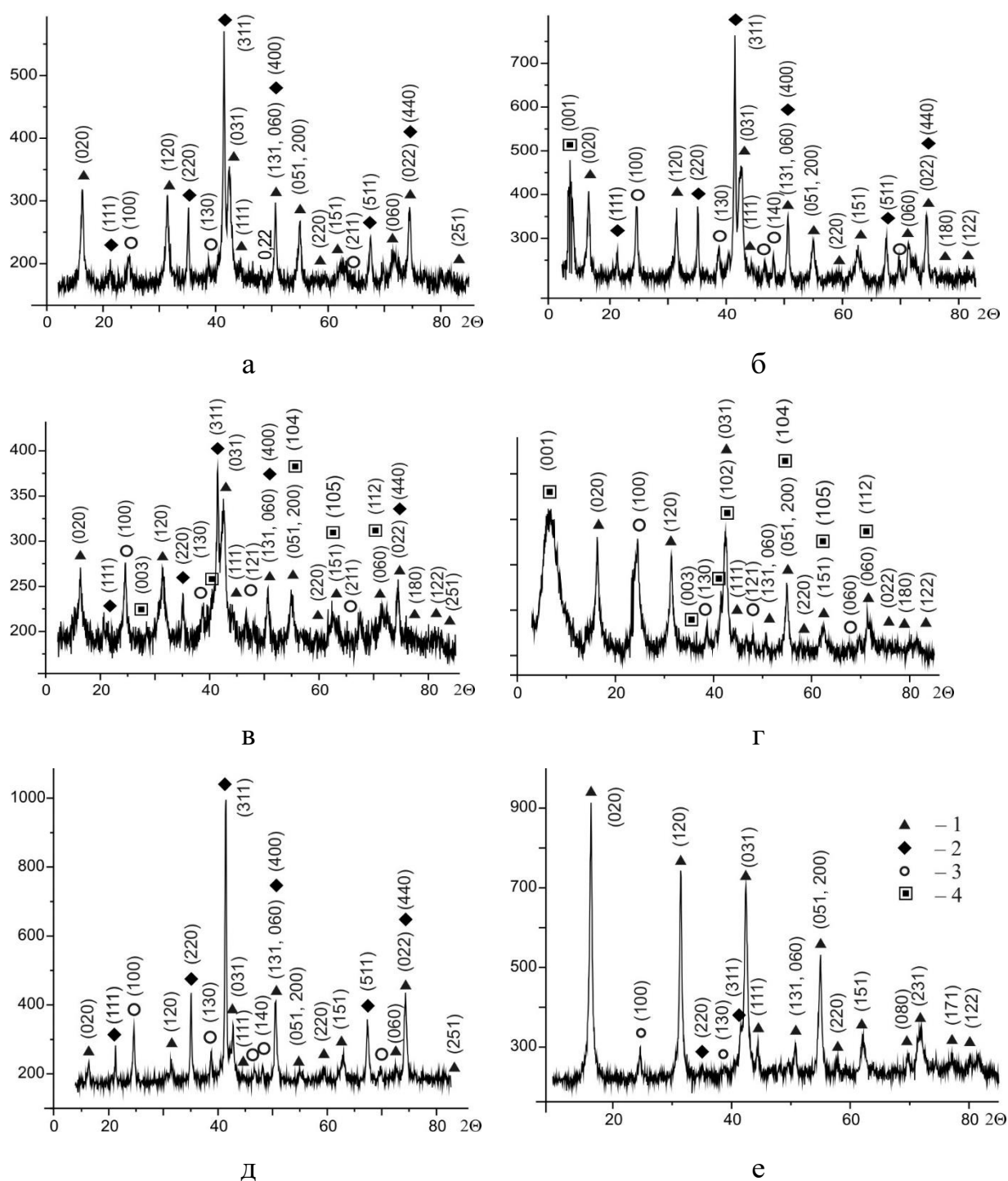


Рисунок 3.9 - Дифрактограми мінеральних сумішей, отриманих РКД-методом за стандартних умов після попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою протягом: а – 1 год (ПШ); б – 5 год (ПШ); в – 0 год (ПШ); г – 0 год (ППШ); д – 1 год при  $T = 50^\circ$  (ПШ), та подальшого перенесення електроду в розчин  $\text{CuSO}_4$  ( $C_{\text{Cu(II)}} = 100 \text{ мг/дм}^3$ ); е – мінеральні фази, утворені при перенесенні електроду із сформованим на його поверхні шаром Green Rust в розчин  $\text{CuSO}_4$ . Цифрами позначено фази: 1 – лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH 2 – феришпінелі  $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 3 – гетиту  $\alpha$ -FeOOH, 4 – змішаних Cu(II)-Fe(II)-Fe(III) ШПГ.

Наведені вище дані були отримані при проведенні процесу РКД за температури 20 °С. Збільшення температури до 50 °С призвело до утворення на поверхні сталевго електроду добре окристалізованої фази феришпінелі та гетиту (рис. 3.9 д), а в ППШ, відповідно, феришпінелі, гетиту і лепідокрокіту. Водночас, у випадку, коли формування мінеральної суміші відбувалося на шарі попередньо отриманого (на поверхні сталі) гідроксикарбонатного Green Rust, процес фазових перетворень закінчувався за 24 год формуванням добре окристалізованого лепідокрокіту (рис. 3.9 е).

Головними мінеральними фазами, які було отримано в сумішах поверхневого та приповерхневого шарів при використанні у якості дисперсійного середовища розчину хлориду нікелю (система  $Sm3-H_2O-O_2-NiCl_2$ ) визначено гетит і феришпінель (рис. 3.10 а-в). Лепідокрокіт наявний у складі сумішей лише як мінеральна домішка. Отже, оптимальними умовами для отримання феришпінелі визначено  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  при концентрації  $C_{Ni(II)} = 100\text{ мг/дм}^3$  (рис. 3.10 г).

Фази лепідокрокіту, гетиту та змішаних структур Zn(II)–Fe(III) ШПГ визначено у складі сумішей поверхневого шару за стандартних умов проведення ротаційно-корозійного диспергування в розчинах хлориду цинку ( $Sm3-H_2O-O_2-ZnCl_2$ ), в той час як феришпінель, лепідокрокіт та ШПГ змішаного складу визначено в поверхневому шарі електроду (рис.3.11 а-в). Схожий результат було отримано при попередньому 3 годинному контакті сталевго електроду з дистильованою водою та його перенесенні в розчин  $ZnCl_2$ . Але при меншій тривалості контакту сталі з водою (1 год) формування феришпінелі не було зафіксовано ні в плівці приповерхневого шару, ні на поверхні електроду. В цьому випадку оксигідроксиди феруму складають суміші ППШ, а лепідокрокіт, гетит і змішані ШПГ входять до складу сполук поверхневого шару. Підвищення в системі температури до 50 °С призводить до утворення на поверхні сталі добре окристалізованої феришпінелі, лепідокрокіту та змішаних ШПГ (рис. 3.11 д).

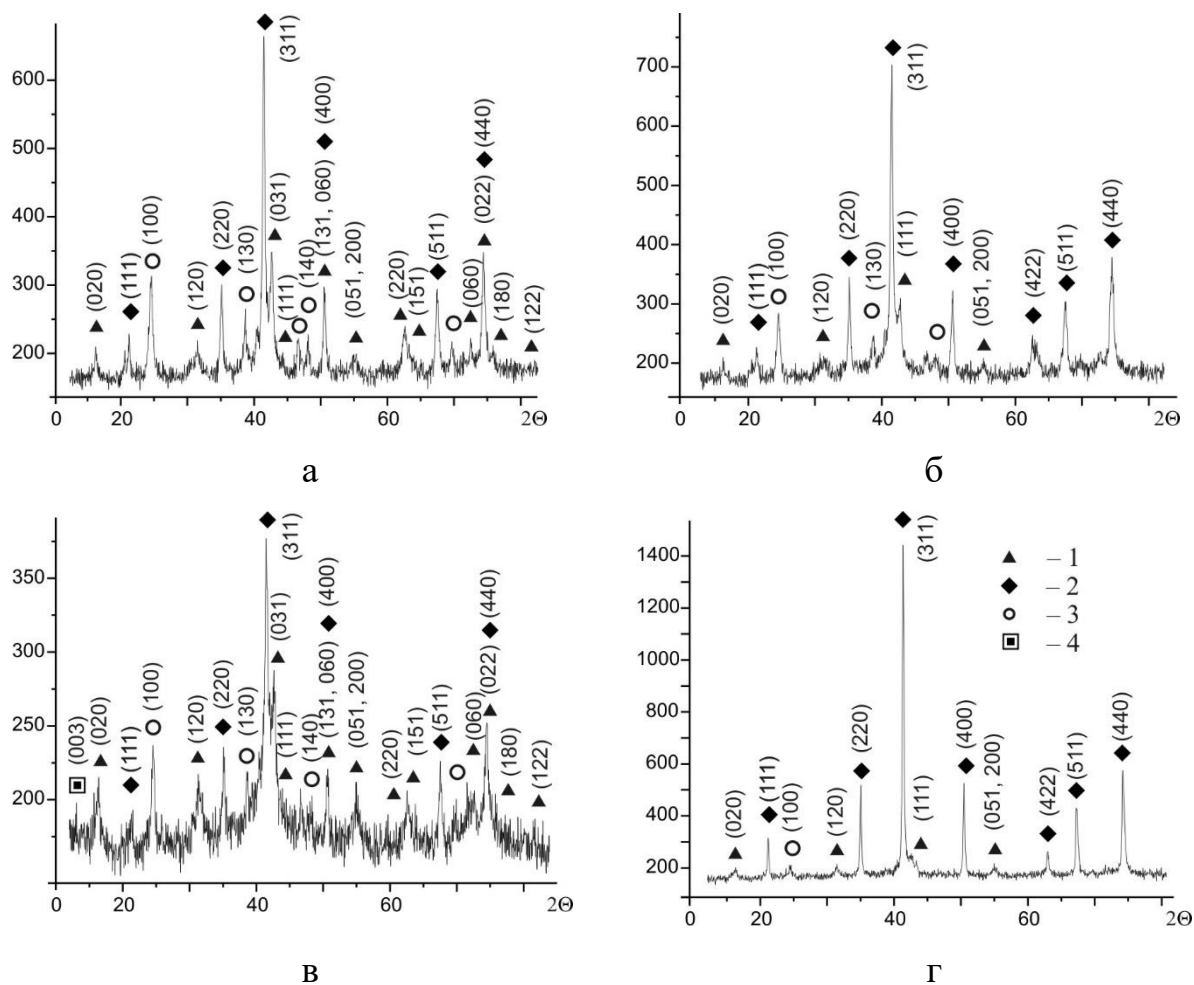
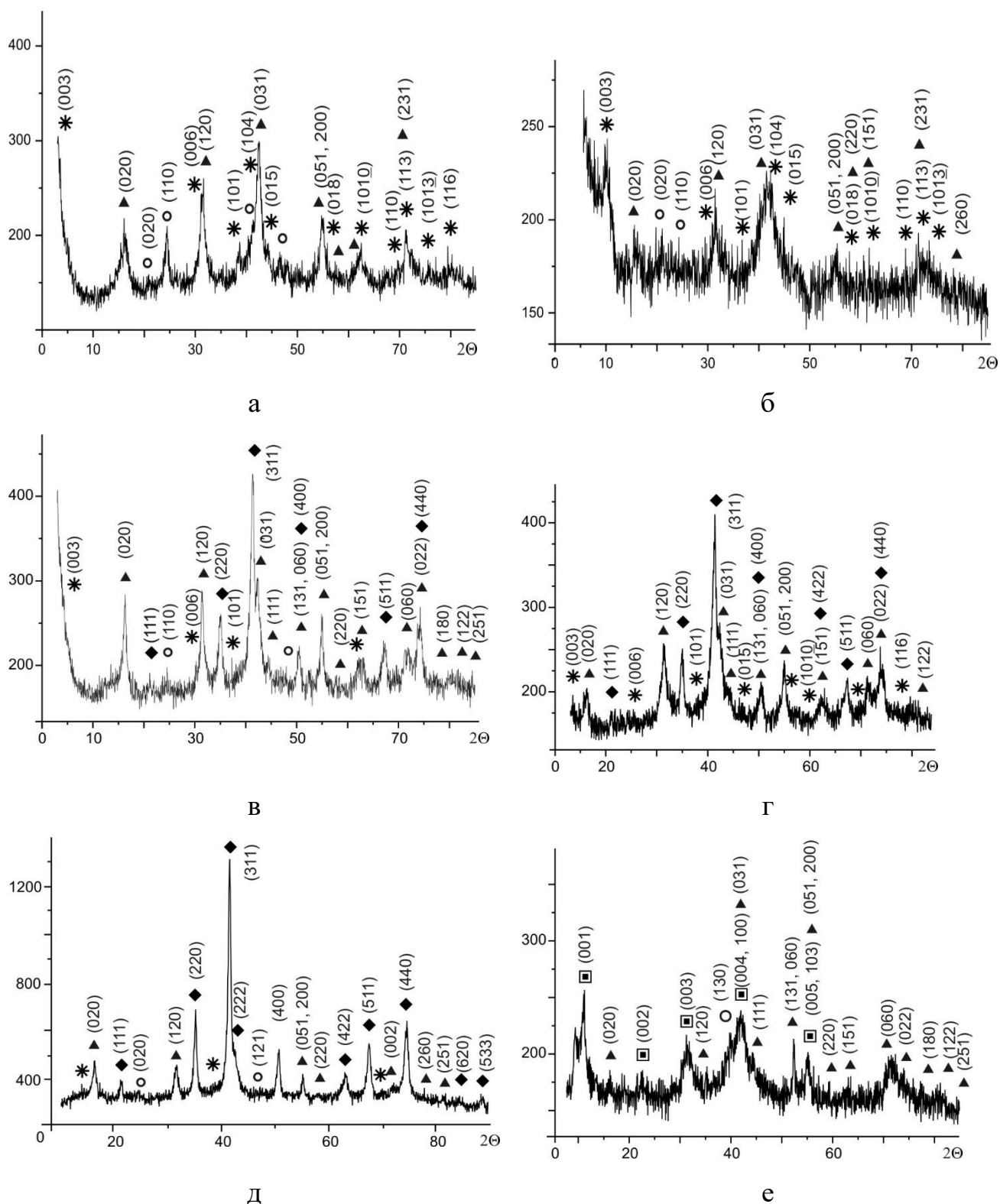


Рисунок 3.10 - Дифрактограми мінеральних сумішей, отриманих РКД-методом за стандартних умов після попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою протягом: а – 3 год (ПШ); б – 5 год (ПШ); в – 0 год (ПШ); г – 1 год при  $T = 50^\circ$  (ПШ) та подальшому контакті сталі з розчином  $\text{NiCl}_2$  ( $C_{\text{Ni(II)}} = 100 \text{ мг/дм}^3$ ). Цифрами позначено фази: 1 – лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 2 – феришпінелі  $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 3 – гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 4 – змішаних Ni(II)-Fe(II)-Fe(III) ШПГ.



а – 1 год (ППШ); б – 1 год (ПШ); в – 3 год (ПШ); г – 0 год (ПШ); д – 1 год при  $T = 50^\circ$  (ПШ), а також при перенесенні електроду в розчин  $ZnSO_4$  ( $C_{Zn(II)} = 100 \text{ мг/дм}^3$ ) через: е – 1 год (ППШ)

Рисунок 3.11, аркуш 1



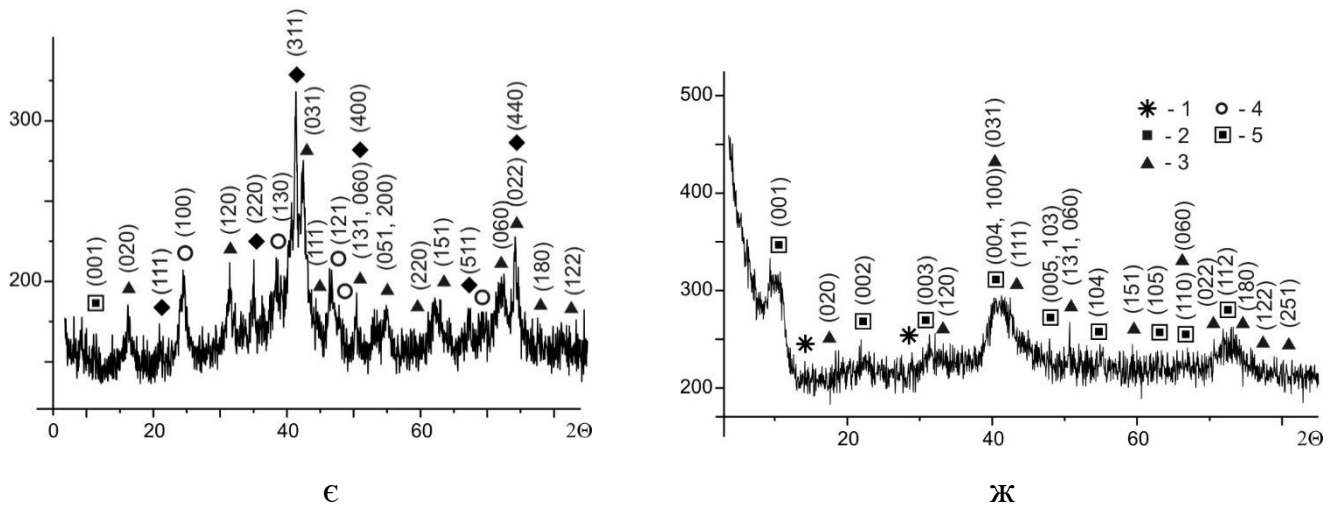


Рисунок 3.11 - Дифрактограми мінеральних сумішей, отриманих РКД-методом за стандартних умов після попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою та подальшого перенесення електроду в розчин  $ZnCl_2$  ( $C_{Zn(II)} = 100 \text{ мг/дм}^3$ ) протягом:  $\epsilon$  – 1 год при  $T = 50^\circ$  (ПШ). Продукт фазового перетворення шару GreenRust при перенесенні електроду в розчин  $ZnSO_4$  наведено на рентгенограмі ж. Цифрами позначено фази: 1 – GreenRustI (змішаних  $Zn(II)$ - $Fe(II)$ - $Fe(III)$  ШПГ, координованих аніонами  $CO_3^{2-}$  і  $Cl^-$ ); 2 – феришпінелі  $(Zn_xFe_{(1-x)})Fe_2O_4$ ; 3 – лепідокрокіту  $\gamma$ - $FeOOH$ ; 4 – гетиту  $\alpha$ - $FeOOH$ , 5 – GreenRustII (змішаних  $Zn(II)$  -  $Fe(II)$  -  $Fe(III)$  ШПГ, координованих аніонами  $SO_4^{2-}$ ).

Більш суттєві відмінності спостерігаються при перенесенні сталевого електроду в розчин сульфату цинку ( $Cm3-H_2O-O_2-ZnSO_4$ ). В той час як безпосередній контакт сталі з розчином  $ZnSO_4$  привів до формування на її поверхні частинок феришпінелі, а в плівці приповерхневого шару – гетиту та лепідокрокіту, при попередньому 1 годинному контакті сталі з дистильованою водою і, далі, з розчином  $ZnSO_4$  в системі не проходило утворення частинок феришпінелі. Структури, які утворюються в обох шарах (ПШ і ППШ) такі: координовані сульфат-аніонами  $Zn(II)$ - $Fe(III)$  ШПГ змішаного складу, лепідокрокіт і гетит (рис. 3.11 е). У випадку, коли температуру процесу фазоутворення підвищують до  $50^\circ C$ , у складі поверхневих сумішей наявні

фази феришпінелі, лепідокрокіту та гетиту (рис. 3.11 є). В той же час, контакт шару Green Rust, утвореного на поверхні сталі, з розчином  $ZnSO_4$  не призводить до появи фази феришпінелі. На рентгенограмі (рис. 3.11 ж) наявні лише рефлекси фаз лепідокрокіту та Green Rust.

В узагальненій Таблиці 3.4 представлені дані розрахунку параметрів кристалічних решіток та розміру кристалітів мінеральних фаз, які входять до складу сумішей, отриманих в присутності хлоридів нікелю та цинку і сульфатів купруму та цинку. Згідно отриманих результатів, в системі хлориду нікелю розмір кристалітів лепідокрокіту становить 9-21 нм, а гетиту – 14-19 нм. Кристаліти феришпінелі мають середній розмір  $\sim 24$  нм. В системі сульфату купруму первинні частинки лепідокрокіту характеризуються розміром 12-15 нм, гетиту, відповідно, 9-14 нм, а феришпінелі – 14-28 нм. Лепідокрокіт, отриманий в системі хлориду цинку, має розмір первинних частинок 8-11 нм, гетит  $\sim 9$  нм, а феришпінель  $\sim 10$  нм. Для осадів, утворених в системі сульфату цинку, ці показники становлять: для лепідокрокіту  $\sim 11$  нм, гетиту  $\sim 7$  нм, феришпінелі  $\sim 21$  нм. Таким чином, практично всі розміри частинок знаходяться в межах 10-20 нм. Відмінності у значеннях параметрів елементарних комірок знаходяться на рівні  $10^{-3}$ , або, іноді,  $10^{-2}$ .

Напівкількісний фазовий розподіл, проведений згідно даних РФА за інтенсивністю рефлексів відповідних фаз (Таблиця 3.5), вказує на те, що максимальний вміст феришпінелі та гетиту спостерігається в сумішах, отриманих у нікелевмісних системах. Відносна одиниця лепідокрокіту припадає на купрумовмісну систему, а змішаних ШПГ – на цинковмісну.

Співвідношення металів у складі осадів, отриманих з даних рентгенофлуоресцентної спектроскопії, представлено в Таблиці 3.6.

Таблиця 3.5. Напівкількісний розподіл складових мінеральних сумішей, отриманих при проведенні ротаційно-корозійного диспергування в розчинах солей купруму, нікелю та цинку після попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою

Дисперсійне середовище	Тривалість контакту сталі з дистильованою водою, год та температура, °С	Локалізація мінеральних фаз	GR(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	γ-FeOOH	α-FeOOH	Феришпінель
NiCl <sub>2</sub>	0 (20 °С)	I*	—	0,24	0,48	0,14
	1	I	—	0,26	0,94	0,18
	2	I	—	0,25	<b>1</b>	0,19
	5	I	—	0,17	0,71	0,2
	1 (50°С)	I	—	—	0,27	<b>1</b>
CuSO <sub>4</sub>	0 (20 °С)	I	—	<b>1</b>	0,66	0,08
	1	I	—	0,95	0,23	0,19
	3	I	—	<b>1</b>	0,3	0,16
	5	I	—	0,86	0,61	0,16
	1 (50°С)	I	—	0,84	0,9	0,49
ZnCl <sub>2</sub>	0 (20 °С)	I+II**	—	0,16	—	0,19
	1	I	—	0,27	0,3	—
	1	II	<b>1</b>	0,11	—	0,04
	3	I	—	0,4	—	0,1
	3	II	—	0,5	—	0,21
nSO <sub>4</sub>	1 (20 °С)	I	0,98	—	—	—
	1 (50°С)	II	0,51	0,15	0,25	0,07

\* - Плівка приповерхневого шару (ПШШ)

\*\* - Поверхневий шар (ПШ)

\*\*\* - Фаза відсутня у складі суміші

Таблиця 3.6. Масове співвідношення металів в складі мінеральних сумішей, отриманих методом РКД в присутності солей нікелю, цинку та купруму

NiCl <sub>2</sub>				CuSO <sub>4</sub>				ZnSO <sub>4</sub>				ZnCl <sub>2</sub>			
Час, год	Шар	Fe. %	Ni. %	Час, год	Шар	Fe. %	Ni. %	Час, год	Шар	Fe. %	Ni. %	Час, год	Шар	Fe. %	Ni. %
1 (20°C)	I*	94,3	5,8	1 (20°C)	I	95,4	4,6	1 (20°C)	I	69,3	30,7	1 (20°C)	I	94,3	5,7
1	II**	93,9	6,1	1	II	85,3	14,7	***	—	—	—	1	II	82,9	17,2
3	I	95,9	4,1	3	I	93,1	6,9	3	I	63,7	36,3	3	I	84,6	15,6
3	II	94,7	5,32	3	II	84,1	15,9	—	—	—	—	3	II	81,3	18,7
0	I	88,4	11,6	0	I	98,3	1,7	—	—	—	—	0	I + II	79,4	20,6
0	II	87,3	12,7	0	II	91,1	8,9	—	—	—	—				
5	I	92,4	7,6	5	I	94,7	5,3	5	I	84,1	15,9	—	—	—	—
5	II	92,5	7,5	5	II	90,0	9,9	5	II	77,5	22,5	—	—	—	—
1 (50°C)	I	93,4	6,6	1 (50°C)	I	98,1	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—
1	II	92,9	7,1	1	II	92,4	7,6	—	—	—	—	—	—	—	—

\* - Плівка приповерхневого шару (ППШ)

\*\* - Поверхневий шар (ПШ)

\*\*\* - Фаза відсутня у складі суміші

Наведена вище Таблиця 3.6 дає уявлення про асоціацію катіонів перехідних *3d*-металів з осадами, формування яких проходило за різної тривалості контакту електроду з дистильованою водою та температури.

Максимальний вміст нікелю простежується в осадах, отриманих без попереднього контакту поверхні електроду з водою: він знаходиться на рівні 11-12 мас.%. Для нікелевмісних систем вміст катіонів нікелю не перебільшує 7 мас.%.

Вміст купруму у відповідних осадах значно нижчий і варіює від 1,7 – 1,9 мас.% в ППШ при 1 та 3 год контакті електроду з водою, та зростає до ~10 мас.% на поверхні електроду при 5 годинному контакті. Максимум вмісту купруму припадає на поверхневий шар при 3 годинному контакті сталі з водою. В цілому, цинковмісні системи характеризуються значно вищим вмістом другого (по відношенню до феруму) катіону, максимум дорівнює ~36 % мас., а середнє значення знаходиться в межах 15-18 мас.%

Таким чином, в ході проведеного дослідження було встановлено, що при проходженні процесу ротаційно-корозійного диспергування за стандартних умов формування феришпінелей не пов'язане із твердофазними перетвореннями ні шаруватих подвійних гідроксидів, ні лепідокроту [241]. Більш ймовірно, що структури феришпінелі утворюються внаслідок розчинення первинних зародкових структур (ШПГ), яке прискорюється при підвищенні температури до 50 °С. За таких умов оксигідроксиди феруму стають кінцевими продуктами фазоутворення під час ротаційно-корозійного диспергування. Згідно даних РФС простежується взаємозв'язок окремих катіонів з тією або іншою мінеральною фазою. Подібні асоціації є типовими для ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, отриманих у водних розчинах. Зокрема, аквагідроксоформи перехідних *3d*-металів можуть вступати у взаємодію з поверхневими октаедрами  $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$  оксигідроксидів феруму [242] та змінювати їх поверхневі властивості, зокрема запобігти розчиненню оксигідроксидів та їх подальшим фазовим перетворенням [243] або сприяти

утворенню тієї або іншої поліморфної модифікації оксигідроксидів. Наприклад, наявність у розчинах катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  прискорювала формування гетиту при окисненні Green Rust [244], а дрібнокристалічний лепідокрокіт було отримано в результаті взаємодії  $\text{Zn}^{2+}$  з продуктами окиснення акваформ  $\text{Fe(II)}$  [245]. Ці закономірності зберігаються і в наших системах (рис. 3.10 а-в, рис.3.11 в-г). Додатковим чинником, який негативно впливає на формування фаз феришпінелей, стає наявність у складі осадів змішаних шаруватих подвійних гідроксидів або основних солей феруму і катіонів відповідних 3d-металів, що буде розглянуто детально в РОЗДІЛІ 4.

### 3.3. Вивчення розподілу мас дисперсних осадів, допованих катіонами $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ та $\text{Cu}^{2+}$

На рис. 3.12. приведено дані масового розподілу отриманих дисперсних осадів, допованих катіонами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$ , за різних умов утворення фази.

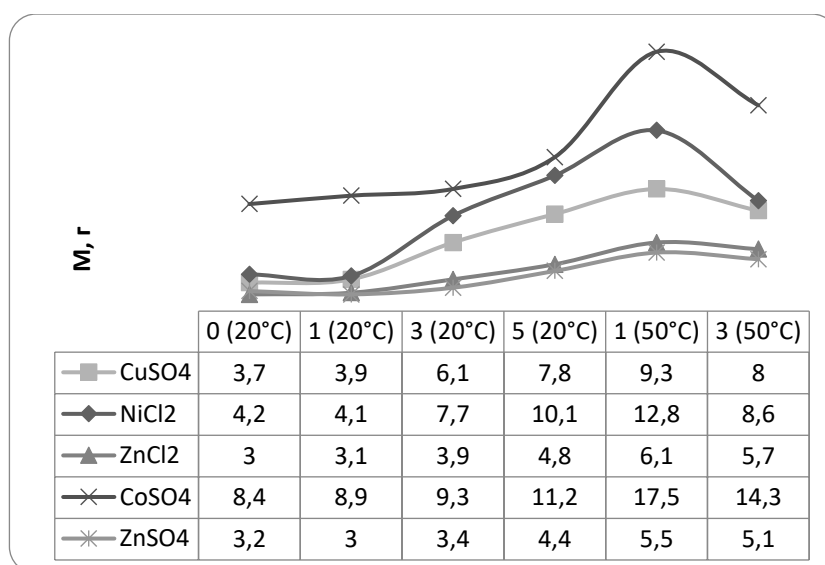


Рисунок 3.12 – Криві розподілу мас дисперсних осадів, допованих катіонами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  за різних умов утворення фази

Спираючись на отримані результати зроблено висновок, що найбільша кількість дисперсного осаду утворюється за температури 50°C при попередньому одногодинному контакті Сталі-3 з дистильованою водою та подальшому її перенесенню у розчини солей. За масою дисперсної фази отримано ряд  $Zn < Cu < Ni < Co$ .

3.4. Взаємодія дисперсних осадів, допованих катіонами  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та  $Cu^{2+}$ , з розчинами хлоридної кислоти

Для визначення механізму фіксації катіонів перехідних 3d-металів ферум-оксигенвмісними мінеральними фазами, які входять до складу дисперсних сумішей, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування, було проведено їх «вилуговування» розчинами розведеної хлоридної кислоти. Результати хімічного аналізу водних розчинів після їх взаємодії із мінеральними сумішами наведено в Таблиці 3.7. Отримані дані вказують на те, що при розчиненні складових кобальто- і цинковмісних сумішей в розчин надходить переважно акваформи феруму. Масовий вміст домішок  $Co^{2+}$  або  $Zn^{2+}$  не перебільшує 4 мас.%. В той же час, розчинення купрумо- і нікелевмісних сумішей призводить до надходження в розчин катіонів  $Cu^{2+}$  і  $Ni^{2+}$ . При цьому кількість розчиненого феруму, для купрумовмісної системи варіює від 0,5 до 2 мас.%, а для нікелевмісної системи – від 8,5 до 14,2 мас.%, відповідно. На нашу думку причиною надходження в розчин акваформ феруму із дисперсних сумішей, отриманих в системах  $St3-H_2O-O_2-CoSO_4$  і  $St3-H_2O-O_2-ZnSO_4$ , є наявність в їх складі змішаних шаруватих подвійних гідроксидів, які, вірогідно, можуть руйнуватися під дією розчинів соляної кислоти. З іншого боку, видалення купруму та нікелю із складу відповідних сумішей, при їх контакті з розчинами хлоридної кислоти може свідчити як про їх фіксацію на поверхні оксигідроксидів та/або оксидів феруму за сорбційним механізмом, так і значно вищою, порівняно із

змішаними ШПГ, стійкістю частинок феришпінелей (магнетиту, допованого катіонами  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таблиця 3.7. Хімічний склад кислих розчинів після їх контакту з мінеральними сумішами, отриманими методом РКД в присутності катіонів  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$

Катіонна складова мінеральної суміші	Ступінь розведення HCl в дистильованій воді	Співвідношення металів у дисперсійному середовищі, мас. %	
		Fe	Me
$\text{Zn}^{2+}$	1 : 10	97,1	2,9
	1 : 7	96,1	3,9
	1 : 5	96,3	3,7
	1 : 3	96,2	3,8
	1 : 2	96,6	3,4
$\text{Co}^{2+}$	1 : 10	100	0
	1 : 7	100	0
	1 : 5	95,8	4,2
	1 : 3	100	0
	1 : 2	100	0
$\text{Cu}^{2+}$	1 : 10	1,2	98,8
	1 : 7	1,2	98,8
	1 : 5	2,0	98,0
	1 : 3	0	100,0
	1 : 2	0,5	99,5
$\text{Ni}^{2+}$	1 : 10	10,5	89,5
	1 : 7	14,2	85,8
	1 : 5	8,6	91,4
	1 : 3	8,5	91,5
	1 : 2	11,6	88,4



### 3.5. Магнітні властивості мінеральних сумішей, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування в системах Ст3–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub>–CuSO<sub>4</sub> і Ст3–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub>–CoSO<sub>4</sub>

Добре відомо, що для практичного використання дисперсних феришпінелей та оксидів феруму визначальну роль, разом з гомогенністю, відіграють їх магнітні властивості. Отже, для подальшої обробки мінеральних сумішей нами було вибрано дві системи, в яких дисперсійним середовищем при проведенні процесу РКД виступали розчини сульфатів купруму та кобальту [246]. Дослідження магнітних властивостей сумішей, отриманих в системі Ст3–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub>–CuSO<sub>4</sub>, показали, що всі зразки характеризуються відносно високою намагніченістю насичення ( $M_s$ ), яка знаходиться в діапазоні 8-40 А·м<sup>2</sup>·кг<sup>-1</sup>. При підвищенні температури синтезу зразків до 50 °С значення параметра  $M_s$  збільшується вдвічі (від 20 до 40 А·м<sup>2</sup>·кг<sup>-1</sup>) (рис. 3.13 а).

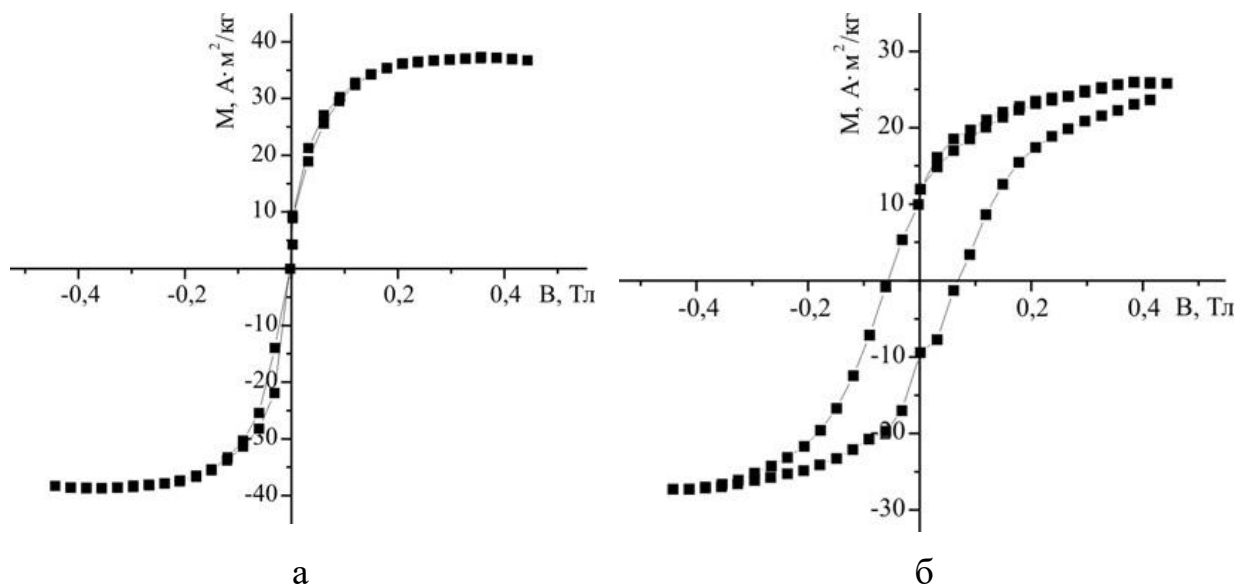


Рисунок 3.13 - Криві гістерезису зразків мінеральних сумішей, отриманих при  $T = 50$  °С на поверхні сталі після її 1 годинного контакту з дистильованою водою та подальшого перенесення в розчини: а – CuSO<sub>4</sub>, б – CoSO<sub>4</sub>

Водночас, такі зразки не проявляють залишкової намагніченості ( $M_r$ ) та коерцитивності ( $H_c$ ). При використанні у якості дисперсійного середовища розчинів сульфату кобальту, всі зразки, які були отримані при  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , характеризуються відсутністю магнітних властивостей.

Водночас контакт шару лепідокроту (5 год попереднього контакту сталі з дистильованою водою) із розчином  $\text{CoSO}_4$  призводить до утворення суміші ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз з намагніченістю насичення  $\sim 8 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . Але найкращі магнітні властивості демонструє зразок, отриманий в системі  $\text{St3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoSO}_4$  при  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ : для нього визначено намагніченість насичення  $M_s = 25 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ , залишкову намагніченість  $M_r = 10 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  та коерцитивність  $H_c = 0,08 \text{ Тл}$  (рис. 3.13 б). За ходом кривих намагніченості можна зробити висновок про те, що магнітна складова дисперсної суміші, утвореної у кобальтовмісній системі при  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , належить до магнітожорсткої фази, в той час, як магнітна складова усіх сумішей купрумівмісної системи представлена магнітом'якою фазою.

У першому припущенні відмінності магнітних властивостей дисперсних ферумівмісних оксидо-гідроксидних сумішей, отриманих у кобальто- та купрумівмісній системах, можна пояснити природою катіону, який входить до їх складу та механізму його фіксації в структурі мінеральної фази. Інше пояснення цієї відмінності може бути пов'язане із різницею у відносній кількості немагнітної фази змішаних шаруватих подвійних гідроксидів у складі мінеральних сумішей: більшого вмісту ШПГ у сумішах, отриманих у системі  $\text{St3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoSO}_4$ , та, відповідно, меншого – у сумішах, отриманих в системі  $\text{St3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CuSO}_4$  (рис. 3.7, рис. 3.9).

Таким чином, проведені дослідження довели, що природа катіонів, які входять до складу розчинів при проведенні ротаційно-корозійного диспергування у системах на основі заліза та сталей, суттєво впливає на склад і властивості мінеральних сумішей. Катіонна складова розчину, з яким контактує поверхня сталі, визначає: 1. Головну мінеральну фазу, з якою

асоціюється допований катіон (феришпінель або змішані ШПГ); 2. Механізм фіксації катіону (входження в кристалічну решітку або адсорбція); 3. Магнітні властивості самої суміші (феримагнітні або суперпарамагнітні). В той же час, отримані суміші непридатні для практичного використання у первинному стані внаслідок гетерогенності за складом і розміром частинок складових мінеральних фаз і потребують подальшої обробки з метою їх гомогенізації. При цьому, незважаючи на те, що надання середнього магнітного поля при проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування дає змогу відокремити(за магнітними властивостями) фази плівки приповерхневого шару, воно не дозволяє відокремити фазу шаруватих подвійних гідроксидів змішаного складу від феришпінелей, утворених на поверхні сталевого електроду.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. При проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування в системах на основі заліза та сталей, які контактують з водними розчинами солей перехідних *3d*-металів, в системі проходить утворення мінеральних сумішей, які містять у своєму складі оксигідроксиди феруму, феришпінелі нестехіометричного складу або магнетит, допований відповідними катіонами, а також змішані Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди. Отримані суміші характеризуються високим ступенем гетерогенності за фазовим і хімічним складом, тому, для практичного використання, вони потребують подальшої обробки з метою їх гомогенізації.

2. Надання середнього магнітного поля при впровадженні РКД-методу дає змогу відокремити парамагнітну фазу лепідокрокіту від практично немагнітних фаз гетиту та феригідриту в плівці приповерхневого шару сталевго електроду, але не є ефективним для розділення утворених на поверхні сталі фаз феришпінелі і гідроксисульфатних ШПГ змішаного складу. Водночас, дія зовнішнього магнітного поля підсилює магнітну взаємодію між феримагнітними частинками, сприяє посиленню їх агрегації та запобігає їх самовільному переходу в дисперсійне середовище. Загалом, застосування середнього магнітного поля напруженістю 1,1 кЕ під час проведення РКД сприяє самовільній диференціації ферум-оксигеновмісних сполук за фазовим складом та магнітними характеристиками, що є важливим для їх подальшого практичного використання.

3. Порівняння фазового складу дисперсних сумішей, утворених на активованій поверхні сталевго електроду та попередньо сформованих шарах гідроксикарбонатного Green Rust і лепідокрокіту при температурах 20 і 50 °C показало, що формування частинок феришпінелей проходить в умовах, сприйнятливих для розчинення зародків Green Rust та їх переосадження з аквагідроксоформами відповідних *3d*-металів. Суміші ферум-

оксигеновмісних фаз із максимальним вмістом феришпінелі було отримано при  $T=50^{\circ}\text{C}$  після 1 год попереднього контакту поверхні електроду з дистильованою водою та його подальшого перенесення в розчин відповідної неорганічної солі.

4. Природа катіонної складової дисперсійного середовища визначає: а) мінеральний склад фази-колектора, з якою вона асоціюється; б) механізм фіксації катіону ферум-оксигеновмісними фазами; в) впливає на магнітні властивості мінеральної суміші в цілому. В той час як катіони кобальту і цинку переважно входять в структуру змішаних шаруватих подвійних гідроксидів, які можуть розчинятися під дією розведеної хлоридної кислоти, катіони нікелю і купруму входять в структуру відповідної нестехіометричної феришпінелі або адсорбуються на поверхні оксигідроксидів феруму. При цьому мінеральні суміші, утворені в присутності катіонів кобальту ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ), характеризуються феримагнітними властивостями, а суміші, утворені в присутності катіонів купруму, мають явно виражені суперпарамагнітні властивості.

5. Максимальна кількість (маса) ферум-оксигеновмісних сумішей утворюється за  $T = 50^{\circ}\text{C}$  при попередньому контакті сталі з дистильованою водою та її перенесенні у розчини солей.

## РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ ХІМІЧНОЇ ТА ТЕРМІЧНОЇ ГОМОГЕНІЗАЦІЇ  
ПРОДУКТІВ РОТАЦІЙНО-КОРОЗІЙНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ ДЛЯ  
ОТРИМАННЯ МОНОМІНЕРАЛЬНИХ ФАЗ ФЕРИШПІНЕЛЕЙ І ОКСИДІВ  
ФЕРУМУ, ДОПОВАНИХ КАТІОНАМИ  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ТА  $\text{Cu}^{2+}$ 

У розділі 4 дано характеристику змішаних шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) феруму та перехідних *3d*-металів, які утворюються у складі дисперсних продуктів ротаційно-корозійного диспергування (РКД). Враховуючи те, що до складу означених сполук разом із катіонами феруму входять катіони кобальту, купруму, цинку або нікелю, вони можуть слугувати перспективною сировиною для отримання допованих металами мономінеральних фаз поліморфних оксидів феруму. Для проведення гомогенізації та фазових перетворень вихідних продуктів ротаційно-корозійного диспергування вихідні полімінеральні суміші потребують прожарювання за визначених температур, що, зазвичай, проводять для підвищення ступеня кристалічності сировини, отриманої хімічними методами. При цьому нанометрові розміри первинних частинок вихідних фаз, а також наявність в їх структурі тих або інших катіонів металів, суттєво впливають на температуру фазових перетворень в системі «оксигідроксиди – оксиди феруму». В свою чергу, аніонна складова дисперсійного середовища, з яким контактує поверхня сталі під час проведення РКД, не тільки визначає тип кристалічних решіток ШПГ змішаного складу, координуючи гідроксидні шари феруму відповідно до першого або другого типу Green Rust, але й впливає на мінеральний склад вихідних сумішей. Наприклад, використання нітратів відповідних металів дозволяє без додаткової термічної обробки отримувати мономінеральні фази феришпінелі нестехіометричного складу. З іншого боку, катіонна складова сумішей впливає на магнітні властивості зразків та визначає механізм фіксації катіонів фазами оксидів феруму. Перелічені аспекти

процедури синтезу наночастинок будуть враховані при виборі об'єктів для термічної гомогенізації сумішей до утворення гомогенних оксидів, призначених для подальшої стабілізації вищими карбоновими кислотами в органічному середовищі (Розділ 5).

4.1. Вплив аніонів дисперсійного середовища на фазовий склад та властивості мінеральних сумішей, отриманих методом РКД в присутності неорганічних солей нікелю та цинку

Для вивчення впливу аніонної складової дисперсійного середовища, яке контактує з поверхнею сталі в ході ротаційно-корозійного диспергування, ми вибрали водні розчини ряду неорганічних солей – хлоридів, сульфатів і нітратів нікелю та цинку [247]. Формування мінеральних сумішей проводили безпосередньо на активованій поверхні сталі, яка перебувала в контакті із водними розчинами відповідних солей та на активованій поверхні сталі після її попереднього, 1-5 годинного, контакту з дистильованою водою, що приводило до формування поверхневих шарів Fe(II)-Fe(III) ШПГ гідроксикарбонатного складу або лепідокрокіту. Сталевий електрод із розвиненим на його поверхні шаром залізо-гідроксидних сполук переносили в дисперсійне середовище, яке містило розчин неорганічної солі нікелю або цинку. Процес утворення мінеральних фаз тривав 24 год за температур 20 і 50°C.

#### 4.1.1. Рентгенофазовий аналіз сумішей

Згідно даних рентгенофазового аналізу (рис. 4.1 а-г), при контакті розчинів *хлориду* та *нітрату нікелю* з активованою поверхнею сталі за  $T = 20$  °C до складу утворених сумішей входять три фази: феришпінель або магнетит (JCPDS файл № 19-0629), допований катіонами нікелю, та поліморфні

оксигідроксиди феруму(III) – лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH (JCPDS файл № 08-0098) і гетит-FeOOH (JCPDS файл № 17-536).

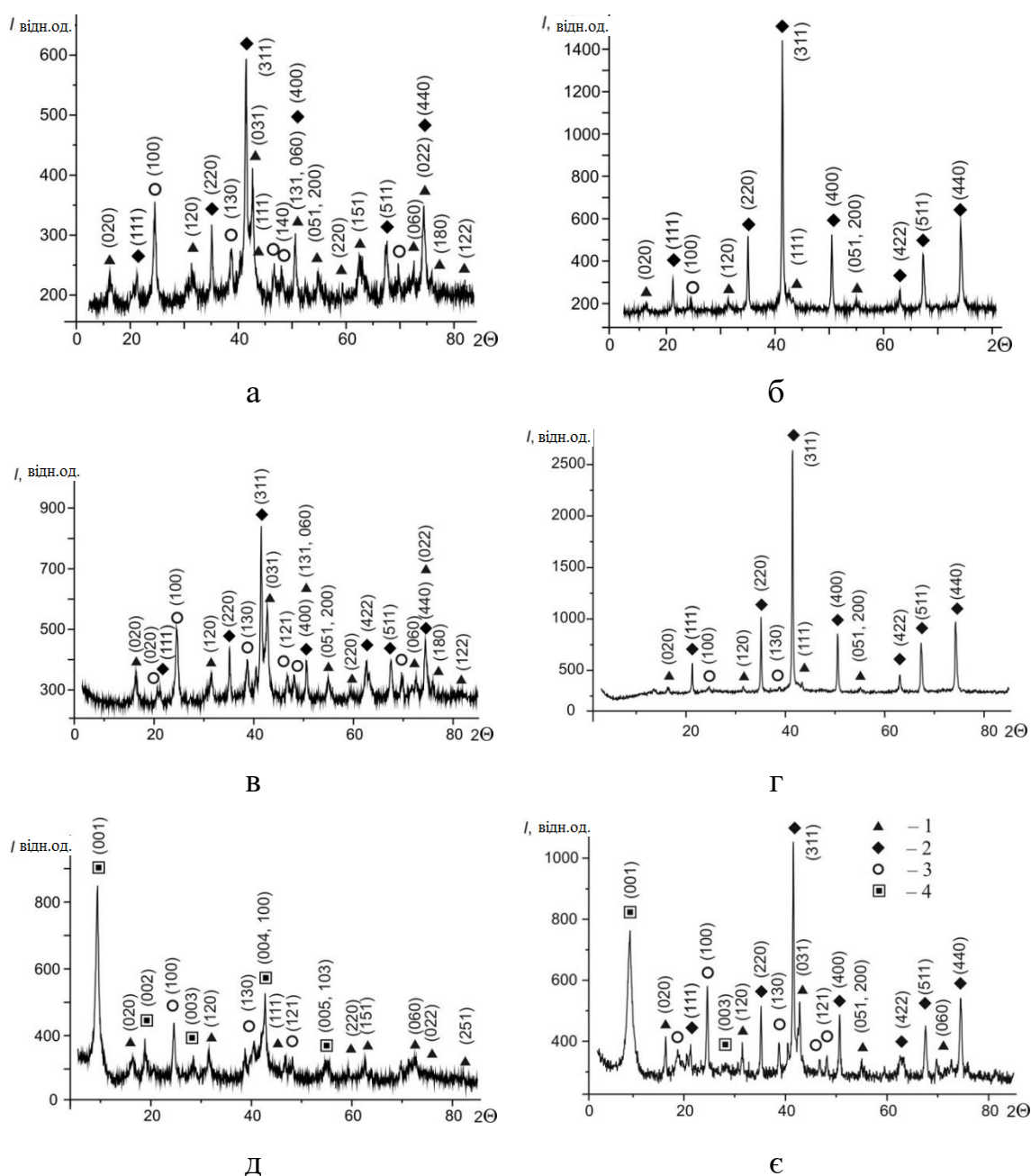


Рисунок 4.1 - Дифрактограми мінеральних сумішей, утворених на поверхні сталі, яка контактувала з водними розчинами солей: а –  $\text{NiCl}_2$ ,  $T = 20$  °C; б –  $\text{NiCl}_2$ ,  $T = 50$  °C; в –  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $T = 20$  °C; г –  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $T = 50$  °C; д –  $\text{NiSO}_4$ ,  $T = 20$  °C; е –  $\text{NiSO}_4$ ,  $T = 50$  °C, із концентрацією  $c\text{Ni}^{2+} = 100$  мг/дм<sup>3</sup>, значенням рН = 6,5. Цифрами позначено мінеральні фази: 1 – лепідокрокіту, 2 – феришпінелі, 3 – гетиту, 4 –  $\text{Ni}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})\text{-SO}_4^{2-}$  ШПГ



При підвищенні температури проведення процесу фазоутворення до 50 °С за інтенсивністю рефлексів фаза феришпінелі стає головною, а фази оксигідроксидів феруму, які наявні у складі зразка – домішковими. В цілому, температура проведення процесу фазоутворення суттєво впливає не тільки на фазовий склад дисперсних сумішей, але й на супінь їх кристалічності. Зразки, отримані в присутності розчинів  $\text{NiCl}_2$  і  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  за температури 20 °С можуть бути охарактеризовані як слабо кристалічні утворення, а феришпінель, яка сформувалася в означених системах за  $T = 50$  °С, належить до добре окристалізованих фаз.

При проведенні РКД процесу за  $T = 20$  °С із використанням у якості дисперсійного середовища розчинів *сульфату нікелю* домінуючою мінеральною фазою визначено змішаний шаруватий подвійний гідроксид  $\text{Ni}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})\text{-SO}_4^{2-}$ , а у якості супутніх фаз – оксигідроксиди феруму(III) (рис. 4.1 д). При підвищенні температури процесу формування фаз до 50 °С у складі осаду переважають дві фази –  $\text{Ni}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})\text{-SO}_4^{2-}$  ШПГ змішаного складу і феришпінель, в той час, як гетит і лепідокрокіт проявляються лише як домішки (рис. 4.1 е). Відповідно до параметрів кристалічної решітки, змішані ферум-нікелевмісні ШПГ характеризуються гідроксонесітоподібною структурою та належать до гідрокисульфатного GreenRustII (JCPDS файл № 41-0014). Згідно отриманих даних, структура ШПГ стабілізованих катіонами нікелю не руйнується при  $T = 50$  °С та зберігає стійкість проти подальшого окиснення та фазових перетворень впродовж відносно тривалого часу.

Аналіз даних РФА показав, що осади, отримані у цинковмісних системах, відрізняються за фазовим складом від осадів, які сформувалися в нікелевмісних системах. Зокрема, на дифрактограмах зразків, які були отримані при контакті поверхні сталі із розчинами *хлориду цинку* за температур 20 та 50 °С (рис.4.2 а-б), в якості додаткових фаз проявляються слабкі рефлекси гетиту та змішаних  $\text{Zn}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})$  ШПГ, які відповідають

гідроталькітоподібному GreenRustI (гідроксикарбонатного або гідроксихлоридного складу) (JCPDS файл № 40-0127).

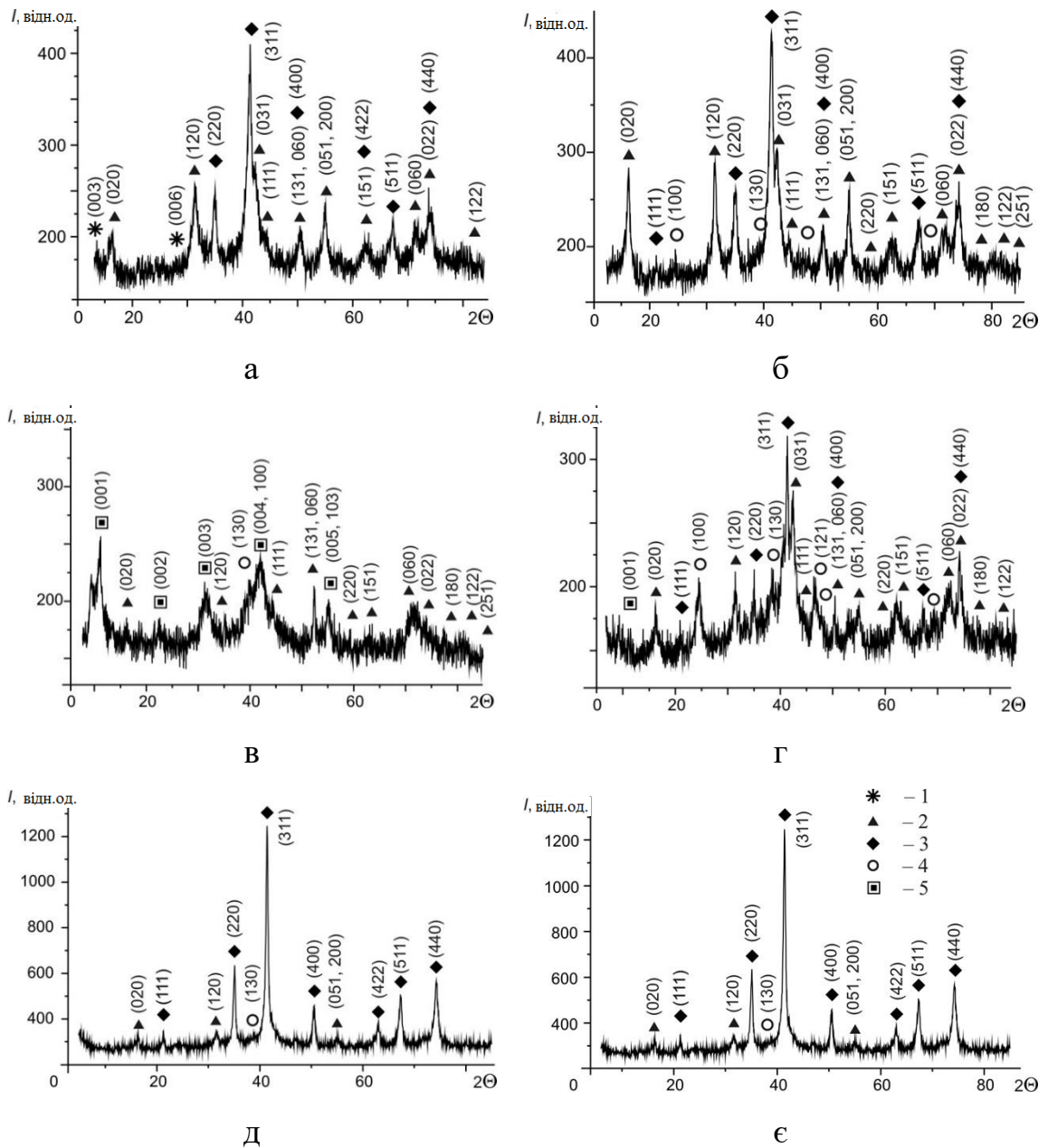


Рисунок 4.2 - Дифрактограми мінеральних сумішей, утворених на поверхні сталі, яка контактувала з водними розчинами солей: а –  $\text{ZnCl}_2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  (попередньо 1 год контакт з водою); б –  $\text{ZnCl}_2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  (попередньо 3 год контакт з водою); в –  $\text{ZnSO}_4$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; г –  $\text{ZnSO}_4$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ; д –  $\text{Zn(NO}_3)_2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; е –  $\text{Zn(NO}_3)_2$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ , в яких концентрація  $c\text{Zn}^{2+} = 100 \text{ мг/дм}^3$ , значення  $\text{pH} = 6,5$ . Цифрами позначені мінеральні фази: 1 –  $\text{Zn(II)-Fe(III)-Cl}^-$  ШПГ; 2 – лепідокротиту, 3 – феришпінелі, 4 – гетиту, 5 –  $\text{Zn(II)-Fe(III)-SO}_4^{2-}$  ШПГ

Всі компоненти цієї суміші слабо окристалізовані. При контакті поверхні сталі із розчинами *сульфату цинку* за  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  утворюються змішані  $\text{Zn(II)-Fe(II/III)-SO}_4^{2-}$ -ШПГ і лепідокрокіт (рис. 4.2 в), а за  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  утворюються фази феришпінелі та оксигідроксидів феруму(III) (рис. 4.2 г). В цьому випадку всі структури також характеризуються слабкою кристалічністю. Водночас, при контакті поверхні сталі з розчинами *нітрату цинку* склад поверхневих структур не залежить від температури проведення процесу фазоутворення: в обох випадках головною мінеральною фазою є добре окристалізована феришпінель.

Таким чином, в першому наближенні можна стверджувати, що використання солей метал(II) нітратів при проведенні ротаційно-корозійного диспергування дає змогу за стандартних умов отримувати на поверхні сталі мономінеральні порошки нанорозмірних феришпінелей.

Параметри кристалічної решітки та розмір первинних частинок, які входять до складу сумішей, утворених методом РКД, зведено в Таблиці 4.1.

Розмір первинних частинок лепідокрокіту варіює в діапазоні від 10 до 23 нм. Його найменші частинки утворилися в хлоридовмісних системах, а найбільші – в сульфатовмісних.

Діапазон розподілу частинок гетиту за розміром, порівняно із лепідокрокітом, вужче та складає 14 – 23 нм. Більш значним є розподіл за розміром частинок магнетиту (феришпінелі). Зокрема, найменші частинки були утворені в системі хлориду цинку (~10 нм), а найбільші – в системах нітрату цинку та хлориду нікелю (28,2 нм).

В середньому, розмір частинок магнетиту, утвореного у нікелевмісних системах більший, порівняно із цинковмісними, та становить 22 – 28 нм в першому випадку, та ~15 – 28 нм – в другому.

Таблиця 4.1. Параметри кристалічних решіток та розмір первинних частинок (ОКР) складових мінеральних сумішей, отриманих на поверхні сталі за умов ротаційно-корозійного диспергування

Водні розчини	Т, °С	Параметри кристалічних решіток мінеральних фаз, нм				
		$\gamma$ -FeOOH		$\alpha$ -FeOOH		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
NiCl <sub>2</sub>	20	a=0,3875 b=1,2695 c=0,3022	V=0,1486 d=10,4	a=0,4649 b=0,9946 c=0,3027	V=0,14 d=14,5	a=0,8404 V=0,5935 d=21,9
	50	a=0,3875 b=1,2630 c=0,2922	V=0,1430 d=13,3	a=0,4668 b=0,9874 c=0,3007	V=0,1386 d=21,0	a=0,8419 V=0,5967 d=28,2
NiSO <sub>4</sub>	20	a=0,3876 b=1,2546 c=0,3059	V=0,1482 d=13,7	a=0,4630 b=0,9969 c=0,3016	V=0,1392 d=14,6	a=0,8370 V=0,5864 d=24,8
	50	a=0,3889 b=1,2608 c=0,3022	V=0,1482 d=20,0	a=0,4623 b=0,9868 c=0,3001	V=0,1369 d=18,9	a=0,8389 V=0,5904 d=26,3
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	a=0,3872 b=1,2599 c=0,3029	V=0,1477 d=14,3	a=0,4637 b=0,9650 c=0,3022	V=0,1352 d=23,2	a=0,8386 V=0,5797 d=21,9
	50	–	–	–	–	a=0,8399 V=0,5925 d=26,3
ZnCl <sub>2</sub>	20	a=0,3894 b=1,2527 c=0,3079	V=0,1502 d=8,9	–	–	a=0,8399 V=0,5925 d=9,9
	50	a=0,3876 b=1,2638 c=0,3067	V=0,1502 d=13,3	–	–	a=0,8395 V=0,5917 d=10,4
ZnSO <sub>4</sub>	20	a=0,3858 b=1,2692 c=0,3062	V=0,1499 d=21,7	a=0,4626 b=1,0106 c=0,3013	V=0,1408 d=16,2	a=0,8404 V=0,5936 d=19,1
	50	a=0,3855 b=1,2630 c=0,3044	V=0,1482 d=23,4	a=0,4636 b=0,9950 c=0,3007	V=0,1387 d=20,1	a=0,8397 V=0,5921 d=27,4
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	–	–	–	–	a=0,8403 V=0,5933 d=15,8
	50	–	–	–	–	a=0,8398 V=0,5923 d=28,2

#### 4.1.2. Рентгенофлуоресцентна спектроскопія зразків

Масовий розподіл (мас.%) металів у дисперсних сумішах, отриманих в присутності водних розчинів цинко- і нікелевмісних солей, представлений в Таблиці 4.2. В той час, як співвідношення Fe:Ni в хлоридній та нітратній системах варіює від 96 : 4 до 92 : 8 мас.%, в сульфатовмісній системі воно змінюється до 82 (86) : 18 (14) мас.%. Порівняння співвідношень вмісту металів у сульфатовмісних нікеле- і цинковмісній системах показало більш суттєву асоціацію цинку із залізо-гідроксидними фазами за температури 20 °С, ніж за температури 50 °С.

Таблиця 4.2. Масовий розподіл (мас.%) катіонів 3d-металів у дисперсних сумішах, отриманих на поверхні сталі, яка контактувала з розчинами солей цинку та нікелю за умов РКД

Розчини солей	Т, °С	Розподіл катіонів металів (мас.%)	
		Fe	Ni or Zn
NiCl <sub>2</sub>	20	93,9	6,1
	50	92,5	7,5
NiSO <sub>4</sub>	20	82,0	18,0
	50	85,9	14,1
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	95,9	4,1
	50	92,1	7,9
ZnCl <sub>2</sub>	20	79,4	20,6
	50	81,3	18,7
ZnSO <sub>4</sub>	20	69,3	30,7
	50	84,1	15,9
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	79,8	20,2
	50	84,9	15,1

Зокрема, вміст нікелю становить 14 (50 °С) – 18 (20 °С) мас.%, а цинку – 16 (50 °С) і 30 (20 °С). Отже, в означених системах вміст феруму, навпаки, більший в нікелевмісних системах 96 – 82 мас.%, і, відповідно, менший в

цинковмісних 69 – 84 мас.%. Таким чином, за всіх експериментальних умов у складі продуктів РКД нами було отримано феришпінелі нестехіометричного складу, які слід розглядати як магнетит, допований катіонами нікелю або цинку.

#### 4.1.3. Термогравіметричні дослідження зразків

Для проведення термічних досліджень мінеральних сумішей, утворених на поверхні сталі за умов ротаційно-корозійного диспергування, ми вибрали чотири зразки, отримані в присутності солей цинку та нікелю. Комплексний аналіз нікелевмісної системи дав змогу встановити вплив аніонів на фазові перетворення зразків під дією температури.

Водночас, внаслідок наявності у складі вихідних продуктів РКД змішаних  $\text{Me(II)-Fe(II/III)-SO}_4^{2-}$ -ШПГ, нами було досліджено обидві сульфатовмісні системи, відповідно  $\text{NiSO}_4$  та  $\text{ZnSO}_4$ .

Згідно отриманих даних (рис. 4.3.), на всіх кривих ДТГ наявні два ендоефекти, перший із яких, зареєстрований у діапазоні температур 110-137 °С, співвідноситься із втратою зразками адсорбованої на поверхні частинок (адсорбційної) води.

Другий ендотермічний пік в температурному діапазоні 270-281 °С може бути віднесеним до дегідроксилації кристалічної решітки оксигідроксидів та їх перетворення на оксиди феруму (Таблиця 4.3). Водночас, в обох сульфатовмісних сумішах проявляється додатковий ендотермічний пік у температурному діапазоні 622-822 °С. Вказаний термoeфект супроводжується 28-30 % втратою маси зразків, що відображується на кривій ТГ.

Вірогідно, зменшення маси мінеральної суміші співвідноситься із фазовим перетворенням (дегідроксилацією) змішаних шаруватих подвійних гідроксидів та повним руйнуванням структури сульфатів, наявних в складі таких ШПГ.

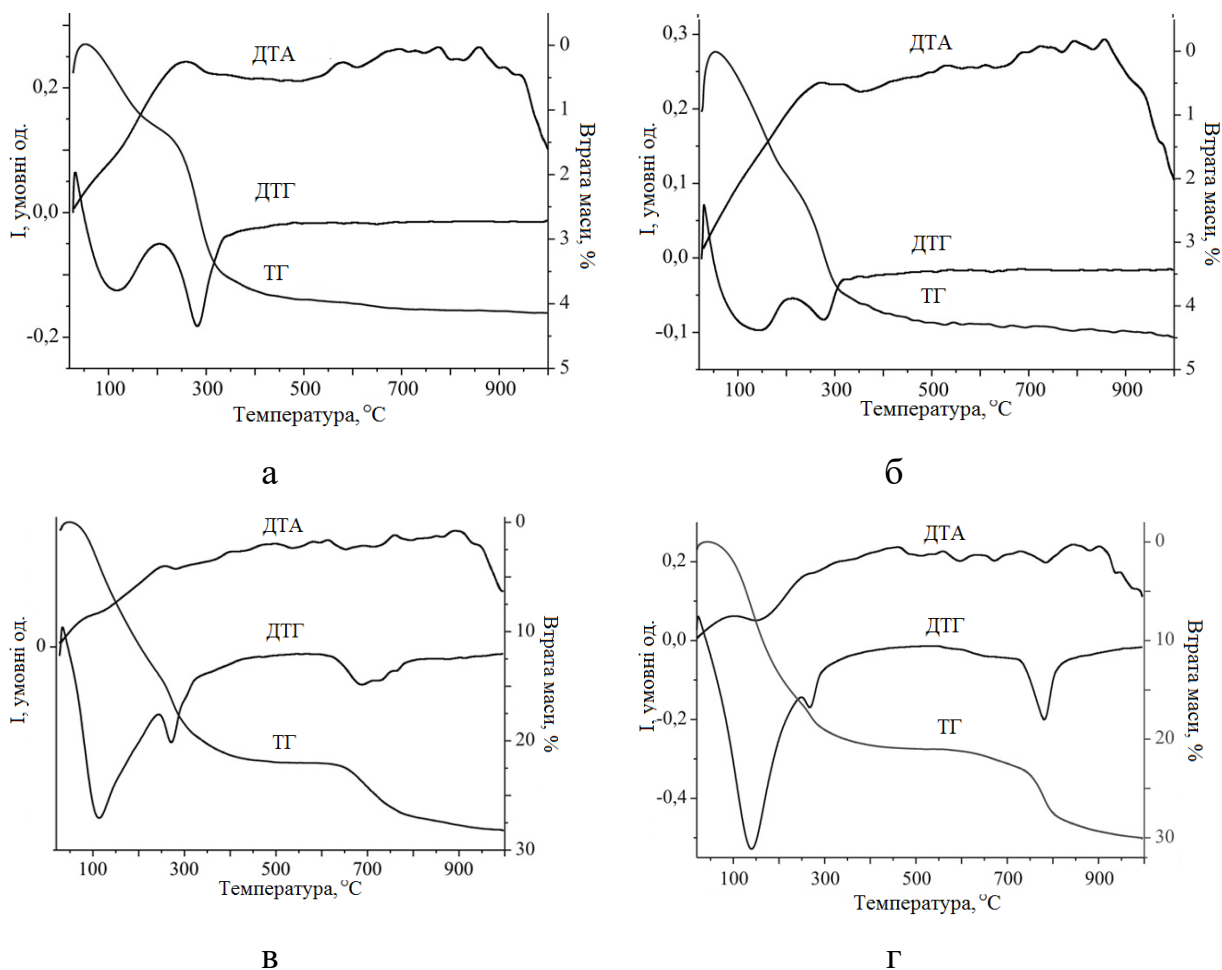


Рисунок 4.3 - Криві ТГ-ДТА мінеральних сумішей, отриманих на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами солей: а –  $\text{NiCl}_2$ ; б –  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; в –  $\text{NiSO}_4$ ; г –  $\text{ZnSO}_4$

З іншого боку, втрата маси обох нітрато- та хлоридовмісних зразків не перебільшує 4,5 %. Два екзотермічних ефекти (перегини кривих ДТГ) співвідносяться з окисненням катіонів феруму(II) в кристалічній решітці феришпінелі та фазовим перетворенням магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , допованого  $\text{Ni}^{2+}$  або  $\text{Zn}^{2+}$ , на магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при температурі 200-245 °С (перший) та поліморфним перетворенням  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 300-338 °С (другий).

Таблиця 4.3. Характеристика температурних ефектів, які проявилися при термогравіметричному аналізі мінеральних сумішей, утворених на поверхні сталі за умов ротаційно-корозійного диспергування

Водний розчин	Екзотермічні ефекти, °С			Екзотермічні ефекти, °С Перегін кривих ДТА		Загальна втрата маси, %
	H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>	Дегідрокси- лація	Руйну- вання ШПГ	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
NiCl <sub>2</sub>	113	281	–	200	338	4,5
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	131	274	–	208	312	4,5
NiSO <sub>4</sub>	110	270	622-784	238	320	28,2
ZnSO <sub>4</sub>	137	272	725-822	245	299	30,2

#### 4.1.4. Електронно мікроскопічні дослідження

СЕМ зображення мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі в присутності розчинів NiCl<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, представлені на рис. 4.4. В загальному випадку, морфологія залізо-оксидних і залізо-гідроксидних структур, утворених у відкритих системах на поверхні заліза та сталей, схожа, та не залежить від аніонного складу дисперсійного середовища, в якому проходить процес диспергування.

В той час, як оксигідроксиди феруму(III) характеризуються пластинчастою або ламелярною морфологією частинок (рис. 4.4 а, д, е, ж), частинки і агрегати феришпінелі відрізняються сферичною формою (рис. 4.4 г-е). Релікти змішаних Ni(II)-Fe(II-III) ШПГ, які належать до структури Green Rust I, показані на рис. 4.4 б, в. Їх морфологія може бути описана як хаотично розташовані платівки та ламелі.

В якості прикладу розподілу катіонів нікелю між складовими сумішей, отриманих методом РКД, ми привели енергодисперсійні спектри мінеральних



фаз, утворених на поверхні сталі, яка контактувала з розчином  $\text{NiCl}_2$  (Таблиця 4.4). Середня кількість нікелю, яка асоційована із лепідокрокітом, становить  $\sim 4,9$  мас.%; його вміст в структурі гетиту дорівнює  $\sim 0,75$  мас.%. В магнетиті (феришпінелі) вміст нікелю зростає до 8,7 мас.%. Середній вміст феруму в усіх зразках становить  $\sim 72,78$  мас.%, а вміст кисню дорівнює  $\sim 22,23$  мас.%.

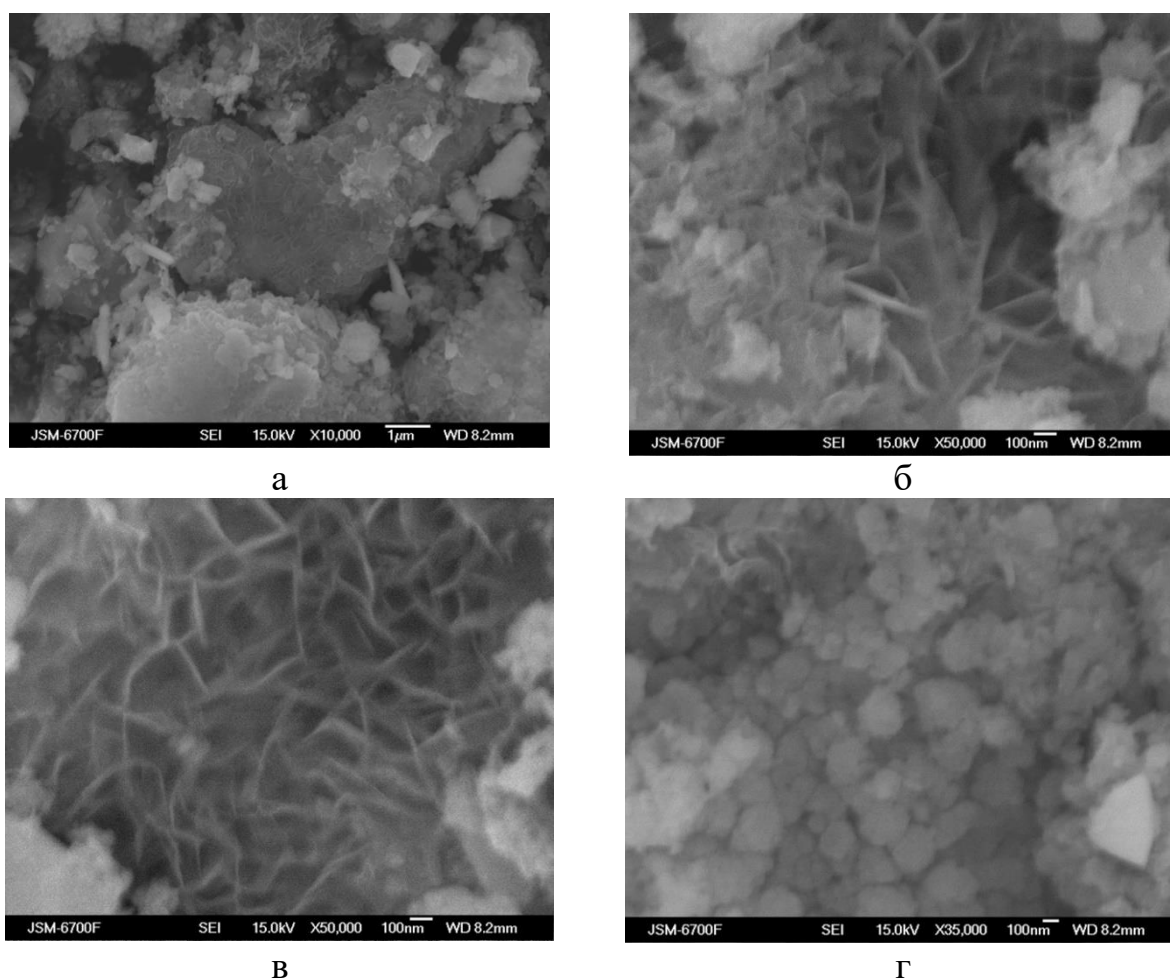
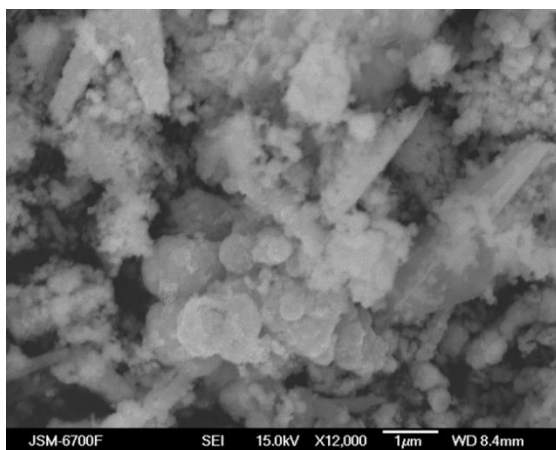
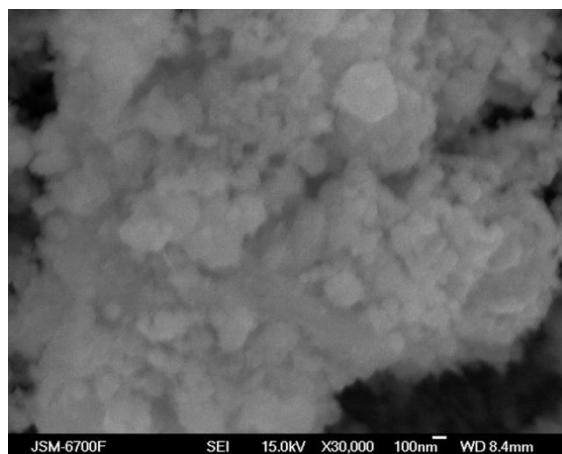


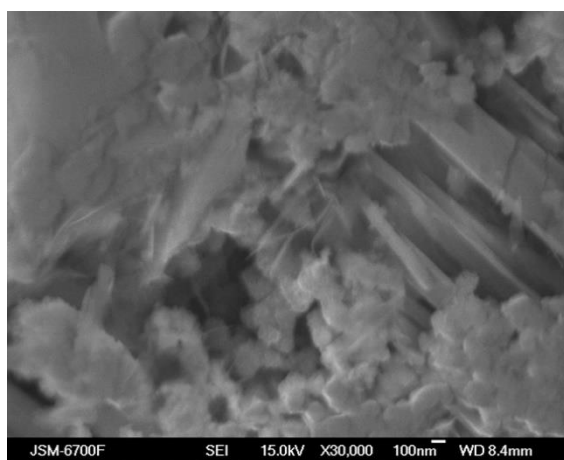
Рисунок 4.4 - СЕМ зображення мінеральних фаз, отриманих на поверхні сталі в процесі ротаційно-корозійного диспергування в присутності водних розчинів солей: а – загальний вид поверхневих структур (система  $\text{NiCl}_2$ ), б, в – змішані  $\text{Ni(II)-Fe(II-III)}$  ШПГ, г – феришпінель  $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (система  $\text{NiCl}_2$ )



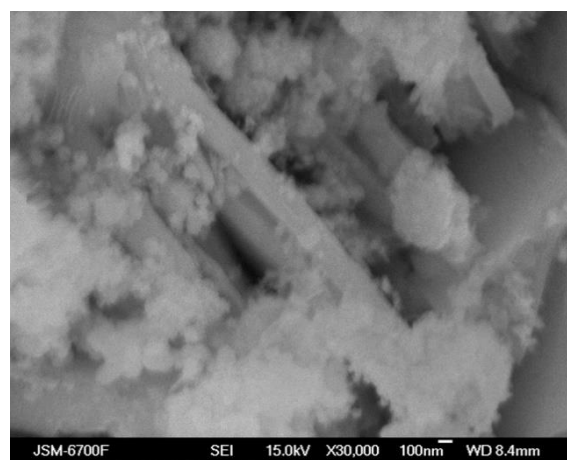
Д



Є



є



ж

д – загальний вид поверхневих структур (система  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ), є – феришпінель  $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (система  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ); е, ж – платівки лепідокрокіту та сферичні частинки феришпінелі (система  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )

Рисунок 4.4, аркуш 2

Таблиця 4.4. Розподіл хімічних елементів у складі мінеральних фаз, отриманих на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами хлориду нікелю (ЕДС)

Мінеральна фаза	№ зразків	Кількісний розподіл хімічних елементів, мас. %				
		O	Fe	Ni	Mn	S
Лепідокрокіт	1	22,23	71,65	4,32	1,80	–
	2	22,23	69,86	4,88	3,03	–
	3	22,23	70,72	5,26	1,80	–
	4	22,95	67,83	6,46	1,98	0,79
	5	22,24	71,83	3,52	2,41	–
Гетит	1	22,27	77,73	–	–	–
	2	22,26	76,70	1,04	–	–
	3	22,25	75,90	1,85	–	–
	4	22,26	76,90	0,84	–	–
	5	22,27	77,70	0,03	–	–
Фе-ри-ші-нель	1	22,14	66,14	11,57	0,14	–
	2	22,21	70,45	5,82	1,51	–

4.2. Магнітні властивості мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі в присутності катіонів цинку і нікелю

Для визначення магнітних характеристик цинко- і нікелевмісних структур ми провели дослідження як вихідних сумішей, утворених за температури 50 °С в присутності водних розчинів хлоридів і сульфатів відповідних металів, так аналогічних зразків, які були прожарені за температур 440 та 750 °С після попереднього висушування на поверхні сталевго електроду.

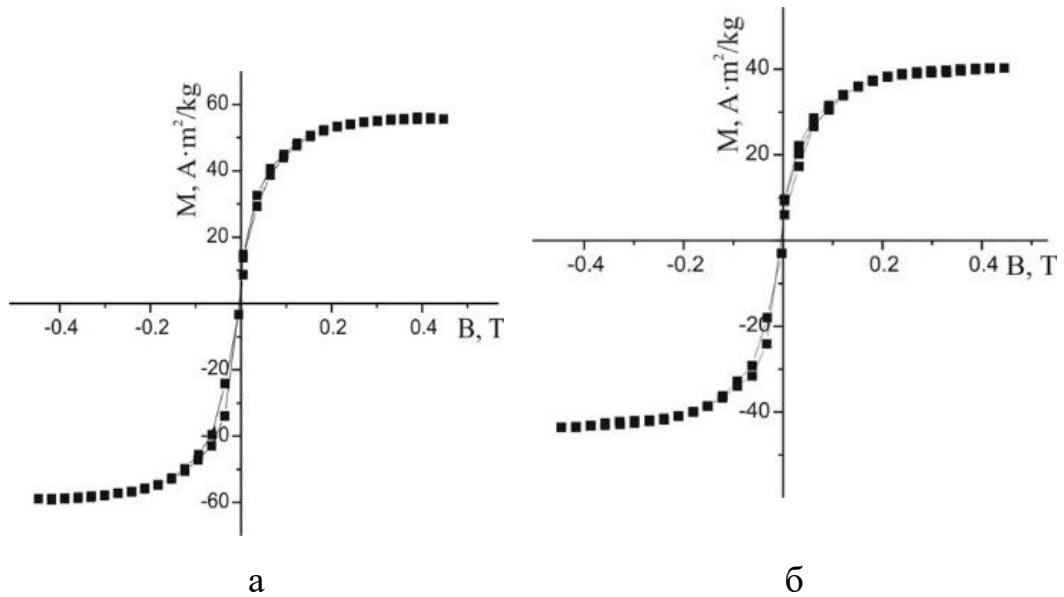


Рисунок 4.5 - Криві намагніченості дисперсних залізо-оксидних і залізо-гідроксидних сумішей, отриманих за  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  на поверхні сталі, яка контактувала з водними розчинами: а –  $\text{NiCl}_2$ , б –  $\text{ZnCl}_2$

Дослідження магнітних властивостей структур, отриманих при проведенні ротаційно-корозійного диспергування в присутності розчинів хлоридів цинку та нікелю, довело відсутність у всіх зразків залишкової намагніченості ( $M_r$ ) та коерцитивності ( $H_c$ ). Намагніченість насичення ( $M_s$ ) нікелевмісних зразків, які були утворені на поверхні сталі за  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 24 год, дорівнює  $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (рис. 4.5 а). Показово, що зростання температури прожарювання зразків призводило до зниження намагніченості насичення сумішей, отриманих у присутності розчинів хлориду нікелю, до  $40 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  при  $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  та до  $7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  при  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Водночас, порошки, які були отримані у системі сульфату нікелю показали намагніченість насичення  $M_s$   $32 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  при  $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

При використанні у якості дисперсійного середовища хлориду цинку дисперсні фази, утворені на поверхні сталі за  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , показали намагніченість насичення  $40 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (рис. 4.5 б). Підвищення температури прожарювання зразків до  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  призвело до зниження параметру  $M_s$  до 5

$A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ , а подальше підвищення температури до  $750^\circ C$  сприяло збільшенню  $M_s$  до  $27 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ . Вірогідно, такий феномен відповідає фазовому перетворенню магнетиту на поліморфні оксиди феруму, доповані катіонами цинку.

Отже, всі дисперсні суміші, отримані за температури  $50^\circ C$  в системах хлоридів цинку та нікелю, демонструють суперпарамагнітні властивості та належать до магнітом'яких зразків.

#### 4.3. Термічна гомогенізація мінеральних сумішей, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування в системах $St3-H_2O-O_2-CuSO_4$ і $St3-H_2O-O_2-CoSO_4$

Одним із важливих фізичних чинників, який визначає фазовий склад, структуру, морфологію та розмір частинок ферум-оксигеновмісних сполук в процесі синтезу, є температура. В загальному випадку термічна обробка ферумовмісних осадів призводить до їх гомогенізації внаслідок дегідратації фаз оксигідроксидів та поліморфних перетворень фаз оксидів [248].

Для вивчення термічної поведінки мінеральних сумішей, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування, нами було вибрано дві системи, які відрізняються одна від одної за рядом показників, зокрема природою допованих катіонів (кобальту або купруму); складом головної мінеральної фази, яка фіксує доповані катіони (феришпінель або ШПГ); механізмом фіксації катіонів (входження в кристалічну решітку магнетиту або їх адсорбція на поверхні оксигідроксидів феруму), а також магнітними властивостями вихідних сумішей. Таким вимогам відповідають суміші, отримані в системах сульфатів кобальту і купруму після 1 год контакту сталевого електроду з водою та його подальшого перенесення у відповідні розчини солей із концентрацією катіонів  $100 \text{ мг/дм}^3$  та значенні рН середовища 6,5. Температурою проведення процесу формування таких

сумішей вибрано 50 °С. Отримані суміші висушували протягом 1 доби на відкритому повітрі, механічним шляхом відокремлювали з поверхні електроду, розтирали в агатовій ступці та прогрівали в індукційній печі марки SNOL 6,7/1300 протягом однієї години за температур 80, 170, 250, 440, 740, 900 та 1200 °С. Для всіх зразків проводили термогравіметричні, рентгенофазові, рентгенфлуоресцентні та магнітометричні дослідження.

#### 4.3.1. Рентгенофазовий аналіз прогрітих зразків

Рентгенофазовий аналіз мінеральних сумішей, отриманих при проведенні ротаційно-корозійного диспергування в системах  $Cm3-H_2O-O_2-CuSO_4$  і  $Cm3-H_2O-O_2-CoSO_4$ , вказує на те, що до складу вихідних зразків (без прожарювання) крім фази магнетиту або нестехіометричної феришпінелі входять оксигідроксиди феруму(III): лепідокрокіт і гетит. На дифрактограмах представлені характеристичні рефлекси трьох перелічених ферум-оксигеновмісних фаз (рис. 4.6). Цифрами позначені мінеральні фази: 1 – змішаних ШПГ гідроксисульфатного складу, 2 – лепідокрокіту, 3 – магнетиту (феришпінелі), 4 – гетиту, 5 – магеміту, 6 – гематиту.

Годинна витримка зразків за температури 80 та 170 °С не призводить до суттєвих змін як фазового складу дисперсного осаду, так і інтенсивності відповідних рефлексів на дифрактограмах. Водночас, при 170 °С з'являється слабкий 25 % рефлекс гематиту (012) (JCPDS файл № 33-0664), в той час як його характеристичний 100 % пік (104) перекрито рефлексом (130) гетиту, а 50 % пік (110) практично співпадає із найінтенсивнішим рефлексом (311) феришпінелі.

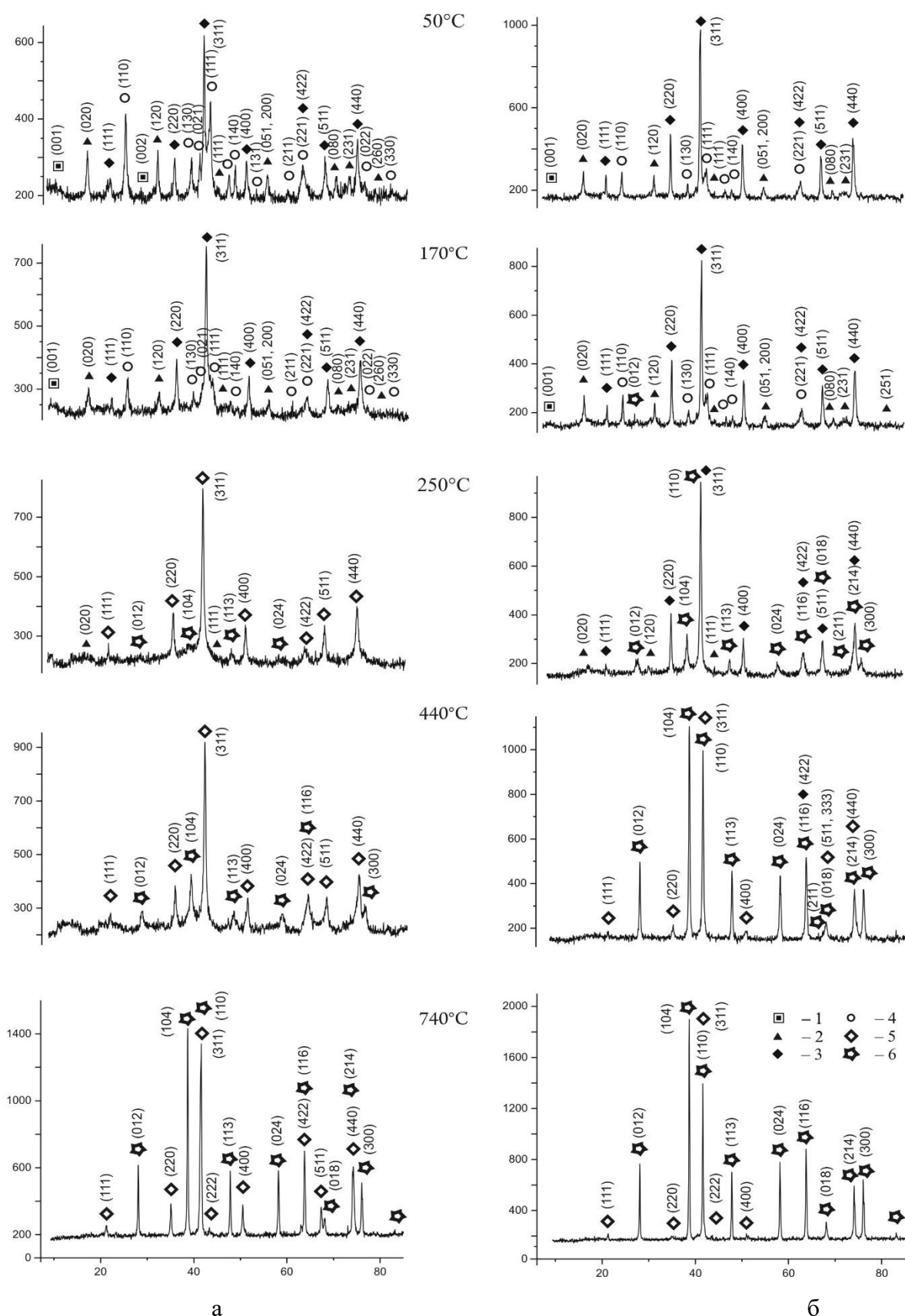


Рисунок 4.6 - Дифрактограми зразків мінеральних сумішей, отриманих на поверхні сталі при її попередньому 1 год контакті з дистильованою водою за  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  та перенесенні електроду в розчині: а – сульфату кобальту, б – сульфату купруму.

Підвищення температури прожарювання до 250 °C призводить до повного зникнення фази гетиту із складу осаду та залишку незначної кількості лепідокрокіту, для якого головні рефлекси незначно перевищують рівень фону дифрактограми. За таких умов головною мінеральною фазою стає феришпінель.

Водночас, ідентифікація неперекритих іншими фазами піків гематиту (012), (104), (113), (024) та (300) чітко вказує на наявність цієї структури у складі осаду. При витримці зразка протягом години за температури 440 °C до складу осаду входить переважно гематит. В той же час, за зміною відносної інтенсивності рефлексів феришпінелі, можна зробити припущення про фазове перетворення магнетиту на магеміт для якого, на відміну від магнетиту, характерні лише кілька характеристичних піків: (220), (311), (400) і (440), при цьому відносна інтенсивність (440) рефлексу магеміту нижча (~ 53 %) (JCPDS файл № 04-0755) порівняно з його інтенсивністю для фази магнетиту (70 % відповідно до JCPDS файл № 07-322 або 80% відповідно до JCPDS файл № 01-1111). Розрахунок розміру первинних частинок (кристалітів) ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз, проведений за рівнянням Дебая-Шеррера, показав, що для системи сульфату кобальту кристаліти гетиту мають розмір 15,7 нм (в діапазоні температур 50-170 °C), а лепідокрокіту, відповідно, 15,5 нм при  $T = 50$  °C і 11,6 нм при  $T = 170$  °C. Розмір частинок магнетиту складає 22 нм при  $T = 50$  °C та ~18 нм при  $T = 170$  °C. Первинні частинки кобальтовмісного магеміту в діапазоні 250-450 °C мають розмір 16,4 нм, а гематиту 17 нм при  $T = 450$  °C та, відповідно, 19,7 нм при  $T = 740$  °C.

Для системи сульфату купруму розмір первинних частинок оксигідроксидів феруму при  $T = 50$  °C складає 18,9 нм (гетит) і 17 нм (лепідокрокіт), а при температурі прожарювання 170 °C він становить 23,6 нм (гетит) і 15,5 нм (лепідокрокіт). Водночас, розмір кристалітів магнетиту у діапазоні температур від 50 до 170 °C залишається незмінним і становить 24,7 нм. Розмір частинок магеміту зменшується від 19,7 нм до 16,5 нм при



температурах прожарювання зразка 250 і 450 °С, відповідно. Розмір частинок гематиту при  $T=450$  °С становить 22 нм, а при  $T=740$  °С дорівнює 28,2 нм.

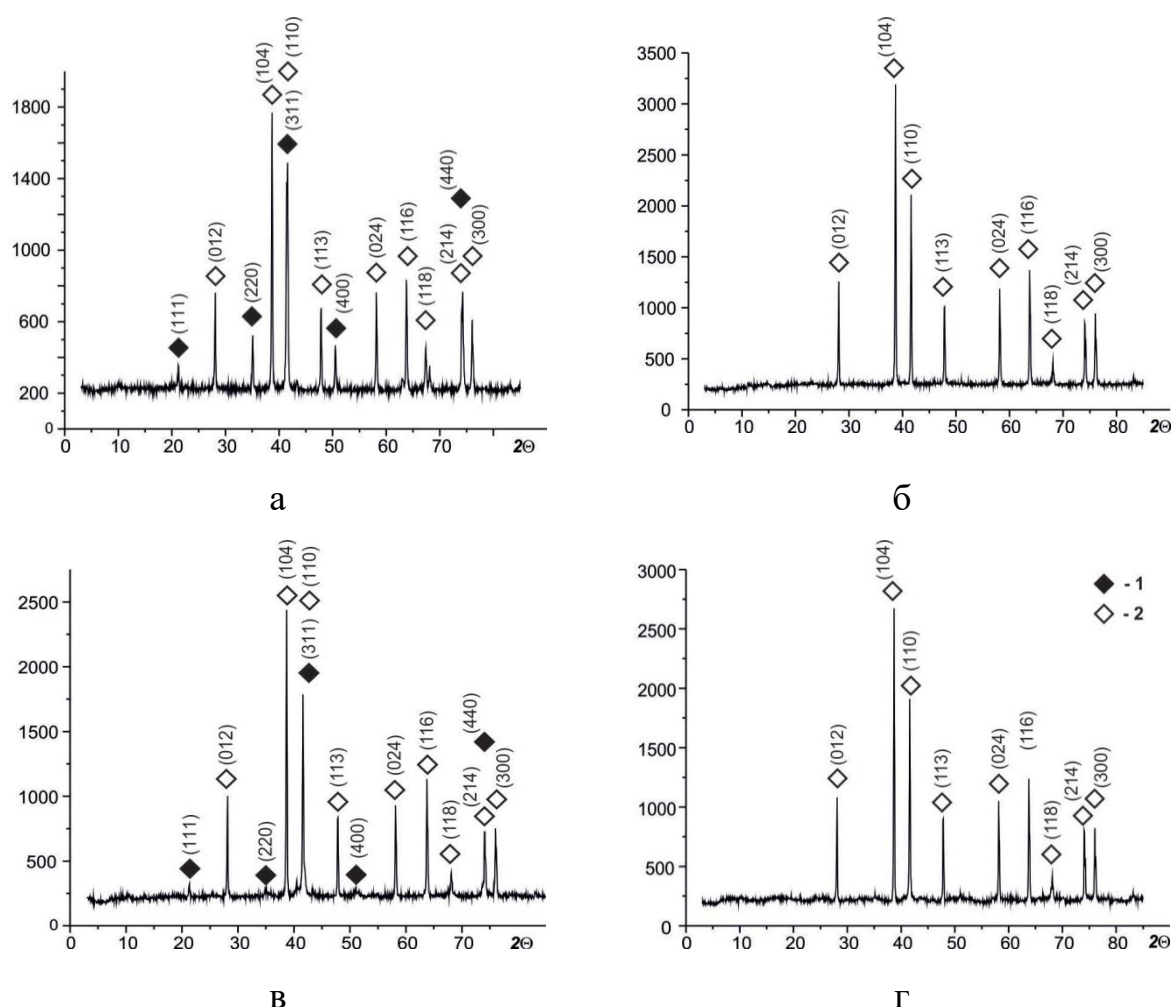


Рисунок 4.7 – Дифрактограми зразків, отриманих в процесі ротаційно-корозійного диспергування в присутності водних розчинів солей: а –  $\text{CuSO}$  (900°С); б –  $\text{NiSO}$  (900°С); в –  $\text{CoSO}$  (900°С); г –  $\text{CoSO}$  (1200°С); в лапках наведено температури прожарювання порошків протягом 1 год. Цифрами позначено фази: 1 – магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 2 – гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Враховуючи факт утворення двофазних систем *гематит – магеміт* за температури прожарювання зразка 740 °С, а також даних літературних першоджерел щодо термічної гомогенізації оксидів шляхом перетворення ШПГ прекурсору в діапазоні температур від 900 до 1300 °С, про що буде йтися

нижче, нами були проведені додаткові дослідження, при яких вихідні зразки кобальт- і купрумвмісних сумішей прожарювали впродовж однієї години за температур 900 та 1200 °С [249].

Таблиця 4.6. Характеристика параметрів кристалічних решіток та розмір первинних частинок вихідних та прожарених залізо-оксидних та залізо-гідроксидних зразків, отриманих методом РКД у сульфатовмісних системах

Склад дисперсійного середовища	Мінеральні фази вихідних сумішей			Продукти їх термічного перетворення	
	$\gamma$ -FeOOH	$\alpha$ -FeOOH	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T=900°C)	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T=1200°C)
NiSO <sub>4</sub>	a=0,3876 b=1,2546 c=0,3059 V=0,1482 d=13,7	a=0,4630 b=0,9969 c=0,3016 V=0,1392 d=14,59	a=0,8370 V=0,5864 d=24,8	a=0,5040 c=1,3761 V=0,5071 d=20,6	a=0,5042 c=1,3764 V=0,5073 d=24,5
CuSO <sub>4</sub>	a=0,3878 b=1,2608 c=0,3602 V=0,1498 d=11,68	a=0,4648 b=0,9966 c=0,3040 V=0,1408 d=8,63	a=0,8394 V=0,5914 d=14,27	a=0,5051 c=1,3742 V=0,5090 d=21,1	–
CoSO <sub>4</sub>	a=0,3872 b=1,2620 c=0,3051 V=0,1491 d=9,3717	a=0,4646 b=0,9953 c=0,3017 V=0,1395 d=13,3990	a=0,8398 V=0,5923 d=16,728	a=0,5004 c=1,3824 V=0,5001 d=20,4	a=0,5040 c=1,3557 V=0,5070 d=27,5

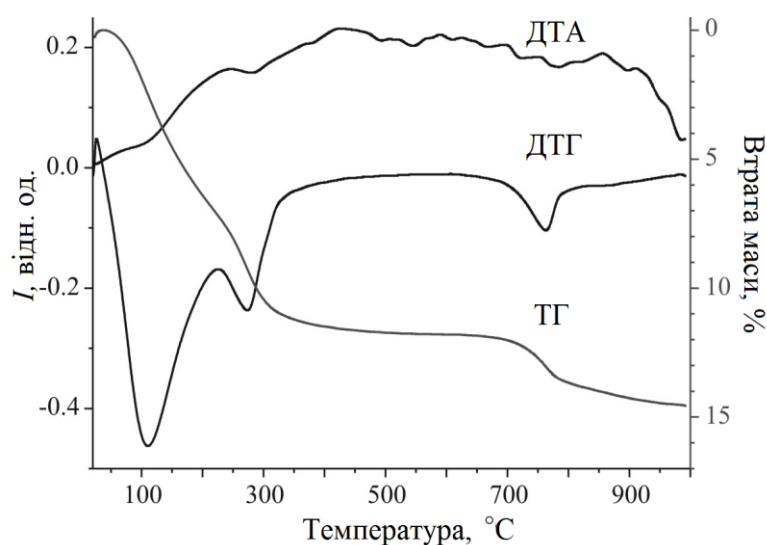
Результати аналізу рентгенограм довели (рис. 4.7), що незалежно від природи катіонів, наявних у дисперсійному середовищі, прожарювання зразків за температур 900 та 1200 °С призводить до утворення практично гомогенної фази гематиту (альфа- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) із середнім розміром кристалітів  $\sim 20,7$  нм.

Водночас, в зразках купрум- та кобальтовмісних систем, прожарених за  $T = 900$  °С, спостерігаються незначні рефлекси феришпінелі, ймовірно магеміту, рис. 4.7 а та рис. 4.7 в, відповідно. Підвищення температури прожарювання до 1200 °С, як було показано на прикладі кобальтовмісної системи, веде до зникнення домішки феришпінелі та утворення гомогенної фази гематиту (рис. 4.7 г). Натомість, у нікелевмісній системі мономінеральна фаза гематиту утворюється вже за  $T = 900$  °С (рис. 4.7 б). Дані параметрів кристалічних решіток отриманих мінеральних фаз та розміри їх первинних частинок (ОКР) наведені в Таблиці 4.6.

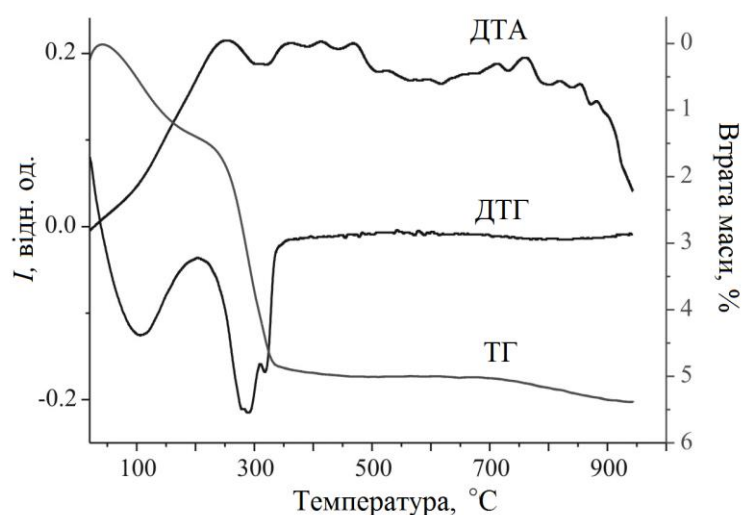
#### 4.3.2. Термогравіметричні дослідження вихідних сумішей

Результати термічних досліджень вихідних зразків мінеральних сумішей, отриманих в системах  $\text{Sm}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CuSO}_4$  і  $\text{Sm}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoSO}_4$ , наведено на Рис. 4.8. При прожарюванні кобальтовмісної суміші (Рис. 4.8 а), на кривій ДТГ спостерігається три екзоефекти за температур, °С: 110, 270 і 760, перший з яких відповідає видаленню адсорбційно-зв'язаної води, другий – дегідроксилації решіток оксигідроксидів феруму, а третій, вірогідно, дегідроксилації змішаних шаруватих гідроксидів феруму та кобальту і деструкції сульфатів. Два перегини на кривій ДТГ при 220 та 334 °С, вказують на перетворення магнетиту, докованого катіонами кобальту, на магеміт, другий – на початок перетворення магеміту на гематит. Загальна втрата маси становить 14,7 %. Для зразка купрумовмісної суміші (Рис. 4.8 б), проявляються три ендоефекти: при 105 °С, який реєструє видалення адсорбційно-зв'язаної

води, і подвійний, при 280 і 318 °С, що вказують на дегідроксилацію поліморфних оксигідроксидів феруму (гетиту і лепідокрокіту) та екзоефекти (перегини кривих ДТГ) при  $T = 200$  °С і 330 °С, які відповідають перетворенню магнетиту на магеміт та, відповідно, початку перетворення магеміту на гематит. Загальна втрата маси дорівнює 5,4 %. Звертає на себе увагу відсутність додаткового ендоефекту за  $T > 600$  °С, який характеризує руйнування ШПГ змішаного складу.



а



б

Рисунок 4.8 - Дані термогравіметричних досліджень зразків мінеральних сумішей, отриманих в системах: а –  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoSO}_4$ , б –  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CuSO}_4$

Таким чином, принципова відмінність в ході кривих ДТГ полягає у проявленні додаткового ендотермічного ефекту у зразку мінеральної суміші, отриманої в кобальтовмісній системі, що, на нашу думку, пояснюється наявністю в складі означеної суміші фази змішаних шаруватих подвійних гідроксидів кобальту та феруму (рис. 4.6 а). Для порівняння, відмінність гомогенних ШПГ змішаного складу, отриманих методом співосадження, від поліфазних мінеральних сумішей, утворених методом РКД, полягає в тому, в першому випадку на кривих ДТГ виникав єдиний великий сумарний ендоефект в діапазоні температур від  $T = 20$  °С (кімнатної температури) до  $T = 150$  °С, пов'язаний із комплексом перетворень: видаленням міжшарової води, дегідроксилацією кристалічної решітки гідроксидів та декомпозицією міжшарових аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$  [250].

#### 4.3.3. Дослідження розподілу катіонів у прожарених зразках (РФС)

Згідно даних рентгенфлуоресцентної спектроскопії, вміст купруму в складі мінеральної суміші, при її прожарюванні в діапазоні температур від 50 до 740 °С, не змінюється та становить ~6 мас.%. Для суміші, отриманої в присутності катіонів кобальту, вміст останнього з підвищенням температури нагріву печі поступово зростає і складає: ~ 7,7 мас.% в діапазоні температур 50-80°С; ~ 10,8 мас.% в діапазоні температур 170-250 °С та ~ 11 мас.% в діапазоні  $T$  450-740 °С. Вірогідною причиною зростання концентрації кобальту в зразку пов'язане із наявністю у складі осаду змішаних шаруватих подвійних гідроксидів кобальту та феруму, повне перетворення яких зареєстровано при  $T \sim 760$  °С. Подальше підвищення температури до 900 та 1200 °С веде до незначного росту вмісту катіонів купруму Fe: Cu – 93:7 (мас.%) та кобальту Fe: Co – 91,2:8,8 (мас.%) у складі зразків. Для порівняння, розподіл катіонів у нікелевмісних зразках дорівнює Fe: Ni – 82:18 (мас.%), але навіть у цьому випадку співвідношення не відповідає стехіометричному для

феришпінелей, отже, у всіх випадках ми отримуємо ультрадисперсний оксид феруму (гематит), допований катіонами відповідних металів.

#### 4.3.4. Морфологія частинок

На рис. 4.9 наведено СЕМ зображення зразків вихідних сумішей, отриманих у системах  $Cm3-H_2O-O_2-CoSO_4$  і  $Cm3-H_2O-O_2-CuSO_4$ , які були отримані при  $T=50^\circ C$ , та цих же зразків, прогрітих за температури  $440^\circ C$  протягом 1 год.

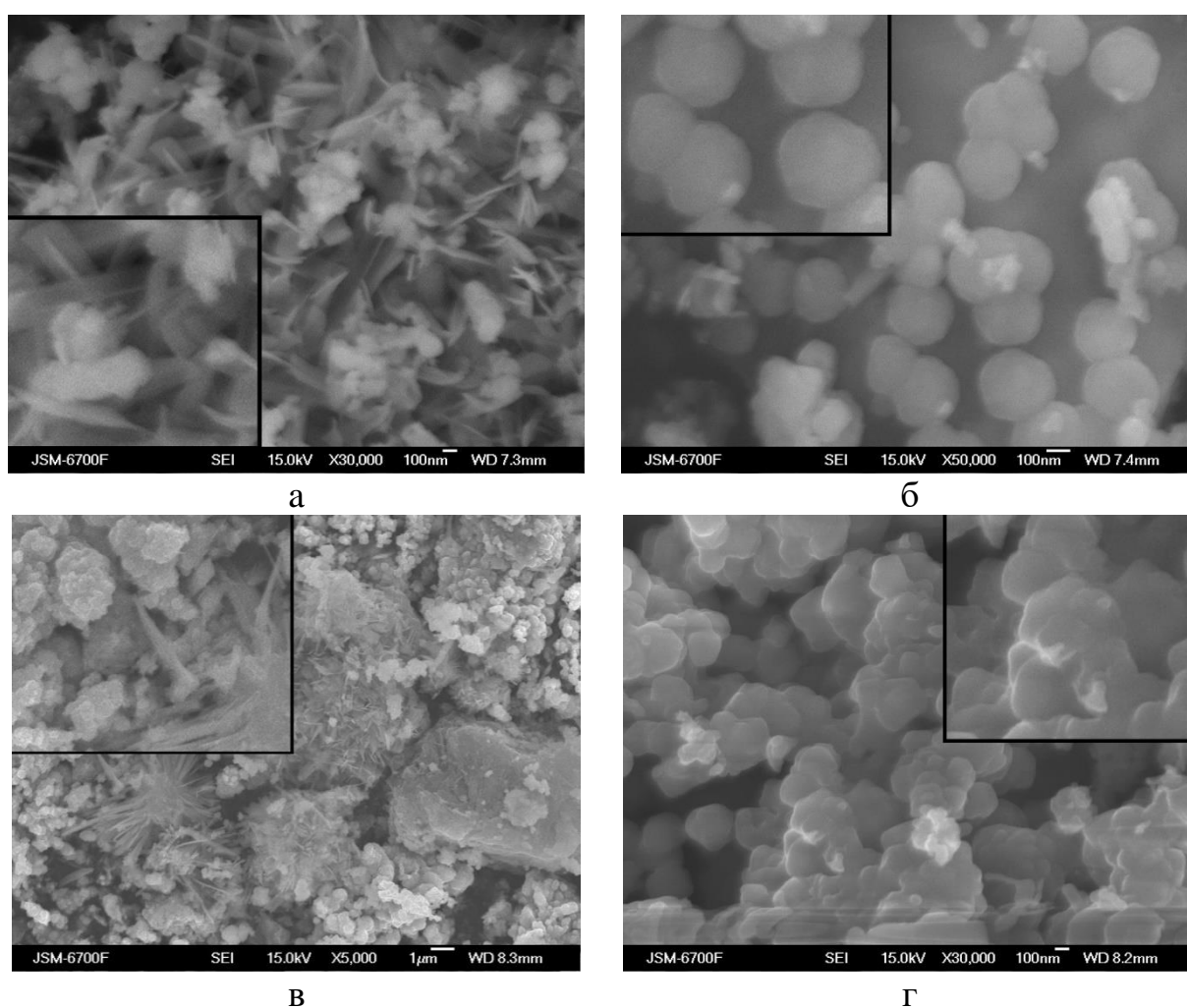


Рисунок 4.9 - СЕМ зображення дисперсних мінеральних фаз, отриманих на поверхні сталі при її контакті з розчинами сульфату кобальту за температури,  $^\circ C$ : а – 50, б – 440 та розчинами сульфату купруму за  $T, ^\circ C$ : в – 50, г – 440

Так, для обох вихідних зразків (рис. 4.9 а та рис. 4.9 в) характерна наявність структур із різною морфологією частинок і агрегатів, серед яких виділяються частинки допованого відповідними катіонами магнетиту (ферішпінелі) сферичної форми, пластинчаті частинки змішаних шаруватих подвійних гідроксидів і лепідокрокіту та голчасті частинки гетиту. Нагрівання вихідних сумішей до 440 °С призводить до гомогенізації зразків і формування, в обох випадках, однорідних за морфологією структур, які можуть бути віднесені до фаз магеміту (рис. 4.9 б) або гематиту (рис. 4.9 г).

На рис. 4.10 представлені СЕМ зображення агрегатів гематиту із зернами платівчастої форми, що, вірогідно, пов'язано із успадкуванням ними вихідної структури ШПГ змішаного складу та лепідокрокіту, яка зберіглася внаслідок швидкого фазового перетворення сполук під час прожарювання зразків.

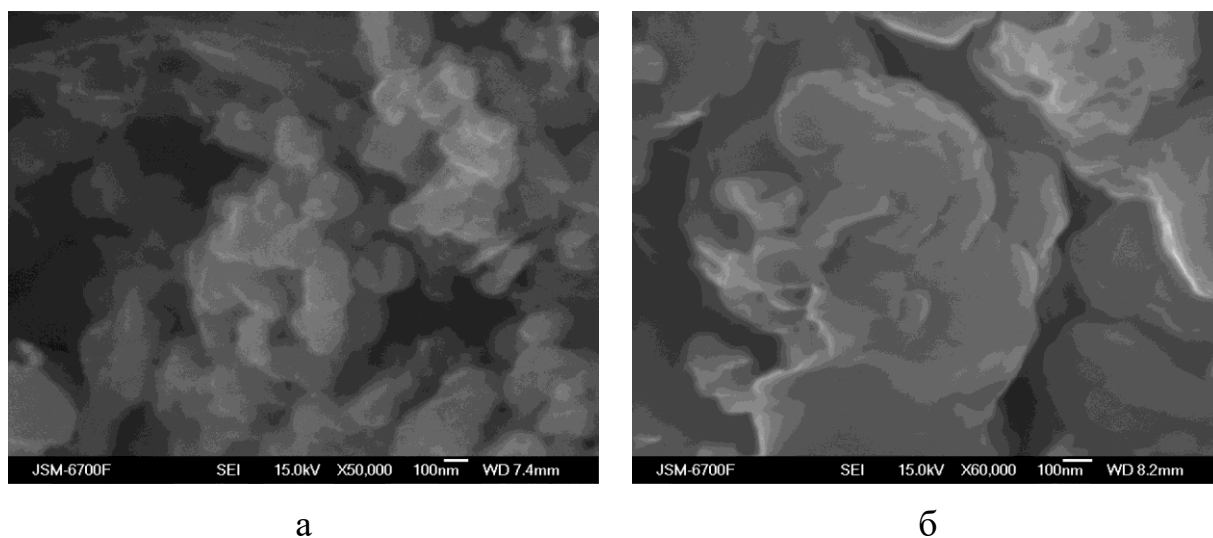


Рисунок 4.10 - СЕМ зображення агрегатів гематиту, які утворилися після прожарювання продуктів ротаційно-корозійного диспергування, отриманих в присутності водних розчинів: а– $\text{CoSO}$ ; б– $\text{CuSO}$

Таким чином, на підставі отриманих експериментальних даних можна простежити розвиток (трансформацію) мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі, яка контактувала з водними розчинами сульфату кобальту та

купруму, за умов прожарювання зразків в індукційній печі в діапазоні температур 50-1200 °С. Згідно даних РФА, в діапазоні температур 50-170 °С у системі співіснують феришпінель і два поліморфних оксигідроксиди феруму (гетит і лепідокрокіт). Підвищення температури до 250 °С веде до зникнення фаз оксигідроксидів із складу осаду, фазового перетворення магнетиту на магеміт і появи слабких рефлексів гематиту. В діапазоні температур 440-750 °С у складі всіх осадів сумісно існують дві поліморфні модифікації оксидів феруму – магеміт і гематит, а в температурному діапазоні 900-1200 °С, в залежності від природи катіону, який доує магеміт, в осадах залишається єдина фаза гематиту. Дані диференційно-термічного аналізу за температурами ендо- та екзоефектів дали змогу уточнити температури фазових перетворень складових мінеральних сумішей, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування. Зокрема, при  $T = 105-110$  °С зафіксовано видалення адсорбційно-зв'язаної (неструктурної) води з поверхні мінеральних фаз. При  $T 270-280$  °С в осаді проходить дегідроксилація оксигідроксидів феруму; при  $T 200-220$  °С магнетит перетворюється на магеміт, а при  $T \sim 330$  °С магеміт починає трансформуватися в гематит. Показово, що в присутності сульфату кобальту осад містить змішані шаруваті подвійні гідроксиди феруму та кобальту, зневоднення яких проходить лише при 760 °С. Вірогідно, що саме із цією фазою асоціюється максимальна кількість кобальту. В той час, як вміст купруму залишається сталим (6 мас.% у всьому температурному діапазоні (50-740 °С), вміст кобальту, при зневодненні осаду, поступово зростає від 7,7 ( $T = 50$  °С) до 11 мас.% ( $T = 740$  °С), а нікелю – до 18 мас.% ( $T > 900$ °С).

#### 4.4. Відмивання прогрітих гомогенізованих зразків у розчинах кислот

При дослідженні фізико-хімічних властивостей ферум-оксигеновмісних мінеральних фаз є важливим питання хімічного складу продуктів термічного перетворення, зокрема, наявність або відсутність катіонів перехідних *3d-*



металів у продуктах перетворення вихідної дисперсної суміші. Як показали дослідження природних зразків гетиту та гематиту, вони можуть вмішувати у своїй структурі ряд елементів, таких як Al, Ti, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ni, Mo та інші [251-253]. Механізм включення катіонів металів до кристалічної решітки гетиту пов'язаний із заміщенням ними катіонів феруму(III). Зокрема, експериментально було встановлено що, катіони феруму(III) можуть бути заміщені на інші катіони, наприклад, кобальту [254] або нікелю [255].

Подальші дослідження продуктів термічного перетворення нікелевмісного гетиту [255-256] дають підстави вважати, що катіони феруму(III) також заміщуються катіонами нікелю(II) в структурі гематиту. Водночас, параметри кристалічної решітки гематиту, який було синтезовано в діапазоні температур від 300 до 800 °С, чітко корелюють із параметрами решітки фаз-прекурсорів (феригідриту або гетиту), що містять у своїй структурі катіони нікелю [257]. Фазові перетворення гетиту, допованого катіонами нікелю, на відповідний гематит, при поступовому підвищенні температури проходить стадію формування магеміту, допованого катіонами нікелю. В таких умовах нікель дифундує до поверхні гематиту в межах усього ряду перетворень  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$  [258]. Водночас, автори роботи [258] притримуються думки про те, що нагрівання магеміту до  $T < 320$  °С призводить до видалення більш ніж 60 % катіонів Co, Ni, Zn, та Cu із структури  $\gamma-Fe_2O_3$  без їх подальшого входження у кристалічні ґратки гематиту. Але у випадку, коли гематит було отримано шляхом 3 годинного прожарювання при  $T = 650$  °С магеміту, який містив незначну кількість катіонів Co, Ni, Zn, Cu, Mn, V, Al або Cr, інтенсивність і положення рефлексів на дифрактограмах не змінилися [259]. Водночас, наявність домішкових катіонів кобальту, купруму, цинку або нікелю в структурі магеміту може впливати на температуру його перетворення на гематит внаслідок стабілізації кубічної решітки магеміту та ускладнення її трансформації в гексагональну решітку гематиту. При цьому деякі катіони принципово не сумісні із структурою гематиту [259].

Дослідження зразків мінеральних сумішей, отриманих при проведенні ротаційно-корозійного диспергування у сульфатовмісних системах, підтвердили, що катіони купруму та кобальту асоціюються із мінеральними фазами або входять в структуру деяких з них. В першу чергу мова йде про змішані шаруваті подвійні гідроксиди та магнетит (феришпінель). В другу - мається на увазі поліморфні модифікації оксигідроксидів феруму – гетит або лепідокрокіт.

Результати експериментальних досліджень кислотного «вилуговування» катіонів металів із складу прожарених сульфатовмісних зразків наведено в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7. Масовий розподіл металів у розчині після їх контакту з мінеральними сумішами залізо-оксидних фаз, які були отримані методом РКД та прожарені впродовж години за відповідних температур

Склад розчинів та температура прожарювання зразка	Ступінь розведення HCl в дистильованій воді	Fe, мас.%	Me, мас.%
ZnSO <sub>4</sub> T = 740 °C	H <sub>2</sub> O	–	–
	1:10	44,5	55,5
	1:7	37,0	63,0
	1:5	31,0	69,0
CuSO <sub>4</sub> T = 440 °C	H <sub>2</sub> O	31,0	69,0
	1:10	27,0	73,0
	1:7	25,1	74,9
	1:5	32,0	68,0
CoSO <sub>4</sub> T = 250 °C	H <sub>2</sub> O	81,6	18,4
	1:10	81,8	18,2
	1:7	81,7	18,3
	1:5	81,5	18,5

Так, для сумішей поліморфних оксидів феруму(III), утворених в системі  $Sm_3-H_2O-O_2-CoSO_4$ , які, після висушування та видалення з поверхні сталі, контактували впродовж доби з водою та водними розчинами хлоридної кислоти, у дисперсійному середовищі наявно 18 мас.% кобальту та, відповідно, 82 мас.% феруму. При цьому, ступінь розведення HCl не впливає на катіонний склад розчину, утвореного після контакту із дисперсним залізо-оксидним осадом. При вилуговуванні зразків, отриманих у системі  $Sm_3-H_2O-O_2-CuSO_4$  та прожарених за температури 440 °C, в дисперсійне середовище надходить від 68 до 75 мас.% купруму. Для зразків, отриманих в системі  $Sm_3-H_2O-O_2-ZnSO_4$  та прожарених за температури 740 °C в дисперсійному середовищі переважають катіони цинку (від 55 до 69 мас.%).

Таким чином, можна припустити, що при прожарюванні зразків, цинк і купрум дифундують до поверхні оксидів феруму та надходять у дисперсійне середовище шляхом десорбції з їх поверхні, а кобальт фіксується в структурі оксидів феруму. Вхідження катіонів кобальту у кристалічну решітку продуктів термічного перетворення мінеральних сумішей – поліморфних модифікацій оксидів феруму, а також декларована відсутність токсичності обох мінеральних фаз (магеміту і гематиту), про що йшлося вище, може стати визначальним чинником для їх практичного використання при проведенні медико-біологічних досліджень.

4.5. Дослідження магнітних властивостей допованих катіонами кобальту та купруму мінеральних сумішей поліморфних оксидів феруму, після термічної обробки (прожарювання)

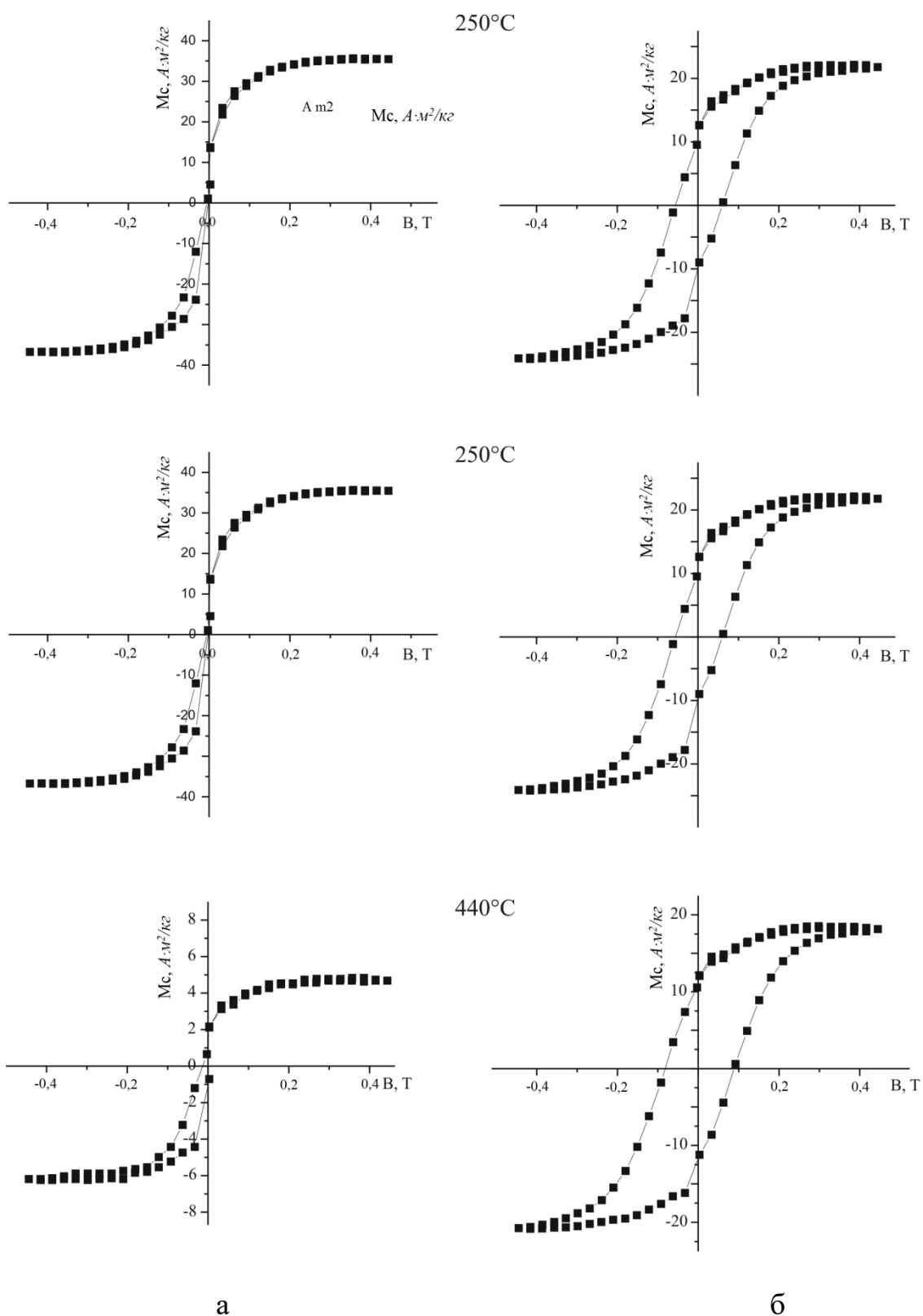
Результати дослідження магнітних властивостей зразків, отриманих на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами сульфатів купруму та кобальту, залежно від температури їх прожарювання, узагальнено в таблиці 4.8. Згідно отриманих даних магнітометрії, усі зразки, які були отримані за

температури 50 °С після годинного контакту поверхні сталі з дистильованою водою, а потім – з розчином сульфату купруму, не відзначаються наявністю залишкової намагніченості ( $M_r$ ) та коерцитивності ( $H_c$ ). При цьому, намагніченість насичення ( $M_s$ ) як вихідного зразка ( $T = 50$  °С), так і зразка, прожареного до  $T = 250$  °С становить  $\sim 35$  А·м<sup>2</sup>/кг. Подальше підвищення температури прожарювання цієї суміші призводить до зниження параметру  $M_s$  внаслідок фазового перетворення сильно магнітних фаз феришпінелі (або допованого катіонами купруму магнетиту) на магеміт, а далі – на слабо магнітний гематит (рис. 4.11 а).

Таблиця 4.8. Магнітні характеристики сумішей залізо-оксидних фаз, утворених на поверхні сталі за умов РКД та прожарених впродовж 1 год за відповідних температур

Розчин солі	T, °С	Мінеральний склад сумішей	$M_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$H_c$ , Т	$M_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг
CuSO <sub>4</sub>	50	оксигідроксицеруму(III),	—*	—	36
	80	Cu-Fe(III) ШПГ, магнетит	—	—	35
	170	(феришпінель)	—	—	35
	250	магеміт, гематит	—	—	35
	440	гематит, магеміт	—	—	5
	740	гематит	—	—	1
CoSO <sub>4</sub>	50	оксигідроксицеруму(III),	9	0,08	18
	80	Co-Fe(III) ШПГ, магнетит	10	0,08	20
	170	(феришпінель)	8	0,05	20
	250	магеміт, гематит	10	0,08	22
	440	магеміт, гематит	11	0,10	18
	740	гематит, магеміт	10	0,12	12

\* – магнітні показники відсутні



а

б

Рисунок 4.11 - Криві намагніченості сумішей залізо-оксидних фаз, отриманих за  $T = 50^\circ\text{C}$  на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами: а –  $\text{CuSO}_4$ , б –  $\text{CoSO}_4$  та прогрітих за температур  $250, 440$  та  $740^\circ\text{C}$

З іншого боку, всі кобальтовмісні зразки, які було отримано після годинного контакту поверхні сталі з дистильованою водою та подальшого перенесення сталевого електроду в розчин сульфату кобальту, після прожарювання вихідної кобальтовмісної суміші проявляють залишкову намагніченість та коерцитивність (рис. 4.11 б).

Так, намагніченість насичення вихідного зразка ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) дорівнює  $20\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , його залишкова намагніченість становить  $10\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , а коерцитивність складає  $0,08\text{ Тл}$ . При збільшенні температури прожарювання суміші до  $740\text{ }^{\circ}\text{C}$  простежується зростання коерцитивності до  $0,12\text{ Тл}$ . При цьому намагніченість насичення зменшується при температурі прожарювання суміші  $T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Як було пояснено на попередньому прикладі, такі зміни зумовлені перетворенням феришпінелі або допованого катіонами кобальту магнетиту на магеміт та, відповідно, гематит. Водночас, залишкова намагніченість зразків, отриманих у кобальтовмісній системі, не змінюється у всьому температурному діапазоні прожарювання і дорівнює близько  $\sim 10\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ .

Таким чином, вивчення магнітних властивостей мінеральних сумішей вказує на те, що при прожарюванні вихідних зразків продукти фазових перетворень (поліморфні оксиди феруму) успадковують головні характеристики вихідних фаз, а саме, магнітом'якість і суперпарамагнетизм зберігається у купрумівмісних зразків, а магнітожорсткість та феримагнетизм, відповідно, у кобальтовмісних зразків.

#### 4.6. Особливості утворення шаруватих подвійних гідроксидів змішаного складу та феришпінелей в процесі ротаційно-корозійного диспергування

Згідно аналізу експериментальних даних, при проходженні ротаційно-корозійного диспергування на поверхні заліза проходить утворення первинних фаз Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів. Залежно від

геометричної форми аніонів на поверхні сталі можуть формуватися шаруваті подвійні гідроксиди (GreenRusts) двох типів. Планарні та сферичні аніони ( $\text{Cl}^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ ) координують залізо-гідроксидні шари в структурі GRI, а тривимірні аніони ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) беруть участь в утворенні структур GRII [260]. Метастійкі фази Fe(II)-Fe(III) ШПГ відіграють роль своєрідних сполук-прекурсорів для різних поліморфних модифікацій оксидів і оксигідроксидів феруму. У водному середовищі за стандартних окисних умов вони перетворюються твердофазним шляхом на лепідокрокіт [261] або розчиняються та переосаджуються з формуванням частинок магнетиту [262].

Як показали дослідження вихідних сумішей залізо-гідроксидних і залізо-гідроксидних мінеральних фаз, отриманих при проведенні ротаційно-корозійного диспергування в присутності неорганічних солей – хлоридів і, особливо, сульфатів кобальту, нікелю, цинку або купруму (РОЗДІЛ 3), в їх складі наявні шаруваті подвійні гідроксиди змішаного 3d-метал(II)-Fe(II,III) складу.

Зазвичай, наявність у дисперсійному середовищі катіонів перехідних 3d-металів (Co, Ni, Zn і Cu), при його контакті з розвиненою на поверхні сталі зародковою фазою гідроксикарбонатного GreenRust, призводить до формування мінеральної суміші, до складу якої входять лепідокрокіт  $\square$ -FeOOH, гетит  $\square$ -FeOOH, феришпінель (магнетит, допований катіонами відповідних 3d-металів), а також змішані шаруваті подвійні гідроксиди, структура яких відповідає кристалічній будові піроауриту  $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [263], (гідроксикарбонатний або гідроксихлоридний Green Rust I) (JCPDS файл № 40-0127), або гідрохонесситу  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+})(\text{OH})_2[\text{SO}_4]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x > 0.5$ ,  $n > 3x/2$ ) [264] (JCPDS файл № 41-0014) який співвідноситься із структурою гідроксисульфатного Green Rust II.

Дослідження процесів фазоутворення у водних розчинах довели, що катіони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  або  $\text{Mg}^{2+}$  можуть ізоморфно заміщувати катіони  $\text{Fe}^{2+}$  під час формування структури Green Rust [265]. При цьому

відносна стійкість ШПГ змішаного складу вища, порівняно із стійкістю індивідуальних гідроксидів, вона визначається природою двовалентного катіону та зростає в ряду:  $\text{Co}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$  [266]. На прикладі нікелевмісних систем було показано, що тип кристалічної решітки ШПГ не впливає на перебіг процесів катіонного обміну: катіони  $\text{Ni}^{2+}$  можуть заміщувати катіони  $\text{Fe}^{2+}$  як у структурі GRI [267] так і структурі GRII [268].

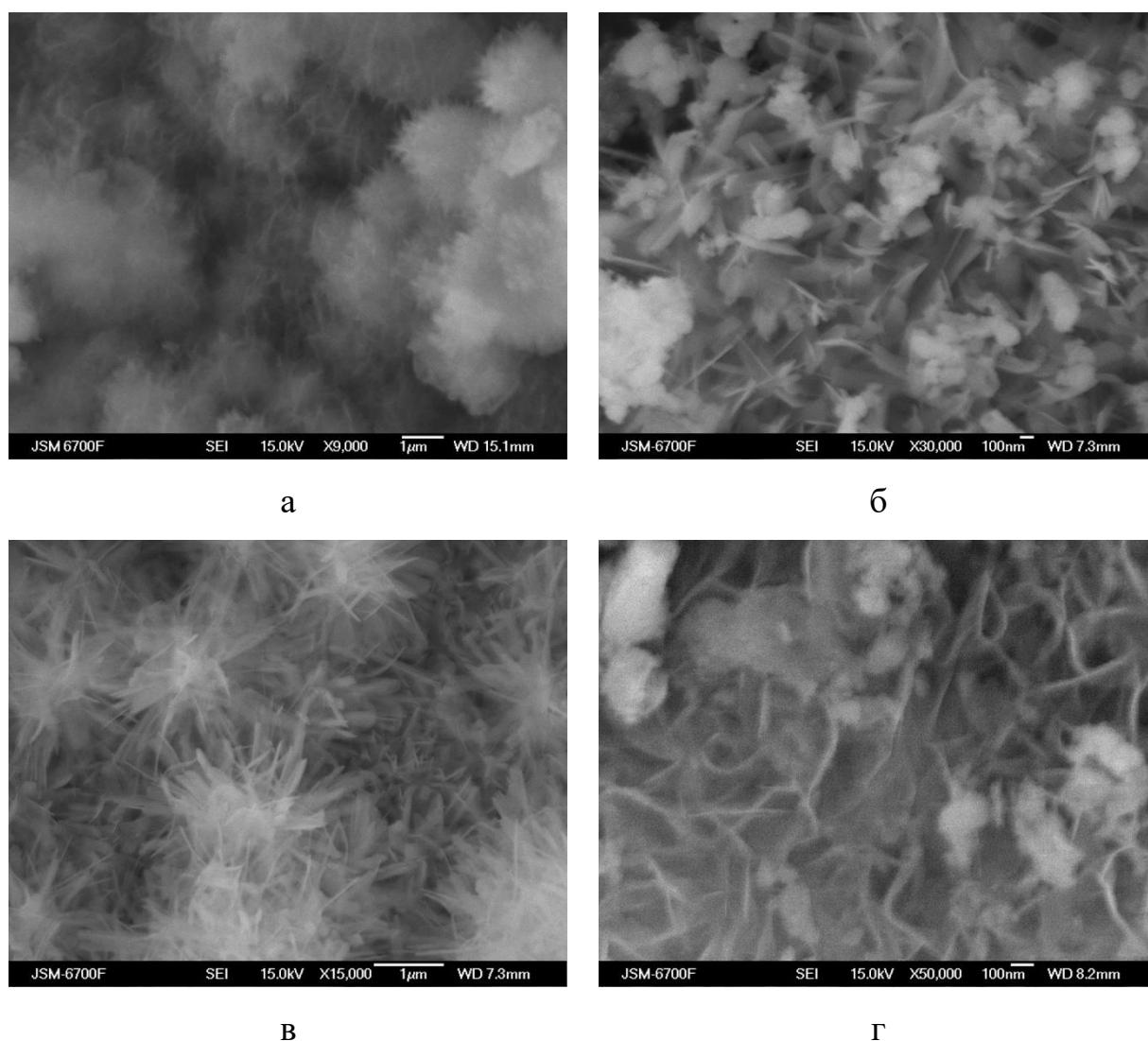


Рисунок 4.12 - СЕМ зображення шаруватих подвійних гідроксидів змішаного складу, утворених на поверхні сталі при її контакті із водними розчинами: а –  $\text{CoCl}_2$ ; б –  $\text{CoSO}_4$ ; в –  $\text{CuSO}_4$ ; г –  $\text{NiCl}_2$



Виходячи з того, що структура Green Rust I менш стійка порівняно із структурою Green Rust II, утворені в процесі ротаційно-корозійного диспергування ШПГ змішаного складу, які належать до першого типу ( $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ ) або  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ), швидко перетворюються на оксигідроксиди феруму або феришпінелі, як це можна побачити на (рис. 4.1 а, рис. 4.1 б; рис. 4.2 а, рис. 4.2 б), в той час як ШПГ другого типу ( $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ) не змінюються протягом відносно довгого проміжку часу (рис. 4.1 д, рис. 4.1 є; рис. 4.2 в, рис. 4.2 г) та співіснують із іншими ферум-оксигенвмісними фазами, а також зберігають фазову стійкість до відносно високих температур (рис. 4.3 в, рис. 4.3 г, рис. 4.8 а).

Морфологія частинок шаруватих подвійних гідроксидів змішаного складу, утворених на поверхні сталі в процесі ротаційно-корозійного диспергування, представлена на рис. 4.12.

Як видно на електронних зображеннях, структури ШПГ формують агрегати, які складені ізометричними (видовженими) стрижнями (рис. 4.12 а, рис. 4.12 в), або хаотично розташованими платівками (рис. 4.12 б, рис. 4.12 г). Розміри кристалічної комірки ( $a$ ,  $c$ ) та розмір кристалітів ОКР ( $d$ ) змішаних шаруватих подвійних гідроксидів гідроксисульфатного складу (Green Rust II) наведені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9. Параметри кристалічних решіток та розмір кристалітів гідроксисульфатних шаруватих подвійних гідроксидів змішаного  $\text{Me}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{II-III})$  катіонного складу

Склад хімічного розчину при проведенні РКД	Параметри кристалічної решітки ШПГ, нм	Розмір первинних частинок ШПГ, нм
$\text{CoSO}_4$	$a = 0,3161, c = 1,0948$	7,9
$\text{ZnSO}_4$	$a = 0,3172, c = 1,1013$	16,2
$\text{NiSO}_4$	$a = 0,3219, c = 1,1021$	15,6

Іншим важливим аспектом проведеного нами дослідження є вплив хімічного складу дисперсійного середовища на процес формування мінеральних фаз за умов РКД, який не тільки обумовлює тип кристалічної решітки та хімічний склад Green Rust або змішаних ШПГ, а й задає тип поліморфної модифікації супутніх оксигідроксидів феруму. Так, згідно [269], формування гетиту  $\alpha$ -FeOOH прискорюється у присутності аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$ . Також, при формуванні гетиту важливу роль відіграє наявність в розчинах діоксиду вуглецю [270]. Як було показано раніше, в присутності катіонів цинку утворення фази гетиту пригнічено [271]. Катіони купруму інгібують ріст кристалів як лепідокрокіту, так і гетиту, а нікель може входити до кристалічної решітки гетиту без її руйнування [272]. Більше того, присутність у дисперсійному середовищі катіонів цинку та купруму захищає частинки лепідокрокіту від розчинення в розчинах сульфату феруму(II), а катіони нікелю, навпаки, не впливають на морфологію та ступінь кристалічності  $\gamma$ -FeOOH [273]. Зазвичай, у водному середовищі катіони  $\text{Fe}^{2+}$  адсорбуються на поверхню лепідокрокіту та можуть заміщуватися на катіони кобальту або нікелю з утворенням поверхнево-модифікованих оксидів феруму [274].

Дослідження фазового складу дисперсних сумішей, утворених в процесі ротаційно-корозійного диспергування, довели, що серед поліморфних модифікацій оксигідроксидів феруму тільки лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH наявний на поверхні сталі, яка контактує з розчинами  $\text{ZnSO}_4$  та  $\text{ZnCl}_2$  (рис. 4.2 а, рис. 4.2 в). Водночас, обидва оксигідроксиди (лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH і гетит  $\alpha$ -FeOOH) входять до складу сумішей, які утворилися на поверхні сталі при її контакті з нікель-, кобальто- та купрумівмісними розчинами (рис. 4.1, рис. 4.6). Загалом, відносна кількість гетиту в хлоридовмісних сумішах менша порівняно із сульфатовмісними сумішами.

З точки зору технології отримання феришпінелей при перетворенні єдиної сполуки-прекурсорю – ШПГ змішаного катіонного складу, до теперішнього часу залишаються дискусійними питання температури та часу

прожарювання вихідної сировини. Розбіг температурних діапазонів перетворення на феришпінель досить широкий і варіює від температур 450-600 °C [275], до  $T \sim 750$  °C [276], і, навіть, до  $T = 1100$  °C [277]. В загальному випадку, для отримання високоякісних ШПГ слабо-окристалізовані осади мають бути витримані за високих температур, тобто пройти так званий процес «старіння осаду». Як було показано в роботі [278], первинне зневоднення осадів змішаних ШПГ проводять протягом 12 год при  $T = 70$  °C, після чого їх прожарюють при  $T = 900$  °C. В іншій роботі [279] прожарювання композитів на основі ШПГ проводять протягом 2 год за температур 700 або 900 °C, після чого продукт термічного перетворення (феришпінель  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) повільно охолоджують до кімнатної температури.

Але, невірні вибрані умови прожарювання можуть стати причиною отримання дво- або трьох фазних оксидних систем. Як приклад можна привести роботу [280], в якій було синтезовано порошки фериту нікелю (нікелевмісної феришпінелі) шляхом прожарювання гідроталькітоподібного гідроксисульфатного шаруватого подвійного гідроксиду. В означеному дослідженні ШПГ-прекурсор було прожарено за  $T = 900$  °C впродовж 2 год до формування двофазної суміші – гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та оксиду нікелю  $\text{NiO}$ , після чого суміш оксидів прожарювали за  $T = 1100$  °C протягом 10 год і повільно охолоджували до кімнатної температури.

Слід зазначити, що утворення частинок феритів таким шляхом потребує чіткого збереження молярного феритного співвідношення катіонів металів у ШПГ-прекурсорі. Порушення феритного співвідношення  $\text{Me}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ , яке має бути 2 : 1, призводить до формування нестехіометричних оксидів феруму або магнетиту, допованого катіонами відповідних 3d-металів, наявних у системі, яка досліджується [281].

Формування змішаних ШПГ на поверхні сталі за умов ротаційно-корозійного диспергування не потребує високих температур і, зазвичай, проходить у температурному діапазоні 20-50 °C. Змішані ШПГ, які

утворюються на поверхні сталі у складі мінеральних сумішей, значною мірою ускладнюють переосадження мономінеральних фаз феришпінелей. Отже, для отримання гомогенних фаз феришпінелей, при застосуванні методу РКД таку проблему можна вирішити двома шляхами: прожарюванням вихідних сумішей за температури  $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  або, як було показано вище, використовуючи для отримання частинок неорганічні солі (наприклад, нітрати), аніони яких, за даних умов, не координують гідроксидні шари в структури шаруватих подвійних.

На мою думку, при застосуванні ротаційно-корозійного диспергування формування шаруватих подвійних гідроксидів змішаного катіонного складу та феришпінелей зумовлені двома незалежними процесами [282], а саме: 1. утворення змішаних ШПГ проходить при обміні катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  в структурі гідроксикарбонатного GreenRust на катіони дисперсійного середовища, та 2. утворення частинок феришпінелі спричинено взаємодією аквагідроксоформ феруму та іншого металу, наявного у дисперсійному середовищі.

Успадкування платівкою подібної морфології ШПГ фазами феришпінелей при прожарюванні було пояснено топотактичним перетворенням (із збереженням структури та морфології) частинок ШПГ-прекурсору [283]. Успадкування ієрархічної морфології кобальтовмісних ШПГ при формуванні кобальтовмісної феришпінелі було показано в роботі [284]. В загальному випадку, розмір частинок феришпінелей, отриманих при змішуванні кількох ШПГ прекурсорів, менший, порівняно із розміром частинок феритів, отриманих із індивідуальних ШПГ - прекурсорів [285].

Простежуючи зв'язок між процесами утворення в процесі ротаційно-корозійного диспергування фаз ШПГ змішаного катіонного складу та магнетитом, допованим катіонами перехідних 3d-металів, можна прийти до висновків, що формування єдиної мінеральної фази феришпінелі на поверхні сталі проходить за умов, в яких структури змішаних ШПГ принципово не утворюються, а саме, в системах  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (рис. 4.1 г) та  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (рис. 4.2 д,

рис. 4.2 є). Водночас, при формуванні на поверхні сталі відносно стійких ШПГ змішаного складу, частинки феришпінелі взагалі не утворюються при  $T = 20$  °С (рис. 4.1 д, рис. 4.2 в) або співіснують з ШПГ і оксигідрооксидами при  $T = 50$ °С (рис. 4.1 є, рис. 4.2 г, рис. 4.б).

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Аніонна складова дисперсійного середовища, з яким контактує поверхня сталі в процесі ротаційно-корозійного диспергування, впливає на фазовий склад і ступінь кристалічності поверхневих мінеральних фаз. При використанні розчинів хлоридів цинку або нікелю у складі мінеральних сумішей наявні оксигідроксиди феруму(III) і феришпінель нестехіометричного складу. В присутності аніонів сульфату в складі осадів утворюються гідроксисульфатні ШПГ змішаного складу. Проведення РКД за температури 50 °С у нітратовмісному середовищі призводить до формування єдиної фази – феришпінелі нестехіометричного складу. Отже, використання розчинів нітратів 3*d*-металів дає змогу отримувати гомогенні частинки феришпінелі без проведення дорогої процедури прожарювання осаду.

2. Природа катіонів дисперсійного середовища впливає на механізм їх фіксації фазами поліморфних оксидів феруму. Зокрема, катіони кобальту входять в структуру феришпінелі, а катіони купруму та цинку дифундують до поверхні оксидів і можуть десорбуватися з неї в кислому середовищі. Крім того, склад катіонів дисперсійного середовища визначає поліморфну модифікацію оксигідроксидів феруму, наявних у складі сумішей: в присутності  $Zn^{2+}$  утворюється лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH, а в присутності  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  або  $Cu^{2+}$  – обидві модифікації – лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH і гетит  $\alpha$ -FeOOH. На додаток, катіони дисперсійного середовища, які беруть участь в процесі формування фаз при ротаційно-корозійному диспергуванні, визначають магнітні властивості залізооксидних структур: суперпарамагнітні в нікеле-, купрумо- та цинковмісних системах і феримагнітні – в кобальтовмісних.

3. Шаруваті подвійні гідроксиди змішаного катіонного складу утворюються на поверхні сталі при її контакті з розчинами сульфатів перехідних 3*d*-металів. Декомпозиція таких сполук, за даними ТГ-ДТА, зареєстрована за температури > 700 °С. Отже, для отримання дисперсних

феришпінелей методом РКД із сульфатних розчинів необхідно проводити додаткову процедуру прожарювання зневодненого осаду в температурному діапазоні від 900 до 1200 °С, що визначається природою допуючого катіону.

4. Всі утворені на поверхні сталі мінеральні фази мають нанометрові розміри частинок та відрізняються характерною формою і морфологією частинок і агрегатів. Сферична форма є типовою для феришпінелі, голчаста – для гетиту, пластівчаста та ламелярна – для ШПГ і лепідокрокіту.

5. За своїм хімічним складом феришпінелі, утворені на поверхні сталі в процесі ротаційно-корозійного диспергування, належать до магнетиту, допованого катіонами відповідних 3d-металів. Згідно даних РФС, масове співвідношення катіонів (Fe : Me) у дисперсних фазах варіює від 96 : 4 до ~70 : 30 (мас.%) і не відповідає феритному співвідношенню 2:1.

## РОЗДІЛ 5

ОТРИМАННЯ ОРГАНОЗОЛІВ ФЕРИШПІНЕЛЕЙ ТА ОКСИДІВ  
ФЕРУМУ(III), СТЕРИЧНО СТАБІЛІЗОВАНИХ ВИЩИМИ  
КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

В РОЗДІЛІ 5 наведено результати дослідження структури нанорозмірної феришпінелі та шпінелевмісних мінеральних сумішей, отриманих при контакті Ст3 із водними розчинами неорганічних солей цинку, нікелю та кобальту. Розглянуто процесів стабілізації вищими карбонowymi кислотами мономінеральних частинок феришпінелей та оксидів феруму(III), отриманих в ході ротаційно-корозійного диспергування та подальшої термічної гомогенізації. В якості об'єктів стабілізації нами було вибрано частинки: 1. нестехіометричної нікель- та цинковмісної феришпінелі, утвореної при контакті сталевого електроду із розчинами відповідних нітратів; 2. гематиту, отриманого при прожарюванні ультрадисперсних продуктів РКД, проведеного в присутності сульфатів кобальту та купруму; 3. магнетиту, який сформувався на поверхні сталевого електроду при його контакті із розчином сульфату феруму(II). В якості стабілізуючих речовин ми використовували олеїнову, лауринову, стеаринову та арахідонову кислоти. Дисперсійним середовищем слугували чотирьохлористий вуглець, хлороформ, гексан та етанол.

5.1. Характеристика структури шпінелевмісних мінеральних сумішей,  
отриманих методом РКД на поверхні Ст3

Згідно результатів наших експериментальних досліджень, наведених у РОЗДІЛІ 3, використання, в процесі ротаційно-корозійного диспергування, розчинів хлоридів та сульфатів перехідних 3d-металів у якості дисперсійного середовища не дає змоги цілеспрямовано отримувати мономінеральні частинки феришпінелей нестехіометричного складу та задавати



співвідношення катіонів у структурі отриманих мінеральних фаз. В той же час, формування гомогенних частинок феришпінелей під час проведення процедури синтезу або при подальшій термічній обробці вихідних залізооксидних сумішей, є важливою вимогою для забезпечення контрольованої модифікації їх поверхні, зокрема, вищими карбоновими кислотами, з метою отримання колоїдно (агрегативно та седиментаційно) стійких дисперсій функціонального призначення.

Для вивчення структури шпінелевмісних сумішей ми вибрали зразки, які були отримані при проведенні РКД в присутності розчинів сульфатів цинку і кобальту та хлоридів нікелю і кобальту.

Вибір перелічених зразків зумовлений тим, що при формуванні кубічної решітки феришпінелі катіони кобальту і нікелю (так само, як і купруму) координуються в октаедричних вузлах (займають октаедричне положення), а цинку – в тетраедричних, отже, в першому випадку ми отримуємо обернену шпінель, а в другому, відповідно, нормальну [285]. Вірогідно, нестехіометричність катіонного складу та відмінності у координації катіонів перехідних 3d-металів мають порушувати структуру феришпінелі та відбиватися на інфрачервоних спектрах отриманих зразків. Крім того, розмір та форма частинок мінеральних фаз можуть спричиняти відмінності у кількості та розташуванні характеристичних смуг на ІЧ спектрах, як було показано на прикладі структури гематиту в роботі [286].

Дослідження зразків методом ІЧ-спектроскопії проводили з використанням приладу «Termo Nicolet Nexus FTIR» в інтервалі хвильових чисел 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Враховуючи здатність оксигідроксидів феруму перетворюватися на оксиди під дією механічних сил (під час розтирання та пресування зразка), а також наявність адсорбованої води на частинках мінеральних фаз, при підготовці зразків ми не проводили їх перетирання із KBr [287], а наносили вихідні порошки безпосередньо на дзеркальну поверхню, тобто проводили вимірювання ІЧ спектрів «на дзеркалі».

### 5.1.1. Дослідження структури зразків нікель- та цинковмісної феришпінелі та супутніх мінеральних фаз

На рис. 5.1. представлені *спектри 1-4* нікелевмісних структур, утворених на поверхні сталі при її контакті із розчинами хлориду нікелю. За даними РФА, до складу сумішей входять нікелевмісна феришпінель, оксигідроксиди феруму (III) та метастійкі фази ферумовмісних ШПГ. *Спектр 1* отримано при аналізі первинної структури, ідентифікованої на поверхні Ст3 – змішаного нікелевмісного ШПГ гідроксикарбонатного складу; *спектр 2* характеризує структуру оксигідроксидних частинок, осаджених у плівці приповерхневого шару (ППШ) при контакті поверхні сталі із розчином хлориду нікелю; *спектр 3* – дисперсну нікелевмісну феришпінель, утворену на поверхні сталі; *спектр 4* – наночастинки феришпінелі, окиснені на повітрі.

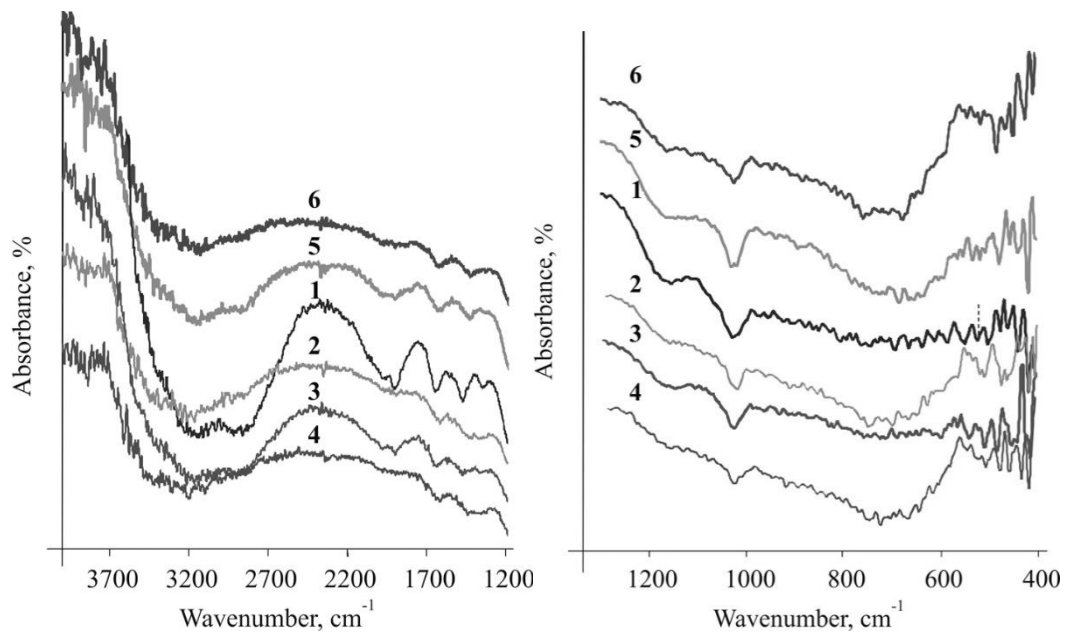


Рисунок 5.1 - Інфрачервоні спектри зразків, утворених в розчинах хлориду нікелю - спектри 1-4 та сульфату цинку - спектри 5, 6

Згідно літературних даних [288], на інфрачервоних спектрах фериту нікелю наявні смуги при  $\nu_1$  (630 - 560  $\text{cm}^{-1}$ ) та  $\nu_2$  (525 (465) - 390 (445)  $\text{cm}^{-1}$ ), які,

відповідно, співвідносяться із коливаннями катіонів феруму у тетраедричній та октаедричній вузлах кристалічної решітки.

На всіх спектрах нікелевмісних зразків відбивається широка смуга поглинання між  $3441\text{--}3219\text{ см}^{-1}$ , яка вказує на валентні коливання O–H, що характеризують водневі зв'язки поверхневих гідроксильних груп та можуть вказувати на наявність молекул води, адсорбованих на поверхні частинок. Дві сильно уширені смуги при  $1978$  та  $1901\text{ см}^{-1}$  асоціюються із адсорбованим  $\text{CO}_2$ ; сильна смуга при  $1640\text{ см}^{-1}$  характеризує деформаційні коливання OH-груп молекул адсорбованої води.

Разом з тим, на ІЧ спектрі 1 (рис. 5.1) наявні смуги, які можуть характеризувати структурні елементи феришпінелі. Зокрема, найбільш інтенсивні смуги при  $1349$  та  $879\text{ см}^{-1}$  співвідносяться із коливаннями зв'язку Ni–O–Fe у тетраедричній позиції. Смуги при  $1558$  та  $1349\text{ см}^{-1}$  можуть асоціюватися із деформаційними коливаннями поверхневих OH-груп. Наявність аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$  підтверджують смуги при  $1473$ ,  $880$  та  $717\text{ см}^{-1}$ . В цілому, сукупність смуг при  $829\text{ см}^{-1}$  (Fe–OH),  $956\text{ см}^{-1}$  (Fe–O),  $1349\text{ см}^{-1}$  та близько  $1500\text{ см}^{-1}$  вказує на формування структури  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Смуга при  $613\text{ см}^{-1}$  може бути віднесена до структури  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Відомо, що область хвильових чисел від  $300$  до  $700\text{ см}^{-1}$  описує головні (власні) коливання іонів у кристалічній решітці мінеральних фаз [289]. За сукупністю характеристичних смуг (спектр 1, рис. 5.1) можна припустити наявність у зразку фаз гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$  ( $879$ ,  $794$ ,  $505\text{ см}^{-1}$ ), лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$  ( $1029$ ,  $1164$ ,  $750$  та  $667\text{ см}^{-1}$ ),  $\delta\text{-FeOOH}$  ( $462$  та  $863\text{ см}^{-1}$ ) та структурних елементів гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $551$  та  $420\text{ см}^{-1}$ ,  $524$  та  $443\text{ см}^{-1}$ ), магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $698\text{ см}^{-1}$ ) і магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $667\text{ см}^{-1}$ ). Смуга при  $590\text{ см}^{-1}$  може характеризувати коливання катіонів металу в тетраедричних позиціях, зокрема, відповідати зв'язку Fe–O в структурі магнетиту, а смуги в діапазоні  $443\text{--}462\text{ см}^{-1}$  належать коливанням металу в октаедричних позиціях. Уширення смуги при  $698\text{ см}^{-1}$  може вказувати на слабкий ступінь

кристалічності зразка [290]. Водночас, в *спектрі 1* не встановлено явно виражених смуг нікелевмісної феришпінелі.

Головна відмінність *спектра 2* від *спектра 1* (рис. 5.1) проявляється в адсорбційних смугах, інтенсивність яких суттєво знижується в області великих хвильових чисел, а смуга при  $2850\text{ см}^{-1}$  та широкі смуги при  $2075$ ,  $1982$  та  $1920\text{ см}^{-1}$  слабо виражені. Також знижується інтенсивність смуги при  $1430\text{ см}^{-1}$ , яка характеризує коливання аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$ . Наявність інтенсивної смуги при  $1380\text{ см}^{-1}$  може свідчити про зростання вмісту гетиту  $\alpha\text{-FeOОН}$ . Наявність карбоксилатних груп вказує уширення смуги в діапазоні  $1470\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  та поява мало інтенсивної смуги при  $1540\text{ см}^{-1}$ . Згладжена смуга при  $1164\text{ см}^{-1}$  дає підстави вважати, що відносна кількість лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOОН}$  зменшується. Поява плеча при  $1070\text{ см}^{-1}$  вказує на валентні коливання зв'язку гідроксильної групи з аніонами карбонату і феруму [288] та утворення відповідних комплексів на межі поділу фаз. Поява сукупності смуг при  $914$ ,  $899$  та  $752\text{ см}^{-1}$  може бути викликана платівчастою морфологією гетиту [291]. В той час, як сильна смуга при  $590\text{ см}^{-1}$  зникає, в спектрі з'являється нова смуга при  $683\text{ см}^{-1}$  (солі нікелю). Про валентні коливання зв'язку метал–окисен в тетраедричних та октаедричних позиціях свідчать смуги при  $652$  та  $521\text{ см}^{-1}$ , поява плеча при  $571\text{ см}^{-1}$  та смуга при  $408\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Ni-O}$ ), що, в цілому, може вказувати на утворення індивідуальної фази нікельвмісної феришпінелі [292]. Водночас, смуги при  $478$  та  $548\text{ см}^{-1}$  характеризують структурні елементи добре окристалізованого гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а смуги при  $530$  та  $440\text{ см}^{-1}$  – протогематиту.

На *спектрі 3* (рис. 5.1) зростає інтенсивність смуги при  $1153\text{ см}^{-1}$ , спостерігається розщеплення смуг при  $1473$  та  $1365\text{ см}^{-1}$ . Інтенсивна смуга при  $601\text{ см}^{-1}$  з плечем при  $590\text{ см}^{-1}$  належить до коливань, притаманних металу в тетраедричних позиціях ( $\text{Fe-O}$ ), а смуга при  $416\text{ см}^{-1}$  характеризує коливання в октаедричних позиціях ( $\text{Ni-O}$ ), що свідчить про наявність фази феришпінелі. Розщеплення головних тетраедричних смуг свідчить про те, що частина

катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  переходить із октаедричних позицій у тетраедричні, або, опосередковано, вказує на порушення стехіометрії хімічного складу структури. Про таке порушення може свідчити смуга при  $659 \text{ см}^{-1}$ , яка характеризує включення фази магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Додаткові структурні елементи, які відбиваються на ІЧ *спектрі 3*, характеризують дві смуги при  $582$  та  $617 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ); смуга при  $690 \text{ см}^{-1}$  (сіль нікелю); смуга при  $509 \text{ см}^{-1}$  ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), а також смуга при  $485 \text{ см}^{-1}$ , яка може вказувати на наявність адсорбованих катіонів нікелю на поверхні залізооксидних частинок. Про наявність фази гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) або її структурних елементів свідчать інтенсивні смуги при  $629$ ,  $543$ ,  $466$  та  $440 \text{ см}^{-1}$  та розщеплена смуга при  $459 \text{ см}^{-1}$ . Дві смуги при  $562$  та  $428 \text{ см}^{-1}$  належать до субполос тетраедричних позицій. Перегін смуги при  $833 \text{ см}^{-1}$  з'являється внаслідок утворення зв'язку  $\text{Fe-O-H}$ , а смуга при  $607 \text{ см}^{-1}$  вказує на зв'язок  $\text{Fe-O}$  в структурі  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Про руйнування структури феришпінелі (*спектр 4*, рис. 5.1) свідчить зсув смуги при  $543 \text{ см}^{-1}$ , яка належить хімічному зв'язку  $\text{Fe-O}$ , до смуги при  $551 \text{ см}^{-1}$ . Смуга при  $582 \text{ см}^{-1}$ , яка характерна для феришпінелі, не розвинута. Водночас, зростає інтенсивність смуги при  $670 \text{ см}^{-1}$ , яка притаманна структурам Green Rust та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Підсилення смуги при  $620 \text{ см}^{-1}$  вказує на тетраедричну координацію в структурі феришпінелі. Сильна смуга при  $755 \text{ см}^{-1}$  належить асиметричним коливанням зв'язку  $\text{Fe-O}$ , типового для оксигідроксидів феруму(III) –  $\alpha\text{-FeOOH}$  і  $\gamma\text{-FeOOH}$ , а пара смуг при  $725$  та  $670 \text{ см}^{-1}$  підтверджує наявність фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Змінення профілю *спектра 4* (рис. 5.1) в області нижче  $500 \text{ см}^{-1}$  вказує на рекристалізацію зразків, що супроводжується утворенням зв'язку  $\text{M}_{\text{тет}}\text{-O-M}_{\text{окт}}$  при  $620 \text{ см}^{-1}$ ; поверхневого зв'язку  $\text{Fe-OH}$  при  $3840$  та  $3614 \text{ см}^{-1}$ , а також структурних елементів  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $551$  та  $462 \text{ см}^{-1}$ . Утворення феришпінелі підтверджується наявністю пари смуг при  $532\text{-}524$  та  $647 \text{ см}^{-1}$ . Слабке плече при  $586 \text{ см}^{-1}$  в парі із смугами при  $482$  та  $420 \text{ см}^{-1}$  може вказувати як на наявність адсорбованих катіонів нікелю, так і на присутність фази

феришпінелі з характеристичними смугами при 483, 586 та 705  $\text{cm}^{-1}$ . Можлива наявність смуг  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  при 620 (626), 524 (428) та 420 (417)  $\text{cm}^{-1}$ . Перегін спектру при 836  $\text{cm}^{-1}$  виникає внаслідок наявності зв'язку Fe–O–H, а смуга при 694  $\text{cm}^{-1}$  вказує на зв'язок Fe–O, що притаманне структурі  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Кореляція смуг при 462 та 435  $\text{cm}^{-1}$  може свідчити про низький ступінь кристалічності зразка. Смуги близько 819-806  $\text{cm}^{-1}$  та 879-836  $\text{cm}^{-1}$  вказують на зміни структури гідроксидного шару, а смуга при 435  $\text{cm}^{-1}$ , у сукупності із смугами при 725 та 586  $\text{cm}^{-1}$ , може свідчити про мікропористість структури фериту.

Згідно літературних джерел, характеристичні ІЧ смуги цинкової феришпінелі такі: високоінтенсивна смуга  $\nu_1$  в діапазоні 595–600  $\text{cm}^{-1}$  та смуга малої інтенсивності  $\nu_2$  в діапазоні 480–490  $\text{cm}^{-1}$  [293, 294]. Характерні смуги при 1349 та 879  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентному зв'язку Zn–O–Fe тетраедричних структурних одиниць феришпінелі, на *спектрі 5* (рис. 5.1), відсутні. Широка абсорбційна смуга у високоенергетичній області, центрована при 3158  $\text{cm}^{-1}$ , асоціюється із валентними коливаннями адсорбованих молекул води. Уширення цієї смуги, разом із зменшенням її інтенсивності, може свідчити про утворення водневих містків у структурі прекурсорів феришпінелі, які зникають при проходженні фазового перетворення. Смуга при 1632  $\text{cm}^{-1}$  вказує на наявність деформаційних мод H–O–H гідратної води [294]. Широка смуга, розташована нижче 700  $\text{cm}^{-1}$ , належить структурі магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Широка смуга при 686  $\text{cm}^{-1}$  вказує на наявність  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Дуже маленькі плечі при 713, 667 та 536  $\text{cm}^{-1}$  характеризують тетраедричну координацію катіонів феруму. Відповідно до [295] розщеплення абсорбційних смуг або утворення плеча може бути віднесено до ян-теллеровського розупорядкування структури внаслідок наявності катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ , які викликають локальні деформації в потенціалі кристалічного поля. Парні смуги при 597 і 482  $\text{cm}^{-1}$  та 566 і 420  $\text{cm}^{-1}$  вказують на структуру феришпінелі, але остання пара, з рівною вірогідністю, може належати структурі гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Абсорбційні смуги при 640 та 555  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням зв'язку метал-оксиген

(Fe–O) у тетраедричній координації та теж можуть свідчити про утворення структури феришпінелі [296]. Смути при 555 та 450  $\text{cm}^{-1}$  співвідносяться із структурними елементами гематиту, але остання смуга може характеризувати октаедричну групу феришпінелі.

Профіль широких смуг на *спектрі 6* (рис. 5.1) змінюється внаслідок появи піків при 3880 та 3749  $\text{cm}^{-1}$  які характеризують ізольовані поверхневі гідроксильні групи. Поява плеча при 1070  $\text{cm}^{-1}$  вказує на валентні коливання гідроксильної групи з аніонами карбонату. Смуга при 1078  $\text{cm}^{-1}$  асоціюється валентними коливаннями зв'язку кисню з атомами металу [297]. Смути при 559 і 428  $\text{cm}^{-1}$  відповідають відбиттям феришпінелі, при цьому смуга при 428  $\text{cm}^{-1}$  характеризує коливання зв'язку Zn–O. Смуга при 763  $\text{cm}^{-1}$  належить зв'язку Fe–O–Zn, а інтенсивна смуга при 590  $\text{cm}^{-1}$  вказує на наявність фази магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Смуга при 485  $\text{cm}^{-1}$ , з одночасною появою смуги при 412  $\text{cm}^{-1}$ , може характеризувати структуру  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Такі умови підтверджують коливання Fe–O у нормально орієнтованій кристалічній площині та можуть свідчити про зростання розміру частинок. Крім того, смуги при 763, 640, 485 та 455  $\text{cm}^{-1}$  можуть бути віднесені до (001) кристалічної площина  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; смуги при 640 та 470  $\text{cm}^{-1}$  характеризують структурні елементи  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а смуги при 455 та 547  $\text{cm}^{-1}$  – гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Разом з тим, наявності фази ZnO, з характерними смугами при 496 і 558  $\text{cm}^{-1}$ , не виявлено.

### 5.1.2. Дослідження структури зразків кобальтовмісної феришпінелі та супутніх мінеральних фаз

Для структури кобальтової феришпінелі стехіометричного складу на ІЧ спектрах характерна наявність ряду смуг, а саме: смуга асиметричного валентного коливання при 1629  $\text{cm}^{-1}$ ; смуги симетричного валентного коливання при 1388 та 1052  $\text{cm}^{-1}$ ; деформаційні коливання не в площині 870  $\text{cm}^{-1}$ , асиметричне коливання в площині при 729  $\text{cm}^{-1}$  та смуга симетричних

коливань при  $664\text{ cm}^{-1}$  [298]. Дві широкі смуги у діапазоні хвильових чисел  $3450\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$  та  $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  співвідносять із валентними коливаннями O–H та деформаційними коливаннями H–O–H молекул води.

На рис. 5.2. представлені спектри кобальтовмісних структур, отриманих в процесі ротаційно-корозійного диспергування при контакті з розчинами сульфату та хлориду кобальту.

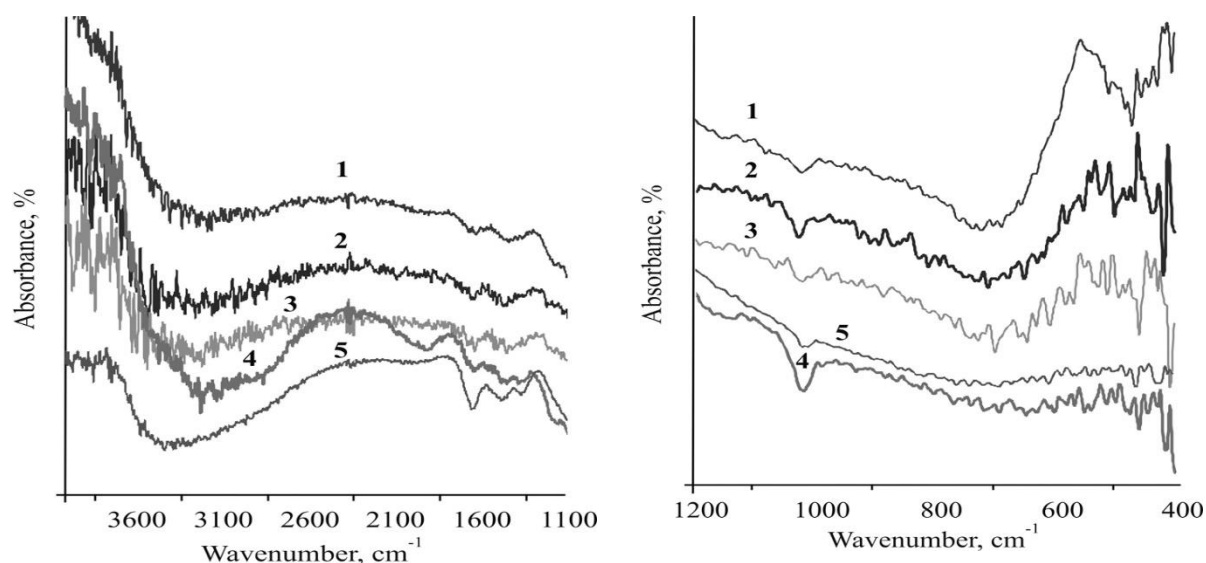


Рисунок 5.2 - Інфрачервоні спектри зразків, утворених при проведенні РКД в розчинах сульфату кобальту (лінії 1, 2) та хлориду кобальту (лінії 3-5)

Спектр 1 (рис. 5.2) характеризує фази-прекурсори феришпінелі, утворені на поверхні сталі при її контакті із розчином сульфату кобальту. Широка смуга, центрована при  $3282\text{ cm}^{-1}$ , визначає наявність адсорбованої води на поверхні зразка. Також на спектрі 1 наявні дві смуги при  $1630$  та  $1658\text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma$ -OH коливання води); смуги при  $1430$  та  $710\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ); смуги при  $1160$ ,  $1122$  і  $1087\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{ SO}_4^{2-}$  та  $\nu_{\text{as}}\text{ SO}_3^{2-}$ ). В області коливань зв'язку Fe–OH при  $890\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  характеристичні смуги відсутні. Найбільша інтенсивність сигналу, який характеризує позаплощинні коливання  $\gamma$ -OH структури оксигідроксидів феруму(III) –  $\gamma\text{-FeOOH}$  та  $\alpha\text{-FeOOH}$ , простежується в інтервалі  $780\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ . Типові абсорбційна смуга  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $580\text{ cm}^{-1}$ , яка



належить зв'язку Fe–O, відсутня, але в спектрі визначені дві смуги при 435 і 478  $\text{cm}^{-1}$ . Смуги при 462 і 450  $\text{cm}^{-1}$  свідчать про наявність у складі дисперсної фази оксигідроксидів феруму(III). Внаслідок ідентифікації комплексу смуг при 435, 478, 528 і 640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) та 435, 478, 640, 694, 728  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) можна зробити припущення про входження до складу зразку оксидів феруму(III) та відсутність катіонів Fe в тетраедричній координації. Смуги при 694  $\text{cm}^{-1}$ , в області 728-763  $\text{cm}^{-1}$ , а також при 543, 516 і 489  $\text{cm}^{-1}$  можна віднести до гідратованих центрів Co–Fe.

*Спектр 2* (рис. 5.2) характеризує структуру мінеральних фаз, утворених у ППШ при контакті сталі із кобальтвмісним розчином. Отже, в *спектрі 2* наявні характеристичні смуги при 447, 559 і 590  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), при 560  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) та інтенсивна смуга при 428  $\text{cm}^{-1}$ . В *спектрі 2* відсутні смуги при 435 та 451  $\text{cm}^{-1}$ , але наявна смуга при 447  $\text{cm}^{-1}$ . Поява нових смуг при 509 та 875  $\text{cm}^{-1}$  може вказувати на збільшення вмісту фази гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Смуга при 659  $\text{cm}^{-1}$ , разом із інтенсивною смугою при 1640  $\text{cm}^{-1}$ , відповідає коливанням поверхневих -ОН груп. Нова смуга при 686  $\text{cm}^{-1}$  може бути віднесена до гідратованих центрів Co–Fe. На *спектрі 2* наявні смуги при 613 та 532  $\text{cm}^{-1}$ ; інтенсивність смуги при 547  $\text{cm}^{-1}$  зростає. Смуга 489  $\text{cm}^{-1}$  (Fe–Co) зсувається до 485  $\text{cm}^{-1}$ , але її інтенсивність не змінюється. Кореляція інтенсивності смуг при 462  $\text{cm}^{-1}$  та 450-420  $\text{cm}^{-1}$  вказує на зниження ступеню кристалічності мінеральних фаз.

*Спектр 3* (рис. 5.2) характеризує частинки мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі при її контакті із розчинами хлориду кобальту. Інтенсивна смуга при 520  $\text{cm}^{-1}$ , так само як пара смуг при 574 та 636  $\text{cm}^{-1}$ , належить до поверхневих зв'язків Fe–O в октаедричних позиціях. Смуга при 536  $\text{cm}^{-1}$  відсутня. Найбільші зміни спостерігаються в області коливань Fe–ОН груп близько 890  $\text{cm}^{-1}$  та в діапазоні хвильових чисел від 1623 до 1666  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга при 659  $\text{cm}^{-1}$  розщиплюється на дві смуги при 651 та 667  $\text{cm}^{-1}$ , що може бути викликано гідратацією зразка. Найбільшою інтенсивністю відзначаються

смуги при 705, 667 та 466  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) та смуга при 416  $\text{см}^{-1}$ , яка характеризує наявність фаз феришпінелі та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Отже, смуги при 466 та 447  $\text{см}^{-1}$  можуть асоціюватися із складною структурою  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  або із поверхневим зв'язком  $\text{Fe-O}$  частинок магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Комплекс смуг при 732, 520, 489  $\text{см}^{-1}$  може бути віднесений до структурної одиниці  $\text{Co-Fe}$ . Відповідно до отриманих даних, у вихідних сумішах ідентифікуються структурні елементи  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Сильна смуга при 720  $\text{см}^{-1}$ , яка належить до структури  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в присутності катіонів кобальту зсувається до 705  $\text{см}^{-1}$ . Таке положення смуг, опосередковано, вказує на нестехіометричність структури феришпінелі.

Структурні елементи *спектрів 1 та 3* наявні також в *спектрі 4* (рис. 5.2). Додатково, на *спектрі 4* з'являється смуга при 455  $\text{см}^{-1}$ , але зникають смуги при 536 та 447  $\text{см}^{-1}$ , сильні смуги при 651 та 667  $\text{см}^{-1}$  і смуги при 705  $\text{см}^{-1}$ . Смуги при 424  $\text{см}^{-1}$  та нижче 408  $\text{см}^{-1}$  стають сильнішими. Найбільші відмінності проявляються в *спектрі 5* (рис. 5.2), який належить зародковим структурам, утвореним на поверхні сталі в присутності розчину хлориду кобальту.

На цьому спектрі не проявляються типові смуги  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при 590  $\text{см}^{-1}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 520  $\text{см}^{-1}$  та  $\delta\text{-FeOOH}$  при 466  $\text{см}^{-1}$ . Сильні смуги при 439  $\text{см}^{-1}$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), 474 і 578  $\text{см}^{-1}$ , найвірогідніше, належать зв'язку  $\text{Fe-O}$  у структурних елементах оксидів феруму(III). Уширення та згладжування смуг в інтервалі 900-500  $\text{см}^{-1}$  вказує на зниження ступеня кристалічності зразку. Водночас, зростання інтенсивності смуг при 474  $\text{см}^{-1}$  та зсув смуги від 435 до 439  $\text{см}^{-1}$  дає підстави вважати, що існує інтеркаляція катіонів кобальту в структуру ферум-оксигеновмісних частинок [298].

Таким чином, наявність на ІЧ спектрах інтенсивних характеристичних смуг магнетиту, магеміту та оксигідроксидів феруму при незначній інтенсивних абсорбційних смуг, що характеризують зв'язки  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  або  $\text{Co}$  з киснем, може вказувати на нестехіометричність хімічного складу феришпінелі. З іншого боку, присутність на ІЧ спектрах смуг, які

співвідносяться із структурними елементами оксидів феруму, зокрема, гематиту та магеміту, може свідчити про коагуляційний тип структури феришпінелей, отриманих в процесі ротаційно-корозійного диспергування [299].

### 5.1.3. Зміна структури феришпінелі при прожарюванні зразків

При проведенні термічної обробки зразків мінеральних сумішей до утворення мономінеральної фази феришпінелі з інфрачервоних спектрів зникає ряд абсорбційних смуг і залишаються лише ті, що розташовані у структурочутливій області спектра і притаманні самій кристалічній решітці фериту. Зокрема, дві широкі смуги, що характеризують зв'язок металу із киснем: інтенсивніша з них ( $c_1$ ) в діапазоні  $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$  характеризує коливання металу в тетраедричній координації та менш інтенсивна ( $c_2$ ), зазвичай, знаходиться у діапазоні  $430\text{--}385\text{ см}^{-1}$  та характеризує коливання металу в октаедричній координації [300]. Додатково залишаються смуги при  $\sim 3450$  та  $\sim 1630\text{ см}^{-1}$ , що вказують на наявність молекул води, адсорбованої на поверхні частинок. Водночас, залишки солі металів, які не прореагували в процесі формування частинок, та наявність на поверхні частинок адсорбованого діоксиду карбону, можуть викликати появу абсорбційних смуг, відповідно, при  $1380$  та  $1720\text{ см}^{-1}$  [301]. Зазвичай, на ІЧ-спектрах окисненої феришпінелі можуть проявлятися сильні абсорбційні смуги при  $748$ ,  $1019$ , і  $1153\text{ см}^{-1}$ , які свідчать про наявність лепідокрокіту [302].

### 5.2. Використання олеїнової кислоти для надання стійкості частинкам феришпінелей в органічному середовищі

На сьогоднішній день олеїнову кислоту широко використовують для отримання високодисперсних частинок оксидів заліза, а також для контролю

над їх поверхневою функціоналізацією та властивостями [303]. Зазвичай, різні органічні речовини, в тому числі й вищі карбонові кислоти, додають у систему під час процедури синтезу, особливо при проведенні процесу сумісного осадження солей феруму(II) та феруму(III) [304], або їх температурної обробки [305]. Високотемпературне розкладення залізовмісних речовин із лігандами, які вміщують кисень, такими як олеїнова кислота, дає змогу цілеспрямовано формувати частинки оксидів заліза різної форми, розміру та морфології [306]. В цілому, для використання частинок феришпінелі, зокрема, магнетиту, в біології та медицині є важливими контроль над розміром і формою частинок, а також їх температурною та хімічною стійкістю при модифікації поверхні [307]. Така модифікація визначає властивості магнітних наночастинок у дисперсійному середовищі та відіграє ключову роль при оцінюванні можливості їх використання в біологічних системах [308].

5.2.1. Принцип стеричної стабілізації феримагнітних частинок із використанням вищих карбонових кислот

Стабілізація частинок із структурою феришпінелі, зокрема, магнетиту, за участю стеричних сил відштовхування досягається за участю поверхнево-активних речовин. Зазвичай, в ролі сурфактантів виступають амфифільні молекули із полярною головкою (функціональні групи типу COOH, аніони COO<sup>-</sup> або N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>), яка адсорбується на поверхню наночастинок хімічним або фізичним шляхом, та гідрофобним вуглеводневим ланцюгом (хвостом молекули), який спрямований у неполярну рідину (дисперсійне середовище). Для колоїдної стабілізації мінімальна дистанція між частинками має становити  $2\delta$ , де  $\delta$  – товщина шару ПАР. В цілому, товщина шару сурфактанту на поверхні частинок має забезпечувати умови, за яких сума енергії Ван-дер-Ваальсу та сила магнітного притягіння була б меншою або рівною (не

перебільшувала) теплову енергію системи або кінетичну енергію броунівського руху частинок [309].

Для пояснення механізму стеричної стабілізації отримали розповсюдження дві концептуальні теорії. Згідно однієї з них, сурфактант модифікує поверхню частинок завдяки спорідненості вуглеводневого ланцюжка адсорбованих амфифільних молекул до неполярного дисперсійного середовища. При зближенні модифікованих частинок спостерігається взаємне проникнення ланцюжків ПАР, які починають стискувати один одного, що викликає зростання ентропії системи та спричиняє виникнення осмотичного тиску та сил відштовхування [310].

В іншій теорії, для розгляду стеричної стабілізації, запропоновано статистичний підхід з використанням універсальної механістичної шарнірної модельної системи із жорсткострижневою фіксацією, яка передбачає, що при міжчастинкових зіткненнях хвости молекул ПАР стискаються та взаємно відштовхуються [311]. Діаграма потенціальної енергії для стеричної стабілізації частинок містить три криві [312]: 1. Крива потенційної енергії, що характеризує виникнення, у присутності адсорбованого сурфактанту, стеричних сил відштовхування достатніх для компенсації магнітної взаємодії та Ван-дер-Ваальсових сил притягіння; 2. Крива позитивної корисної енергії, що створює бар'єр для агломерації частинок [312]; 3. Крива магнітного притягіння. Достатньо довгий ланцюжок ПАР створює потенціальний бар'єр ( $\sim 25$  кТ), магнітуда якого більша, порівняно із тепловою енергією, асоційованою із кожною окремою наночастинкою, отже, коалесценція частинок мінімальна [311]. Теорія, запропонована Розенцвейгом, була удосконалена Гамакером, в рівнянні якого виведено, що довжина вуглеводневого ланцюжка ПАР має бути довший ніж 1-2 нм. Водночас, верхня межа довжини вуглеводневого ланцюжка досить умовна. Із загальних міркувань, при зростанні довжини ланцюжка концентрація магнетиту на одиницю об'єму зменшується та, відповідно, у ферофлюїді знижується вплив магнітних сил. Більше того,

надлишково довгий хвіст адсорбованих молекул ПАР може призводити до агломерації частинок внаслідок незворотного односпрямованого зближення модифікованих частинок [313].

Вперше, отримання дисперсії колоїдного магнетиту, стабілізованого олеїною кислотою, було проведено Папеллем у 1968 р. [314], після чого використання олеїнової кислоти, як просторового (стеричного) стабілізатора або ліганда для пасивації поверхні дисперсних оксидів феруму, що сприяло формуванню високогетерогенних частинок, було застосовано у численних дослідженнях [315].

Стабілізація дисперсій наномагнетиту олеїною кислотою у неполярних розчинниках проходить внаслідок ковалентної взаємодії карбоксильних кислотних груп з поверхнею магнетиту та розвертання аліфатичних ланцюжків у неполярну рідину, що перешкоджає агрегації частинок згідно стеричного (ентропійного) механізму. Олеїнова кислота ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ ) характеризується наявністю подвійного сіс-зв'язку в 9 та 10 позиціях аліфатичного ланцюжка, який задає його перегін [315]. Саме цей перегін є необхідним для забезпечення стійкості частинок у дисперсійному середовищі та їх стабілізації. Для порівняння, стеаринова кислота ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ ), яка не має подвійного зв'язку у своєму карбоксильному ланцюжку  $\text{C}_{18}$ , не може надавати стійкості нанорозмірним частинкам оксидів феруму [316-319]. Отже, незважаючи на схожість хімічних властивостей олеїнової кислоти з іншими лігандами, такими як стеаринова кислота, октадеканол, метилолеат, їх використання при синтезі частинок не забезпечує формування гомогенних монокристалів.

На сьогоднішній день олеїнова кислота широко використовується для синтезу феритів завдяки її здатності формувати щільний захисний мономолекулярний шар на поверхні наночастинок, що сприяє їх монодисперсності та гомогенності. Середній розмір функціоналізованих частинок збільшується в діапазоні від 0 до 5 нм, по відношенню до не

модифікованих наночастинок оксидів феруму, але намагніченість насичення, при функціоналізації поверхні частинок, майже не змінюється [303].

Довжина карбоксильного ланцюжка відіграє важливу роль у контролі над розміром частинок та міжчастиноковому розподілі у двовимірних надструктурах [320]. В цілому, розмір частинок і внутрішня відстань у надструктурах збільшується, якщо довжина молекули карбоксильного ланцюжка зростає [321].

Стійкі дисперсії оксидів феруму можна отримати, використовуючи олеїнову кислоту: 1. безпосередньо в процесі синтезу; 2. при модифікації поверхні синтезованих частинок; 3. для покриття поверхні частинок.

Принцип синтезу частинок магнетиту, стабілізованих олеїною кислотою, полягає у сумісному осадженні солей феруму в водному середовищі у присутності олеїнової кислоти, розчиненої у неполярному розчиннику, наприклад, у гексані. Перехід магнетиту з водної фази у масляну досягається внаслідок зміни високоенергетичної гідрофільної поверхні на низькоенергетичну гідрофобну поверхню шляхом адсорбції на неї полярних груп олеїнової кислоти. Тобто, вода, адсорбована на поверхні магнетиту, заміщується полярною головкою сурфактанту. З незначною коректурою процедура може бути застосована для покриття феромагнітних частинок іншими жирними кислотами, зокрема, лауриною (додеканою) кислотою.

Гідрофобізацію поверхні частинок магнетиту проводять розчином олеїнової кислоти, гідроксиду амонію і води за температури 90 °С.

Враховуючи те, що жирні кислоти з насиченим ланцюгом переходять у тверду фазу за кімнатної температури, їх екстракцію на поверхню частинок оксидів феруму проводять за температури не нижче 50 °С, тобто, вище температури плавлення жирних кислот. В серії експериментів було показано, що кількість води суттєво не впливає на характеристики кінцевого продукту, а її надлишок лише полегшує перемішування. Надлишкове промивання етанолом не зменшує стійкість кінцевого продукту, так само, як і надлишок

ОК. Але нестача останньої може стати критичною: для екстракції та стабілізації усіх частинок (на грам магеміту у дисперсію необхідно вводити мінімум 13 мл олеїнової кислоти) [322]. Водночас, при нагріванні жирні кислоти можуть підлягати ізомеризації, втрачати ненасиченість [323-326], і, навіть, як було показано для олеїнової кислоти, полімеризується [322]. Отже, вона може підлягати структурним змінам під час синтезу частинок, що треба враховувати при її використанні для синтезу, наприклад, нанокристалів  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , проведення якого потребує температури вище за 350 °С [322].

Формування водоосновної дисперсії магнетиту, вкритого олеїновою кислотою, ускладнюється при неполярній природи вуглеводневого ланцюжка. Олеїнова кислота використовується для стабілізації неполярних дисперсій, але не сприяє утворенню стійких дисперсій у воді [320], але жирні кислоти з довжиною ланцюжка від  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{15}$  здатні надавати стійкості водо основним дисперсіям.

Лауринову кислоту теж використовують для стабілізації магнетиту у хлороформі, разом з тим, дослідники звітували, що система була лише частково стабілізована досягнуто лише часткової стабілізації т а у полярних рідинах швидко утворювався осад (вода, метанол, етанол) [315].

### 5.3. Стабілізація частинок феришпінелей розчинами олеїнової кислоти

Для проведення стабілізації частинок кобальто- та нікелевмісної феришпінелей дисперсійним середовищем слугували розчини олеїнової кислоти у гексані із масовим вмістом олеїнової кислоти 5, 10, 15 та 20 %. Гідрофобізацію поверхні частинок магнетиту проводять розчином олеїнової кислоти, гідроксиду амонію і води за температури 90 °С. При цьому, як було показано [327], кількість води суттєво не впливає на характеристики кінцевого продукту стабілізації, а її надлишок лише полегшує перемішування. Надлишкове промивання етанолом, так само, як і надлишок олеїнової кислоти,



не зменшують стійкість кінцевого продукту, але нестача останньої може стати критичною [327]. Беручи до уваги сильну магнітну взаємодію між частинками феришпінелей, ре-суспендовані дисперсії феришпінелі підлягали розмагнічуванню, після чого їх переносили у дисперсійне середовище. Суспензії перемішували впродовж 1 год за температури 80 °C до випаровування гексану та покриття поверхні частинок поверхнево-активною речовиною. Вільні молекули олеїнової кислоти видаляли промиванням частинок етанолом; процедуру повторювали кілька разів [328]. Стабілізовані частинки висушували за кімнатної температури після чого їх поміщали у безкисневе середовище для запобігання процесам окиснення.

Отримані таким чином стабілізовані дисперсії було підготовано для подальшого використання в нанобіотехнологічних процесах. Наприклад, частинки такого типу (суперпарамагнітний магнетит стабілізований олеїновою кислотою) можуть бути капсульовано у полімери, деструкція яких проходить біологічним шляхом [329]. Крім того, частинки такого типу відіграють роль своєрідного транспортного засобу для ДНК або протеїнів [330, 331].

Контроль над ступенем покриття поверхні частинок феришпінелей проводили із використанням методу інфрачервоної спектроскопії. На ІЧ спектрі олеїнової кислоти (рис. 5.3, *спектр 1*) наявні дві смуги: при 2924  $\text{cm}^{-1}$ , яка характеризує асиметричні валентні коливання  $\text{CH}_2$ , та при 2854  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає симетричним валентним коливанням  $\text{CH}_2$ . Інтенсивна смуга при 1710  $\text{cm}^{-1}$  обумовлена наявністю валентного зв'язку  $\text{C}=\text{O}$ , а смуга при 1285  $\text{cm}^{-1}$  вказує на наявність зв'язку  $\text{C}-\text{O}$ . Смуга при 1462  $\text{cm}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  в площині, а смуга при 937  $\text{cm}^{-1}$  – деформаційним коливанням зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  поза площиною.

ІЧ спектр частинок феришпінелей, модифікованих олеїновою кислотою, наведено на рис. 5.3, (*спектр 2*). Вуглеводневий ланцюжок у мономолекулярному шарі, який оточує наночастинку, перебуває у щільно

упакованому кристалічному стані, що проявляється у зсуві ІЧ смуг симетричних та асиметричних валентних коливань  $\text{CH}_2$  до 2922 та 2852  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно [332]. Характеристична смуга коливань подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{O}$  при 1710  $\text{cm}^{-1}$  зникає, але замість нього з'являються дві нові смуги при 1541 та 1639  $\text{cm}^{-1}$ , які відносяться до валентних коливань  $\text{C}-\text{O}$  зв'язку - асиметричних  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}-)$  та симетричних  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}-)$ , відповідно. Згідно [333] поява цих смуг свідчить про те, що фіксація карбонових кислот на поверхні наночастинок проходить у комбінації симетричного молекулярного зв'язку та зв'язку під кутом до поверхні. Сильна абсорбційна смуга при 1050  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанню  $\text{C}-\text{O}$  зв'язку. Тобто, зміни у розташуванні смуг на ІЧ спектрі 2 (рис. 5.3) свідчать про хемосорбцію олеїнової кислоти на поверхню частинок феришпінелі у формі солей карбонової кислоти (карбоксилатів) [328].

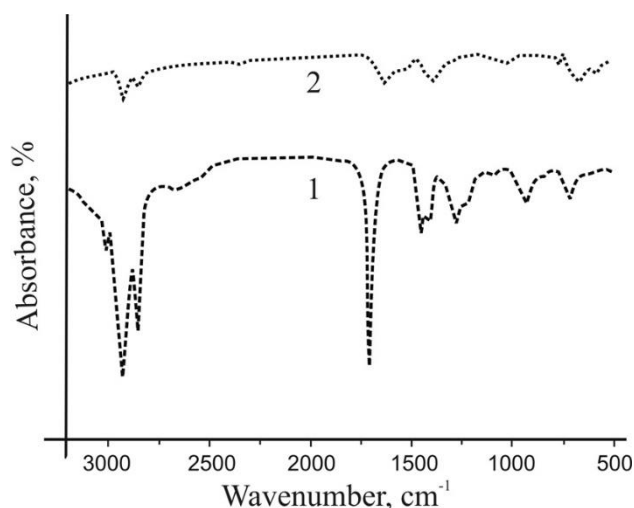


Рисунок 5.3 - ІЧ спектри олеїнової кислоти (спектр 1) та кобальтовмісної феришпінелі, отриманої в процесі РКД на поверхні сталі 3 (спектр 2)

5.3.1. Взаємодія купрумо- та кобальтовмісної феришпінелей із органічними рідинами, які містять олеїнову кислоту

Для практичного використання стабілізованих дисперсій феришпінелей, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування, важливим питанням є їх фазова та хімічна стійкість в органічному дисперсійному

середовищі, яке містить, зокрема, олеїнову кислоту. Дослідження впливу катіонної складової феришпінелі на їх стійкість у розчинах олеїнової кислоти проводили на частинках, отримані на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами хлориду і сульфату купруму та сульфату кобальту. Аналогічне дослідження проводили на зразках, прожарених впродовж 1 год в діапазоні температур від 80 до 740 °С, що призводило до фазового перетворення феришпінелі на магеміт, а далі, на гематит [334].

Для підготовки дисперсійного середовища олеїнову кислоту (38-40 ваг.%) розчиняли в *n*-гексані та в хлороформі. Контакт дисперсної фази із органічним дисперсійним середовищем тривав впродовж 24 год. Фазову стійкість частинок оцінювали методом РФА, а визначення катіонного складу органічного дисперсійного середовища, після його контакту із частинками феришпінелі, вивчали за допомогою РФС.

Перенесення висушених на повітрі зразків дисперсної купрумовмісної феришпінелі в органічне дисперсійне середовище, яке містило олеїнову кислоту, призвело до забарвлення останнього в темно-зелений колір. Аналогічне забарвлення було зафіксоване при перенесенні у розчини олеїнової кислоти в хлороформі та *n*-гексані попередньо прожарених зразків. Отриманий результат може бути віднесений до десорбції катіонів купруму з поверхні феришпінелі, або, більш вірогідно, магнетиту. При нагріванні вихідних зразків, десорбція купруму проходить, відповідно, з поверхні продуктів фазового перетворення вихідного зразка – магеміту або гематиту. На нашу думку, десорбовані катіони купруму вступають у взаємодію із олеїноювою кислотою з утворенням забарвлених комплексів  $\text{Cu}[\text{oleic}]_4^{2-}$ . Згідно даних РФС, у органічному середовищі міститься, в середньому, ~95 мас. % купруму та < 5 мас.% феруму. При цьому інтенсивність піків купруму перебуває в діапазоні від 1125 до 2300, в той час як інтенсивність ліній феруму не перебільшує 150-350. Такий результат дає підстави вважати, що купрум не входить у кристалічну решітку феришпінелі, а фіксується лише на поверхні

залізоокисдних частинок. Згідно даних РФА, фазовий склад вихідного зразка, утвореного при контакті поверхні сталі з розчином  $\text{CuSO}_4$  та цього ж зразка, після контакту з розчином олеїнової кислоти в *n*-гексані відрізняються лише інтенсивністю рефлексів оксигідроксидної фази, яка, після контакту зразка з органічним середовищем, незначно збільшується.

Принципово інакше поведуть себе кобальтовмісні феришпінелі. Так, порошки, отримані на поверхні сталі при її контакті з розчином сульфату кобальту ( $c[\text{Co}^{2+}] = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 6.5$  та  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) зберігають фазову стійкість як в хлороформі, так і в *n*-гексані, що містять олеїнову кислоту. Результати РФС показали наявність «слідової» кількості заліза та кобальту в обох органічних рідинах. Незважаючи на те, що інтенсивність ліній як кобальту, так і феруму менше 100, масовий вміст заліза (75-90) перевищує масовий вміст кобальту (10-25). Ми вважаємо, що отриманий результат підтверджує фазову стійкість кобальтовмісних феришпінелей в органічних середовищах, які містять олеїнову кислоту.

Таким чином, утворення забарвлених комплексів олеатів купруму дає підстави вважати, що  $\text{Cu}^{2+}$  не входить в структуру феришпінелі в процесі формування методом РКД, а сорбується на поверхню оксигідроксидів та оксидів феруму. Прожарювання зразків та їх фазове перетворення на оксиди не призводить до фіксації  $\text{Cu}^{2+}$  у кристалічних ґратках, а залишає їх у адсорбованому стані. Натомість, кобальт входить в структуру феришпінелі та не переходить в органічне середовище, яке містить олеїнову кислоту. Отже, проведене дослідження пояснило причину відмінності в каталітичній активності нанорозмірних частинок кобальто- та купрумовмісних феришпінелей у фосфоліпідній модельній системі [2].

Наведену методику стабілізації частинок феришпінелі олеїновою кислотою можна використовувати для отримання нанорозмірної залізооксидної сировини, перспективної для подальшого використання в нано(біо)технологічних процесах.

### 5.3.2. Використання лауринової та арахідонової кислот для стабілізації частинок феришпінелей та магнетиту в органічному середовищі

На сьогоднішній день отримання плівок Ленгмюр-Блоджетт, які вміщують нанорозмірні структури неорганічної природи, проводять кількома способами: 1. безпосереднім вирощуванням частинок під шаром ЛБ-плівки, 2. електрохімічним формуванням складної ЛБ-плівки та 3. вприскуванням стабілізованих частинок на поверхню попередньо сформованої ЛБ-плівки. В останньому випадку, синтез частинок можна проводити безпосередньо в емульсіях вода/масло за кімнатної температури, що дає змогу стабілізувати систему шляхом утворення захисного шару навколо частинки [335].

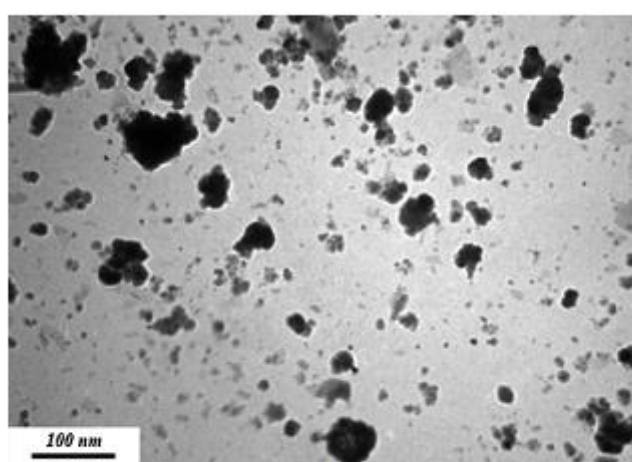
Важним фізичним параметром при формуванні частинок, в тому числі призначених для введення в шар плівки Ленгмюра-Блоджетт, є режим ультразвукової обробки. В цілому, отримання золів з органічним дисперсійним середовищем потребує ультразвукової обробки практично на всіх стадіях процесу стабілізації частинок. Дослідження впливу інтенсивності ультразвукової обробки на розмір частинок магнетиту, отриманого при проведенні гомогенного співосадження було детально висвітлено в роботі [336].

Зокрема, було встановлено, що розмір кристалітів феришпінелі, отриманих із розчину хлориду феруму(II) знаходиться у зворотно-кореляційній залежності від амплітуди звукових коливань та зроблено висновок про те, що енергія ультразвуку прискорює реакції та запобігає росту частинок, тобто спричиняє утворення більшої кількості частинок меншого діаметру.

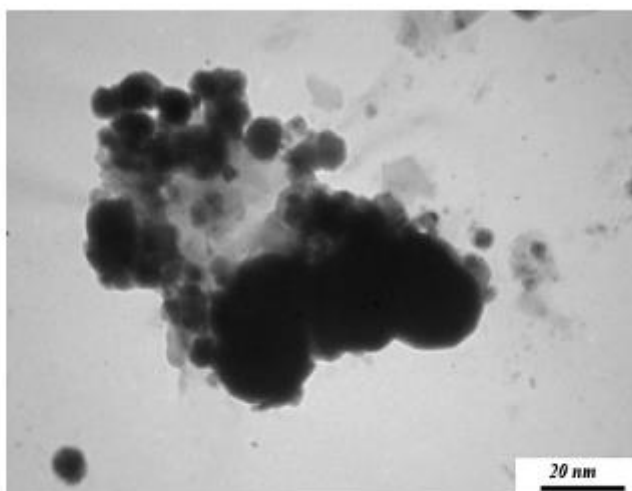
В цій частині дослідження було проведено принципову перевірку можливості введення гомогенних нанорозмірних частинок магнетиту та феришпінелі, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування, в структуру стандартної плівки Ленгмюра-Блоджетт.

Для отримання колоїдно-стійких органозолей наночастинок нами було проведено комплексне дослідження, яке дало змогу встановити оптимальні хімічний склад та співвідношення компонентів дисперсійного середовища (органічна речовина – ПАР), які б забезпечували седиментаційну стійкість колоїдної системи при введенні в неї нанорозмірних частинок феришпінелі нестехіометричного складу.

На рис. 5.4 наведено TEM зображення стабілізованих наночастинок феришпінелі, які утворюють агрегати із середнім розміром близько 100 нм.



(a)



(b)

Рисунок 5.4 - Нанорозмірні агрегати, утворені в розчинах арахідонової кислоти, розчиненої у хлороформі: а – кобальтовмісна феришпінель; б – цинкововмісна феришпінель

Частинки феришпінелі із середнім розміром кристалітів 10-12 нм було гідрофобізовано послідовною обробкою аміачним розчином та розчином лауринової кислоти в етанолі, а далі переведено в розчини хлороформу та гексану. У якості поверхнево активної речовини було використано розчин арахідонової кислоти в хлороформі.

Проведені дослідження показали принципову можливість використання частинок феришпінелі, отриманих в системі дискового залізного електроду, як вихідної сировини для введення в структуру плівок Ленгмюра-Блоджетт.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Проведення процесу ротаційно-корозійного диспергування в системах на основі заліза та сталей дає змогу отримувати нанорозмірні частинки із структурою феришпінелі, в яких співвідношення металів у кристалічній решітці не відповідає стехіометричному, отже, вони являють собою магнетит, допований катіонами перехідних *3d*-металів. Залежно від катіонної складової дисперсійного середовища, в якому проводять РКД, розмір отриманих частинок варіює в діапазоні від 10 до 25 нм. Форма частинок – сферична або наближена до сферичної.

2. На ІЧ спектрах зразків феришпінелі наявні інтенсивні характеристичні смуги магнетиту, магеміту та оксигідроксидів феруму при незначній інтенсивності абсорбційних смуг коливальних зв'язків Zn, Ni або Co з киснем, що може свідчити як про нестехіометричність складу феришпінелей, так і про коагуляційний тип їх структури.

3. Контакт купрумівмісної феришпінелі та продуктів її термічного перетворення з розчинами олеїнової кислоти в *n*-гексані та в хлороформі призводить до забарвлення органічного середовища внаслідок утворення комплексів  $\text{Cu}[\text{oleic}]_4^{2-}$ , що може бути пояснено сорбцією купруму на поверхню частинок залізооксидних фаз. Частинки кобальтовмісної феришпінелі зберігають фазову стійкість як в хлороформі, так і в *n*-гексані, які містять олеїнову кислоту, що може свідчити про входження кобальту в кристалічні ґратки феришпінелі.

4. Встановлено оптимальний хімічний склад та співвідношення компонентів дисперсійного середовища (органічна речовина – ПАР), які забезпечують седиментаційну стійкість частинок феришпінелі в структурі плівок Ленгмюра-Блоджетт.



## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено наукову та практичну задачу отримання колоїдно-стійких нанорозмірних частинок феришпінелей нестехіометричного складу та допованих катіонами перехідних  $3d$ -металів поліморфних оксидів феруму, шляхом регулювання хімічного складу дисперсійного середовища та термічної гомогенізації оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих в процесі ротаційно-корозійного диспергування (РКД).

1. При проведенні процесу РКД в системах на основі заліза та сталей, які контактують з водними розчинами солей перехідних  $3d$ -металів, в системі утворюються гетерогенні за фазовим і хімічним складом мінеральні суміші оксигідроксидів феруму, магнетиту, допованого відповідними катіонами, та  $Me(II)$ - $Fe(II/III)$  шаруватих подвійних гідроксидів змішаного складу. Поліфазність таких сумішей потребує їх подальшої обробки, зокрема, термічної гомогенізації.

2. Експериментальним шляхом доведено, що колоїдно-хімічним механізмом формування частинок феришпінелі у системі, яка досліджується, є хімічне розчинення первинної мінеральної фази  $Fe(II)$ - $Fe(III)$  ШПГ та взаємодія продуктів розчинення із аквагідроксоформами відповідних  $3d$ -металів.

3. Проведення РКД в розчинах хлоридів металів призводить до утворення сумішей оксигідроксида феруму(III) і феришпінелі; в присутності аніонів сульфату утворюються гідроксисульфатні  $Me(II)$ - $Fe(II/III)$  ШПГ; використання нітратовмісного дисперсійного середовища призводить до формування єдиної фази – феришпінелі нестехіометричного складу. Отже, використання розчинів нітратів  $3d$ -металів дає змогу отримувати гомогенні частинки феришпінелі без проведення термічної обробки осаду, що є доцільним для хлоридних (Т 300-400 °С впродовж 1 год) і сульфатних (Т 900-1100 °С впродовж 1 год) систем.

4. Катіони  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  входять в структуру феришпінелі, а катіони  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  дифундують до поверхні оксидів при їх перетворенні під впливом температури. Катіонний склад розчину визначає поліморфну модифікацію оксигідроксидів феруму вихідних сумішей та впливає на магнітні властивості як оксидно-гідроксидних сумішей, так і продуктів їх термічного перетворення. Суперпарамагнітні структури утворюються в нікель-, купрум- та цинковмісних системах, а феримагнітні – в кобальтовмісних.

5. Контакт купрумовмісної феришпінелі з розчинами олеїнової кислоти в *n*-гексані або в хлороформі призводить до утворення комплексів  $\text{Cu}[\text{oleic}]_4^2$ , що вказує на сорбційний механізм фіксації  $\text{Cu}^{2+}$  частинками залізо-оксидної фази. Частинки кобальтовмісної феришпінелі зберігають фазову стійкість у органічному середовищі, що свідчить про входження  $\text{Co}^{2+}$  в кристалічну решітку феришпінелі. Використання 5-20 % розчину олеїнової кислоти у гексані дало змогу отримати колоїдно-стійкі дисперсії на основі частинок кобальто- та нікелевмісної феришпінелей. Використання лауринової та арахідонової кислот може бути використаним для введення частинок оксидів в структуру плівок Ленгмюра-Блоджетт.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lavrynenko O.M. Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron – carbon – water – oxygen systems. *Nano Studies*, 2011. Vol. 4. P. 5-40.
2. Долинский Г. А., Лавриненко Е. Н., Тодор И. Н., Лукьянова Н. Ю., Прокопенко В. А., Чехун В. Ф. Каталитическая активность наноразмерных ферришпинелей кобальта и меди в фосфолипидной модельной системе. *Наноструктурное материаловедение*. 2010. №1. С. 59-68.
3. Mackenzie R.C. Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects. Academic Press, London, 1970 Vol. 1. P. 370.
4. Mahmoudi M., Sant S., Wang B., Laurent S., Sen T. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy *Advanced Drug Delivery Reviews* 2011(63) P. 24-46.
5. Raj K., Moskowitz B., Casciari R. Advance in ferrofluid technology. *J. Magn. Mater.* 1995. P. 149-174.
6. Erhan S.Z., Quan S., Hwang H.-S. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2003, Vol. 80, P. 177-180.
7. Levy M., Wilhelm C., Siaugue J.-M., Horner O., Bacri J.-C., F. Gazeau. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20. P. 204133
8. Pankhurst Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., Dobson, J. *Journal of Physics D-Applied Physics*. 2003. Vol. 36. P. 167-181.
9. Kang Y. S., Risbud S., Rabolt J.F., Stroeve P. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. *Chem. Mater.* 1996(8) P. 2209–2211.
10. Zhao N., Ma W., Cui Zh., Song W., Xu Ch., Gao M. Polyhedral Maghemite Nanocrystals Prepared by a Flame Synthetic Method: Preparations,

- Characterizations, and Catalytic Properties *ASC American Chemical Society NANO* 2009. Vol. 3, Issue 7, P. 1775-1780
11. Fysh S.A., Clark P.E. Aluminous hematite: a Mössbauer study. *Phys Chem Minerals*, 1982 Vol. 8, P. 257-267.
  12. Shirane, G., Pickart, S. J., Nathans R., Ishikawa Y. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1959 Vol. 10. P. 35-43.
  13. Lei Y., Cant N.W., Trimm D. L. *Catalysis Letters*. 2005 Vol. 103. P. 133-136.
  14. Hendy S. C., Laycock N. J., Ryan M. P. *Journal of the Electrochemical Society*. 2005 Vol. 152 B271-B276.
  15. Ocana M., Morales M.P., Serna C.J. *J. Colloid Interface Sci.* 1995. Vol. 171. P. 85-91.
  16. Лавриненко Е.Н., Одержання композиційних структурованих систем на основі ферумоксигеновмісних мінералів, їх структура та властивості. Автореф. дис. д.х.н., Київ. 2013.
  17. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроіки. Проект «Наукова книга» К.: Наукова Думка, 2010. С. 312.
  18. Chao Liu, Rondinone A. J., Zhang Z.J., Synthesis of magnetic spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. *J. Pure Appl. Chem.* 2000 Vol. 72. No. 1–2, P. 37–45.
  19. Sugimoto T., Matijevic E. Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels' *Journal of Colloid and Interface Science*. 1980 Vol. 74. Issue 1, P. 227-243.
  20. Wang J., Deng T., Dai Y. Comparative study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006 Vol. 419. P. 155–161.
  21. Moussaoui H.E., Mahfoud T., Habouti S., Maalam K. E., Ali M.B, Hamedoun M., Mounkachi O., Masrour R., Hlil E.K., Benyoussef A. Synthesis and Magnetic

- Properties of tin spinel ferrites doped manganese, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016 Vol. 405. P181-186.
22. Yang A., Chinnasamy C.N., Greneche J.M., Chen Y., Yoon S.D., Hsu K., Vittoria C., Harris V.G. *Applied Physics 2009 Lett.* 94. 113109.
23. Chinnasamy C.N., Senoue M., Jeyadevan B., Perales-Perez O., Shinoda K., Tohji K. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 263. P. 80-83.
24. Tamura H., Matijevic E., Precipitation of cobalt ferrites *J. Colloid. Interface Sci.* 1982 Vol. 90 P. 100-109.
25. 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. Vol. 60. No. 3-4.
26. Sartale S.D., Lokhande C.D. *Mater Chem. Phys.* Vol. 70 (2001). P. 274.
27. Rajendran M., Pullar R.C., Bhattacharya A.K. Magnetic properties of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. *J. Magn. Mater.* 2001. Vol. 232. P. 71-83.
28. Ocana M., Morales M. P., Serna C. J. Homogeneous precipitation of uniform  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles from iron salts solutions in the presence of urea. *J. Colloid Interface Sci.* 1999 Vol. 212. P. 317-323.
29. Cornel, Schwertmann монография 2003 года.
30. Nishimura K., Abe M., Inoue *IEEE Trans. Magn.* 2002. Vol. 38. Issue 5.
31. Chinnasamy C.N., Senoue M., Jeyadevan B., Perales-Perez O., Shinoda K., Tohji K. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. P. 85–89.
32. Zhiya Ma, Huizhou Liu, Synthesis and surface modification of magnetic particles for application in biotechnology and biomedicine. *J. Magn. Mater.* 2006. P. 1-10.

33. Vereda F., Vicente J., Hilgado-Alvarez R. Influence of a Magnetic Field on the Formation of Magnetite Particles via Two Precipitation Method, *Langmuir*. 2007. 23. 7. P. 3581-3589.
34. Sartale S.D., Lokhande C.D., *Ind. J. Eng. Mater. Sci.* Vol.7 (2000). P. 404.
35. Sivakumar N., Narayanasamy A., Joseyphus J., Jeyadevan B., Tohji K. Aqueous Synthesis of Non-superparamagnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles and their Magnetic Properties. *AIP Conference Proceedings* 2007. 898. 147.
36. Perez O.P., Umetsu Y., *Metall. Rev. MM1J* 2001. Vol. 17 Issue. 2 P. 137.
37. Umetsu Y., Perez O.P., H. Sasaki, *Hydrometallurgy* 1998. Vol. 50 P. 223.
38. Perez O.P., Umetsu Y., *Hydrometallurgy* 2000. Vol. 55 P. 35.
39. Tohji K., Umetsu Y., Perez O.P. *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 290 P. 129.
40. Kiyama M. Particle Growth of  $\text{Co}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  by Air Oxidation of Aqueous Suspensions. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 1983. Vol. 62. № 5-7.
41. Chen Q., Rondinone A. J., Chakoumakos B. C., Zhang Z. J. Synthesis of superparamagnetic  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by coprecipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1999. Vol. 194 P. 1-7.
42. Sato T., Iijima T., Seki M., Inagaki N., *Magn J. Magn. Mater.* 1987 Vol. 65. P. 252-256.
43. Chinnsamy C.N., Senoue M., Jeyadevan B., Perales-Perez O., Shinoda K., Tohji K. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003. P. 80–83.
44. Abe M., Nishimura K., *Inoue IEEE Trans. Magn.* 2002. Issue 5. Vol. 38.
45. Hirano M., Okumura S., Hasegawa Y., Inagaki M. Direct Precipitation of Spinel-Type  $\text{Zn}(\text{Fe}, \text{Ga})_2\text{O}_4$  Solid Solutions from Aqueous Solutions at 90 °C: Influence of Iron Valence of Starting Salt on Their Crystallite Growth. *Journal of Solid State Chemistry*. 2002. Vol. 168 P. 5–10.
46. Wang J., Deng T., Dai Y. Comparative study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 419. P. 155–161.

47. Greneche J.M., Yang A., Chinnasamy C.N., Chen Y., Yoon S.D., Hsu K., Vittoria C., Harris V.G. *Applied Physics* 2008 *Lett.* 90. 109-113.
48. Lv W.-Zh., Liu B., Luo Zh.-K., Ren X.-Zh., Zhang P.-X. XRD studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 465. P. 261–264.
49. Penn R. L., Oskam G., Strathmann T. J., Searson P. C., Stone A. T., Veblen D. R. Epitaxial Assembly in Aged Colloids. *J. Phys. Chem.* 2001. Vol.105, P. 2177-2182.
50. Wong, E. M. Bonevich, J. E. Searson, P. C. *J. Phys. Chem.* 1998. Vol. 102. P. 7770-7775.
51. Penn R.L. Banfield J.F. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. Vol. 63. P. 1549-1557.
52. Banfield J.F., Welch S.A., Zhang H.Z., Ebert T.T., Penn R.L. *Science*. 2000. Vol. 289. P. 751-754.
53. Sugimoto T. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1987. Vol. 28. P. 65-108.
54. Alivisatos A.P. *Science*. 2000. Vol. 289. P. 736-737.
55. Gedanken A., Tang X., Wang Y., Perkas N., Koltypin Y., Landau M.V., Vladman L., Herskowitz M. *Chem. Eur. J.* 2001. Vol. 7. P. 45-47.
56. Suslick K.S., Kenneth S. *Ultrasound. Its chemical, Physical, and Biological Effects.* VCH, Weinheim. 1988. P. 336.
57. Suslick K.S., Fang M., Hyeon T. *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. P. 11960-11961.
58. Shin H.C., Oh J.H., Lee J.C., Choi S.C. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2002. Vol. 189. Issue. 3. P. 735.
59. Kim E.H., Lee H.S., Shao H. Preparation of Nanostructured Metal Ferrite Particles by Sonochemistry. *Key Engineering Materials*. 2005. Vol. 277-279. P. 1044-1048.

60. Lv W.-Zh., Liu B., Luo Zh.-K., Ren X.-Zh., Zhang P.-X. XRD studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 465. P. 261–264.
61. Sun S.H., Zeng H. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 8204.
62. Kim E.H., Lee H.S., Shao H. Preparation of Nanostructured Metal Ferrite Particles by Sonochemistry. *Key Engineering Materials* 2005. Vol. 277-279 P. 1044-1048.
63. Zhu J., Huang Sh., Ma G., Ming N. Sonochemical synthesis and microstructure characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystallines. *International Journal of Modern Physics B*. 2005. Vol. 19. Issue. 15-17. P. 2508-2513.
64. Tamura H., Matijevic E., *J. Colloid. Interface Sci.* 1982. Vol. 90. P. 100.
65. Kahani S.A., Jafari M. A new method for preparation of magnetite from iron oxyhydroxide or iron oxide and ferrous salt in a aqueous solution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321. P. 1951–1954.
66. Schwertmann U., Cornell R.M. *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH, Berlin, 2000.
67. Cornell R.M., Schwertmann U., *The Iron Oxides*, Wiley, Weinheim, 2003.
68. Jang J.-H., Mathur R., Liermann L., Ruebush Sh., Brantley S.L. An iron isotope signature related to electron transfer between aqueous ferrous iron and goethite. *Chemical Geology* 2008. Vol. 250. P. 40-48.
69. De Grave E., et al. *Clays Clay Min.* 1996. Vol. 44. Issue. 2. P. 214–219.
70. De Grave, E. et al., *Clay Min.* 2002. Vol. 37 Issue. 4. P. 591–606.
71. Sighn B. Metal cation substitution in lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). *Goldschmidt Conference Abstracts*. 2006. doi:10.1016/j.gca.2006.06.423
72. Manivannan A., Constantinescu A.M., Seehra M.S. Synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles via the Ferrihydrite Route. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. Vol. 73. P. 658. GG6.32.1-6.



73. Mooney K.E., Nelson J.A., Wagner M.J. Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Alkalide Reduction. *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 3155-3161.
74. Лавриненко Е.Н. Слоистые двойные гидроксиды как основа для получения дисперсных феррошпинелей. *Nanostudies.* 2016.
75. Liu J., Li F., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric synthesis of a pure ferrite from a tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursor. *CHEM. COMMUN.* 2003 P. 542–543
76. Liu J., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric Synthesis of Pure  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Co, \text{ and } Ni$ ) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors. *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16 P. 1597-1602.
77. Hench L.L., Ulrich D.R., (Eds.) Science of Ceramic Chemical Processing, Wiley. New York. 1986. P. 463.
78. Moran P.E. *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. Vol. 57 P. 499.
79. Kennaz H., Harat A., Guellati O., Manyala N., Guerioune M. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by hydrothermal method for supercapacitors application. *Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP2016.* Oct. 30-31. 2016. Constantine. Algeria 267-271.
80. Zhang D., Zhang X., Ni X., Song J.M., Zheng H. Low-temperature fabrication of  $MnFe_2O_4$  octahedrons: Magnetic and electrochemical properties. *Chemical Physics Letters.* 2006. Vol. 426 P. 120–123.
81. Wang J., Wu Y., Zhu Y. Cation distribution of  $MnFe_2O_4$  nanoparticles synthesized under an induced magnetic field. *International Journal of Modern Physics B.* 2007. Vol. 21. Issue 5 P. 723-729.
82. Rondinone, A.J., Samia, A.C.S., Zhang, Z.J. *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103. P. 6876.
83. Al-Hoshan M.S., Singh J.P., Al-Mayouf A.M., Al-Suhybani A.A., Shaddad M. N. Synthesis, Physicochemical and Electrochemical Properties of Nickel Ferrite

- Spinel Obtained by Hydrothermal Method for the Oxygen Evolution Reaction (OER). *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7 P. 4959 – 4973.
84. Yu S.-H., Fujino T., Yoshimura M. Hydrothermal synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ultrafine particles with high magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. Vol. 256. P. 420–424.
85. Eckert Jr. J.O.E., Huang-Houston C.C., Gersten B.L., Lencka M.M., Riman R.E. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.79 (1996). P. 29-29.
86. Hertl W. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 71 (1988). P. 879.
87. Ovramenko N.A., Shvets L.I., Ovcharenko F.D., Kornilovich B.Y. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* Vol.15 (1979). P.1182.
88. Yu S.-H., Yoshimura M. Direct Fabrication of Ferrite  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Zn, Mg)/Fe Composite Thin Films by Soft Solution Processing. *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12. P.3805-3810.
89. Sartale S.D., Lokhande C.D. Electrochemical synthesis of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films and their characterization. *Ceramics International*. Vol. 28 (2002) P. 467–477.
90. Moumen N. and Pileni M.P. *J. Phys. Chem.* 1996. Vol.100, 1867.
91. Saba A.E., Elsayed E.M., Moharam M.M., Rashad M.M., and Abou-Shahba R.M. Structure and magnetic properties of  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  thin films prepared through electrodeposition method. *Journal of Materials Science*. 2011. Vol. 46. No. 10. pp. 3574–3582.
92. Galindo R., Mazario E., Gutiérrez S., Morales M.P., Herrasti P. Electrochemical synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles: Characterization and their catalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds* 536S(2012). S241– S244.
93. Elsayed E.M., Rashad M.M., Khalil H.F.Y., Ibrahim I.A., Hussein M.R., El-Sabbah M.M.B. The effect of solution pH on the electrochemical performance of nanocrystalline metal ferrites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Cu, Zn, and Ni) thin films. *Appl Nanosci.* 2016. Vol.6. P. 485–494.

94. Cabrera L., Gutierrez S., Menendez N., Morales M.P., Herrasti P. *Electrochim. Acta*. Vol.53(2008). P. 3436–3441.
95. Sartale S.D., Lokhande C.D. Electrochemical synthesis of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films and their characterization. *Ceramics International* Vol. 28 (2002). P. 467–477.
96. Rivero M., del Campo A., Mayoral Á., Mazario E., Sánchez-Marcos J., Muñoz-Bonilla A. Synthesis and structural characterization of  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *RSC Adv.* 2016. Vol.6. P. 40067-40076.
97. Feltin N. and Pileni M.P. *J. Phys IV Colloq.* 1997. Vol.7. p.601-609.
98. Turtelli R.S., Duong G.V., Nunes W., Großsinger R., Knobel M. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol.320. P.339.
99. Chen Z., Gao L. *Mater. Sci. Eng. B* 2007. Vol.141. P. 82.
100. Sivakumar M., Kanagesan S., Babu R.S., Jesurani S., Velmurugan R., Thirupathi C., Kalaivani T. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2012. Vol. 23. P.1045.
101. Gharagozlou M. *J. Alloys Compd.* 486, 660 (2009).
102. Kang E., Par J., Hwang, Y., Kang M., Park J.G., Hyeon T. *J. Phys. Chem. B* 2004. Vol. 108. P. 13932.
103. Zeng H., Philp M.R., Wang S.X., Sun S.X. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 11485.
104. Easom K. A., Klabunde K. J. *Polyhedron.* 1994. Vol.13. P. 1197.
105. Rockenberger J., Scher E.C., Alivisatos A.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 11595.
106. Guo Q., Teng X., Rahman S., Yang H. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol.125. P.630.
107. Vestal Ch.R., Zhang Z.J. Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions. *Int. J. of Nanotechnology.* Vol. 1. No.1/2. 2004. p. 240-263.
108. Boutonnet, M., Kizling J., Stenius P. and Maire G. (1982) *Colloids Interf. Sci.* Vol. 5, p.209.

109. Pileni M.P. in Fendler J.H. (Ed.): *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Wiley–VCH, Weinheim. 1997. p.71.
110. Pillai V. and Shah D.O. *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 163, P.243.
111. Li Y. and Park, C.W. *Langmuir*. 1999. Vol.15. P.952.
112. Moumen N. and Pileni M.P. *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8, P.11-28.
113. Pileni M.P. The Role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature Materials*. 2003. Vol.2. P. 145-150.
114. Moumen N., Veillet P. and Pileni, M.P. *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. Vol. 149, p.67.
115. Rondinone A.J., Samia A.C.S., Zhang Z.J. A Chemometric Approach for Predicting the Size of Magnetic Spinel Ferrite Nanoparticles from the Synthesis Conditions. *J. Phys. Chem. B* 2000. Vol. 104. P. 7919-7922.
116. Liu C., Rondinone A.J. and Zhang Z.J. *Pure Appl. Chem.* 2000. Vol. 72. p.37.
117. Feltin N. and Pileni M.P. *Langmuir*. 1997. Vol. 13. p.3927.
118. Ajit P. Rathod and Shriram-Sonawane S. Study on Synthesis and Characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles. *3rd International Conference on Biology, Environment and Chemistry IPCBEE*. 2012. Vol.46(2012) DOI: 10.7763/IPCBEE
119. Maaz K., Arif Mumtaz, Hasanain S.K., Ceylan Abdullah. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 308. Is.2. 2007. P. 289-295.
120. Pillai V. and Shah D.O. *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 163. p.243.
121. Li S., John V.T., O'Conner C., Harris V. and Carpenter E. *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 29. pp.62-73.
122. Li S., Liu L., John, V.T., O'Conner C.J. and Harris V.G. *IEEE Trans. Magn.* 2001. Vol. 37, pp.23-50.

123. Rondinone A. J., Zhang Z. J. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrite Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B*, 2000. Vol.104. No.6. P.1141-1145.
124. Seip C.T., Carpenter E.E., O'Conner C.J., John V.T. and Li S. *IEEE Trans. Magn.* 1988.Vol. 34, p.1111.
125. López-Perez J.A., López-Quintela M.A., Mira J., Rivas J. and Charles S.W. *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101, p.8045.
126. Vestal Ch. R., Zhang Z. J. Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, Vol. 125. P. 9828-9833.
127. Vestal Ch.R., Zhang Z.J. Synthesis of  $\text{CoCrFeO}_4$  Nanoparticles Using Microemulsion Methods and Size-Dependent Studies of Their Magnetic Properties. *Chem. Mater.* 2002. Vol.14. P. 3817-3822.
128. Wang W.Z., Wang G.H., Wang X.S., Zhan Y.J., Liu Y.K., Zheng C.L., *Adv. Mater.* Vol.14 (2002). P. 67.
129. Du J., Liu Zh., Wu W., Li Zh., Han B., Huang Y. Preparation of single-crystal copper ferrite nanorods and nanodisks. *Materials Research Bulletin* Vol. 40 (2005). P. 928–935.
130. Liu C., Zou B.S., Rondinone A.J., Zhang Z.J., *J. Phys. Chem. B* Vol.104 (2000). P. 11-41.
131. Ji Y.L., Guo L., Xu H., Simon P., Wu Z., *J. Am. Chem. Soc.* Vol.124 (2002). P. 148-164.
132. Yates M.Z., Ott K.C., Birnbaum E.R., McCleskey T.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 41 (2002). P. 476.
133. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: *Физматлит*. 2007. 416 с.
134. Masing G. Zur Theorie der Resistenzgrenzen in Mischkristallen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1921. Vol. 118, H. 4. S. 293-299.
135. Cabanas A., Poliakoff M. *J. Mater. Chem.* Vol.11 (2001). P. 1408.

136. Kurtan U., Topkaya R., Baykal A., Toprak M.S. Temperature dependent magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CTAB}$  nanocomposite synthesized by sol–gel auto-combustion technique. *Ceramics International* Vol.39(2013).P.6551–6558.
137. Zhang L., Wu Y. Sol-Gel Synthesized Magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrite Nanoparticles as Novel Catalyst for Oxidative Degradation of Methyl Orange. *Journal of Nanomaterials* 2013. Article ID 640940. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/640940>.
138. Li J.-J., Xu W., Yuan H.-M., Chen J.-Sh. Sol–gel synthesis and magnetization study of  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0;0.2$ ) nanocrystallites. *Solid State Communications* Vol.131 (2004). P. 519–522.
139. Sivakumar M., Kanagesan S., Chinnaraj K., Suresh Babu R., Nithiyantham S. Synthesis, Characterization and Effects of Citric Acid and PVA on Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *J Inorg Organomet Polym.* 2012. DOI 10.1007/s10904-012-9801-x.
140. Thang P.D., Rijnders G., Blank D.H.A. *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 295 (2005). P. 251.
141. Wang W.-W. Microwave-induced polyol-process synthesis of  $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co}$ ) nanoparticles and magnetic property. *Materials Chemistry and Physics* Vol.108 (2008) P.227–231.
142. Maaz K., Mumtaz A., Hasanain S.K., Ceylan A. *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 308 (2007). P. 289.
143. Zhu Y.J., Hu X.L. *Mater. Lett.* Vol. 58(2004). P.12-34.
144. Xiong G., Mai Zh., Xu M., Cui Sh., Ni Y., Zhao Zh., Wang X., Lu L. Preparation and Magnetic Properties of  $\text{CoCrFeO}_4$  Nanocrystals. *Chem. Mater.* 2001. Vol.13. No.6. pp. 1943-1945.
145. Laurent S., Forge D., Port M. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. *Chem. rev.* 2008. Vol.108. P. 2064 - 2110.

146. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза. *Успехи химии*. 2009. №6. С.539 - 575.
147. Чекман И.С., Мовчан Б.А., Загородный М.И. Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению. *Препарати і техноглогії*. 2008. №5(51). С.32 - 40.
148. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы, методы получения, строение, свойства. *Научная сессия МИФИ*. 2007. Т.9. С.210 - 395.
149. Valenzuela R. Magnetic ceramics. *Cambridge University Press*. Cambridge. 1994.
150. Kar M.K.A., Manteghi F., Fazaeli R. Synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by organic surfactants-assisted sol-gel auto-combustion method, characterization and determination of band gap. doi:10.3390/ecsoc-19-a046.
151. Montemayor S.M., Garc'ia-Cerda L.A., Torres-Lubi'an J.R. *Mater Lett* 2005. Vol. 59. P. 10-56.
152. Montemayor S.M., Garc'ia-Cerda L.A., Torres-Lubi'an J.R., Rodr'iguez-Fern'andez O.S. Comparative study of the synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in silica through the polymerized complex route of the sol-gel method. *J Sol-Gel Sci Techn*. 2007. Vol. 42. P.181-186.
153. Suslick K.S., Choe S.-B., Clichovlas A.A., Grinstaff M.W. *Nature* 1991. Vol. 353. P. 414-416.
154. Prasad S., Gajbhiye N.S. *J Alloys Comp*. 1998. Vol. 265. P.87.
155. Verma A., Goel T.C., Mendiratta R.G., Kishan P. *J Magnetism Magnetic Mater* 2. 2000. Vol. 08. P.13.
156. Garc'ia-Cerda L.A., Rodr'iguez-Fern'andez O.S., Res'endiz-Hern'andez P.J. *J Alloys Comp*. 2004. Vol. 369. P.182.
157. Kakihana M. *J Sol-Gel Sci Technol*. 1996. Vol. 6 P. 7.

158. Naseri M.G., Saion E.B., Ahangar H.A., Shaari A.H., Hashim M. Simple Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method. *Journal of Nanomaterials*. 2010, Art.ID 907686.
159. Sui Y., Huang X., Ma Z. et al. The effect of thermal annealing on crystallization in a-Si:H/SiO<sub>2</sub> multilayers by using layer by layer plasma oxidation. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2003. Vol. 15. No. 34. pp. 5793–5800.
160. Laokul P., Amornkitbamrung V., Seraphin S., and Maensiri S. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Current Applied Physics*. 2011. Vol. 11. No.1. pp.101–108.
161. Sun S.H., Zeng H., Robinson D.B., Raoux S., Rice P.M., Wang S.X., Li G.X., *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126 (2004) P. 273.
162. Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., Na H.B., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 12798.
163. Randhawa B.S., Dosanjh H.S., Kaur M. *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35. P.10-45.
164. Choi H.N., Baek K.S., Hyun S.W., Shim I.B., and Kim C.S. A Study of Co Substituted Mn-Ferrite, Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(x = 0.0,0.5,1). *IEEE Transactions on Magnetics*. 2009. Vol.45. pp. 2554-2556.
165. Paik J.G., Lee M.J., Hyun S.H. *Thermochimica Acta*. Vol. 425 (2005) P. 131.
166. Kenfack F., Langbein H. Spinel ferrites of the quaternary system Cu-Ni-Fe-O: Synthesis and characterization. *J Mater Sci* Vol. 41 (2006) P. 3683–3693.
167. Batista A.H.D.M., Ramos F.S.O., Braga T.P., Lima C.L., Sousa F.F.D., Barros E.B.D., Filho J.M., Oliveira A.S.D., Sousa J.R.D., Valentinia A., Oliveira A.C. *Appl. Catal. A Gen.* Vol. 382 (2010) P. 148-157.
168. Patil J.Y., Khandekar M. S, Mulla I. S. *Current Applied Physics*. Vol. 12 (2012) P. 319–324.
169. Luadthong Ch., Itthibenchapong V., Viriya-empikul N., Faungnawakij K., Pavasant P., Tanthapanichakoon W. Synthesis, structural characterization, and



- magnetic property of nanostructured ferrite spinel oxides ( $AFe_2O_4$ ,  $A = Co, Ni$  and  $Zn$ ). *Materials Chemistry and Physics* Vol. 143. (2013) P. 203-208.
170. Gao Z., Cui F., Zeng S., Guo L., Shi J. *Microporous Mesoporous Mat.* 2010. Vol. 132. P. 188-195.
171. Yao Ch., Zeng Q., Goya G.F., Torres T., Liu J., Wu H., Ge M., Zeng Y., Wang Y., Jiang J.Z.  $ZnFe_2O_4$  Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties. *J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 111. pp. 12274-12278.
172. Singh J., Kaur H., Kaur M., Randhawa B. S. Synthesis of copper ferrite from thermolysis of copper ferrimalonate precursor. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 2010. Vol.107. 09A520-1-09A520-3.
173. Woo, K.; Hong, J.; Ahn, J.-P. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. Vol. 293. P. 177.
174. Kwon S.G., Piao Y., Park J., Angappane S., Jo Y., Hwang N.-M., Park J.-G., Hyeon T. Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by “heating-up” process. *Journal of the American Chemical Society*. Vol.129 (2007) P. 12571–12584.
175. Ennas G., Musinu A., Piccaluga G., Zedda D., Gatteschi D., Sangregorio C., Stanger J.L., Concas G., Spano G. Characterization of iron oxide nanoparticles in an  $Fe_2O_3$ - $SiO_2$  composite prepared by a sol-gel method. *Chem. Mater.* 1998. Vol.10. P. 495–502.
176. Liu Y.L., Liu Z.M., Yang Y., Yang H.F., Shen G.L., Yu R.Q. *Sensors and Actuators B*. 2005. Vol.107. P. 600.
177. Wu K.H., Ting T.H., Li M.C. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 298 (2006) P. 25–32.
178. Kar M.K.A., Manteghi F., Fazaeli R. Synthesis of  $NiFe_2O_4$  nanoparticles by organic surfactants-assisted sol-gel auto-combustion method, characterization and determination of band gap // doi:10.3390/ecsoc-19-a046.
179. Pradeep A. and Chandrasekaran G. FTIR study of Ni, Cu and Zn substituted nano-particles of  $MgFe_2O_4$ . *Materials Letters*. 60 (2006). P. 371–374.

180. Shirtcliffe N.J., Thompson S., O'Keefe E.S., Appleton S. and Perry C.C. Highly aluminium doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis. *Materials Research Bulletin*. 2007. Vol. 42 pp. 281–287.
181. Kar M.K.A., Manteghi F., Ghahari M. Microwave assisted sol-gel auto-combustion synthesis of NiCuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using citric acid as an organic chelating agent: structural and optical studies. *The 19th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*. 2015. DOI:10.3390/ecsoc-19-c005.
182. Privman V., Goia D.V., Park J., Matijevic E. J. *Colloid Interface Sci*. 1999. Vol. 213. P. 36-45.
183. Sam S., Nesaraj A.S. Preparation of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoceramic Particles by soft Chemical Routes. *International Journal of Applied Science and Engineering*. 2011. Vol.9, No 4. P. 223-239.
184. Franco Jr.A., Zapf V. Temperature dependence of magnetic anisotropy in nanoparticles of Co<sub>x</sub>Fe<sub>(3-x)</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 320 (2008). pp. 709–713.
185. Deraz N.M., Alarifi A. Novel preparation and properties of magnesioferrite nanoparticles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Vol.97.(2012) 55–61.
186. Colombo U., Fagherazzi G., Gazzarini F., Lanzavechia G. and Sironi G. Mechanism of low temperature oxidation of magnetites. *Nature*. 1968. Vol.219. pp. 1036-1037.
187. Kurniasih S.C., Taufik D., Septawendar R. Preparation of iron oxide nanoparticle via a colloidal route using glycerol. *Proceedings of the 2 nd International Seminar on Chemistry, Jatinangor, 24-25 Nov. 2011*. pp. 390-396.
188. Fikai D., Fikai A., Vasile B.S., Fikai M., Oprea O., Guran C., Andronescu E. Synthesis of rod-like magnetite by using low magnetic field. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. July- September 2011. Vol. 6. No 3. p. 943 – 951.

189. Matthews A. Magnetite formation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal condition. *American Mineralogist*. 1976. Vol. 61. pp. 927-932.
190. Petrovský E., Kropáček V., Dekkers M. J., deBoer C., Hoffm V. Ambafiello A. Transformation of hematite to maghemite as observed by changes in magnetic parameters: Effects of mechanical activation? *Geophysical research letters*. 1996. Vol. 23, No. 12. pp. 1477-1480.
191. Hsiang H.-I., Yen F.-S. Effects of mechanical treatment on phase transformation and sintering of nano-sized g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. *Ceramics International*. 2003. Vol. 29. pp. 1–6.
192. Feitknecht W., Mannweiler U. Der Mechanismus der Umwandlung von g-a-Eisen-sesquioxid. *Helv. Chim. Acta*. 1967. Vol.50. P.570.
193. Muradand E., Schwertmann U. *ClaysClayMiner*. Vol. 41(1993) pp.111–113.
194. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. Изд 2. Москва: Альянс. 2006. 474 с.
195. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Киев: Высшая школа. 1984. 519 с.
196. Зозуля В.В., Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В. О механизме процессов в гальванопаре железо – углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов. Укр. хім. журн. 2000. Т. 66. № 7. С. 48-50.
197. Лавриненко О.М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтакту залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі. Автореф. дис. на здобуття наукового ступеня к.х.н. за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія – Київ: ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренко НАН України. – 20 с.
198. Lavrynenko O.M., Natreba 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. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2. № 1. С. 93–100.

199. Legrand L., Savoye S., Chausse A., Messina R. Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochem. Acta*. 2000. Vol. 46. P. 111-117.
200. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Локализация процессов образования наноразмерных железо-кислородных структур в системе  $Fe^0 - H_2O - O_2$ . *Сб. научн. тр. „Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии”* 2005. Т.3. № 2. С. 511-519.
201. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Лебовка Н.И., Мамуня С.В. Влияние температуры на развитие наноразмерных зародышевых железо-кислородных структур в системе  $Fe^0-H_2O-O_2$ . *Коллоидный журнал*. 2008.Т. 70. №3. С.1-8.
202. Лавриненко Е.Н. Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах  $Fe^0-H_2O-O_2$  и  $Fe^0-C-H_2O-O_2$ . *Сборник научных трудов „Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии”*. 2007. Т.5. спецвыпуск 1. – С. 141-159.
203. Gorshkov V.S., Timoshov V.V., Savel'ev V.G., *Metody fiziko-chimicheskogo analiza vyazhuschich veshchestv. M.:Vysshaya shkola*. 1981. 335 p.
204. Géhin A., Ruby Ch., Abdelmoula M., at al. Synthesis of Fe(II-III) hydroxy-sulphate green rust by coprecipitation. *Sol. St. Sci*. 2002. Vol.4. Is.1. pp. 61-66.
205. Genin J.-M.R., Abdelmoula M., Ruby Ch., Upadhyay Ch. *Geosci C.R*. Speciation of iron; characterization and structure of green rusts and  $Fe^{II-III}$  oxyhydrocarbonate fougérite. 2006. Vol. 338. P. 402-419.
206. 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  $FeSO_4$  and  $Fe_2(SO_4)_3$  water solutions. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. Т.1. № 3. С.338–342.
207. Лавриненко О.М. Одержання композиційних структурованих систем на основі ферум-оксигенвмісних мінералів, їх структура та властивості: Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.11. К., 2013. 295с.

208. Lavrynenko O.M., Natreba S.V., Prokopenko V.A., Korol Ya.D. *Chem. Phys. Technol. Surf.* 2011. Vol.2. N1. P.93.
209. Refait Ph., Bernali O., Abdelmoula M., Genin J.-M.R. *Corr. Sci.* 2003. Vol. 45. P. 24-35.
210. ГОСТ 5632–61. Стали и сплавы высоколегированные, коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные (деформируемые). Марки. Стандартгиз: 1962.
211. Лавриненко Е.Н. Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железо-кислородных структур в системах на основе железа и углерода. *Сборник научных трудов „Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии”*. 2008. Т. 6. спецвыпуск 2. – С. 529-550.
212. Penn R. L., Banfield J. F. *Science*. 1998. Vol. 281. pp. 969-971.
213. Gorshkov V.S., Timoshov V.V., Savel'ev V.G., *Metody fiziko-chimicheskogo analiza vyazhuschich veschestv. M.:Vysshaya shkola.* 1981. 335p.
214. Abdelmoula M., Refait Ph., Drissi S. H. [et al.] Conversion electron Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in  $\text{NaHCO}_3$  and  $(\text{NaHCO}_3+\text{NaCl})$  solutions. *Corros. Sci.* 1996. Vol. 38(4). pp. 623–633.
215. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36. P.R167–R181.
216. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Пер с фр. М.:Физматгиз. 1961. 604 с.
217. Souvignier B. Enantiomorphism of crystallographic groups in higher dimensions with results in dimensions up to 6. *Acta Crystallographica Section A.* 2003. Vol.59. pp. 210-220.

218. Dudchenko A.K., Grin'ko I.E., Kuzema A.S. Sposob polucheniya monosloya iz chastiz ferromagnitnogo poroshka dlya elektronnoy i opticheskoy mikroskopii. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1998. T.3–4. pp.117–121.
219. Keya D. red. Technika elektronnoy mikroskopii. per s angl. *M.:Mir*. 1965. P. 517.
220. Dudchenko A. K., Kuzema A. S., Grin'ko I. E., Lyal'ko I. S. Sposob dlya prigotovleniya preparatov ferromagnitnykh veschestv dlya elektronnoy mikroskopii I ustroystvo dlya ego osuschestvleniya. *Otkrytiya. Izobreteniya*. 1983. A.s.1033904 SSSR. Vol.29. P.159.
221. Дудченко А. К., Гринько И. Е., Кузема А. С. Способ получения монослоя из частиц ферромагнитного порошка для электронной и оптической микроскопии. *Порошковая металлургия*. 1998. Т.3–4. С. 115–117.
222. Щукин Е.А., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. 3-е изд. *М.: Высшая школа*. 2004. 445с.
223. Лавриненко Е.Н. Одержання композиційних структурованих систем на основі ферумоксигеновмісних мінералів, їх структура та властивості. Автореф. дис. д.х.н. *Київ*. 2013.
224. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. *Москва*. 1963.
225. Баранова В.И., Бирик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др. Практикум по коллоидной химии : учебн. пособ. (для хим.-технол. вузов). Лавров, И.С. ред. *М.:Высшая школа*. 1983. С. 216.
226. Masing G. Zur Theorie der Resistenzgrenzen in Mischkristallen. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1921. 118. H.4. S. 293-299.
227. Lavrynenko O.M. Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron – carbon – water – oxygen systems. *Nanostudies*. 2012. Vol.4. pp. 5-40.

228. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Ващенко А. А., Надел Л.Г. Адаптация традиционных физико-химических методов разделения для дисперсных фаз железо-кислородных соединений. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2005. Т. 6. С.36–42.
229. Sugimoto T., Matijevic E. Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels. *J. Coll. Interf. Sci.* 1980. Vol.74(1). pp. 227–243.
230. Refait Ph., Benali O., Abdelmoula M., Genin J.-M.R. Formation of «ferric green rust» and / or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II–III) hydroxychloride green rust. *Corr. Sci.* 2003. Vol. 45. pp. 2435–2449.
231. Tronc E., Belleville P., Jolivet J.P., Livage J., Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption. *Langmuir*. 1992. Vol.8. pp. 313–319.
232. Srinivasan R., Lin R., Spicer R.L., Davis B.H., Structural features in the formation of the green rust intermediate and  $\gamma$ -FeOOH. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 1996. Vol.113(1). pp. 97–105.
233. Refait Ph., Benali O., Abdelmoula M., Genin J.-M.R. Coprecipitation thermodynamics of iron (II–III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts. *Corros. Sci.* 2003. Vol.45. pp. 659–676.
234. 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. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Vol. 2(4). P. 393-398.
235. Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S. Development of the hydroxycarbonate GreenRust on the steel surface contacting with water dispersion medium in the temperature range from 3 to 70 °C. *Мінералогічний журнал*. 2015. Vol. 37(1). P. 22-33.
236. 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. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Vol.2(1). P. 93–100.
237. Génin J.M.-R., Bourrié G., Trolard F., Abdelmoula M., Jaffrezic A., Refait Ph., Maitre V., Humbert B., Herbillon A. *Environ. Sci. Technol.* 1988. Vol. 32. P. 1058.
238. Refait Ph., Abdelmoula M., Génin J.-M.R., Sabot R. *Geoscience*. 2006. Vol. 338. P. 476.
239. Legrand L., Abdelmoula M., Géhin A., Chaussé A., Génin J.-M. *R. Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46(12). 1815.
240. Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S., Pavlenko O.Yu., Kosorukov P.A., The features of the non-stoichiometric cobalt spinel ferrite and magnetite nanoparticle formation under rotation-corrosion dispergation conditions. *Наноструктурное материаловедение*. 2014. Vol. 1. P.3–26.
241. Lavrynenko O.M., Pavlenko O.Yu., Shchukin Yu.S., Kosorukov P.A., Legenchyk O.V. The formation of the non-stoichiometric copper, zinc and nickel spinel ferrite nanoparticles under rotation-corrosion dispergation conditions. *Наноструктурное материаловедение*. 2014. Vol. 2. P. 18–37.
242. Washeda Y., Suzuki S. Characterization of Corrosion products on Steel Surface. *Springer*. 2005. 297p.
243. Peacock C.L., Sherman D.M. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. Vol. 68(12). P. 26-23.
244. Inoue,K., Shinoda,K., Suzuki,S., Waseda,Y., 2008. *Mater. Trans.*, 49,P. 466.
245. Gräfe M., Singh B. *Golgschmidt Conference Abstract*. 2006. A 210.
246. Lavrynenko O.M., Dudchenko N.O., Pavlenko O.Yu., Brik A.B. Thermal behavior and magnetic properties of the copper- and cobalt-substituted magnetite nanoparticles formed on the steel surface in the open-air system. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications & Properties*. 2016. Vol.5(1). P. 01NNPT08.



247. Lavrynenko O.M., Pavlenko O.Yu., Shchukin Yu.S. Characteristic of the zinc- and nickel-containing iron-oxygen nanophases formed on the steel surface under the rotation-corrosion dispergation conditions. *Современные проблемы физического материаловедения Труды ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ, Серия “Физико-химические основы технологи порошковых материалов”*. 2015. Т. 24. С. 69-81.
248. Mackenzie R.C. Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects. *Academic Press, London*. 1970. 370 pp.
249. Павленко О.Ю., Лавриненко Е.Н., Щукин Ю.С. Формирование наноразмерных частиц гематита при прокаливании продуктов ротационно-коррозионного диспергирования. *International Scientific Journal*. 2016. Vol.1.
250. Li F., Liu Ju., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric Synthesis of Pure  $MFe_2O_4$  (M = Mg, Co, and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors. *Chem.Mater.* 2004. Vol.16. pp.1597-1602.
251. Manceau A., Schlegel M.L., Musso M., Sole V.A., Gauthier C., Petit P.E. and Trolard F. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64. pp. 3643-3661.
252. Wells M.A., Fitzpatrick R.W., Gilkes R.J. Thermal and mineral properties of Al-, Cr-, Mn-, Ni- and Ti-substituted goethite. *Clays and Clay Minerals*. 2006. Vol. 54(2). pp. 176–194.
253. Singh B., Gilkes R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *Journal of Soil Science*. 1992. Vol. 43. pp. 77-93.
254. Gasser U.G., Jeanray E., Mustin C., Barres O., Nuesch R., Berthelin J. and Herbillon A.J., Properties of synthetic goethite with Co for Fe substitution. *Clay Minerals*. 1996. Vol. 31. pp. 465 - 476.
255. Gerth J. Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. Vol. 54. pp. 363-371.

256. Ruan H.D., Gilkes R.J. Acid dissolution of synthetic aluminous goethite before and after transformation to hematite by heating. *Clay Minerals*. 1995. Vol. 30. pp. 55–65.
257. Lim-Nunez R. Synthesis and acid dissolution of metal-substituted goethites and hematites. *MSc Thesis, University of Western Australia*. 1985.
258. Sidhu P.S., Gilkes R.J., Posner A.M. The behaviour of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cr in magnetite during alteration to maghemite and hematite, *Soil Sci. Society of America Journ.* 1980. Vol. 44. pp. 135–138.
259. Sidhu P.S., Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite. *Clays and Clay Minerals*. 1988. Vol. 36(1). pp. 31–38.
260. Génin J.-M.R., Ruby C. Anion and cation distributions in Fe(II-III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mossbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate,...) the “fougerite” mineral. *Solid State Sci.* 2004. Vol. 6. pp. 705–718.
261. Schwertmann U., Fechter H. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay Minerals*. 1994. Vol. 29. pp. 87–92.
262. Sumoondur A., Shaw S., Ahmed I., Benning L.G. Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study. *Mineralogical Magazine*. 2008. Vol. 72(1). pp. 201–204.
263. <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/pyroaurite.html>
264. <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/hydrohonessite.html>
265. Chaves L.H.G., Curry J.E., Stone D.A., Carducci M.D., Chorover J. Nickel incorporation in Fe(II, III) hydroxysulfate green rust: effect on crystal lattice spacing and oxidation products. *R. Bras. Ci. Solo*. 2009. Vol.33. P. 11-15.
266. Boclair J.W., Braterman P.S. Layered Double Hydroxide Stability. 1. Relative Stabilities of Layered Double Hydroxides and Their Simple Counterparts. *Chem. Mater*. 1999. Vol.11. P. 298-302.
267. Refait Ph., Génin J.-M.R. Mechanisms of oxidation of Ni(II)-Fe(II) hydroxides in chloride-containing aqueous media: Role of the pyroaurite-type Ni-Fe hydroxychlorides. *Clay Miner*. 1997. Vol. 32. P. 597-613.

268. Refait Ph., Abdelmoula M., Simon L., Génin J.-M.R. Mechanisms of formation and transformation of Ni-Fe layered double hydroxides in  $\text{SO}_3^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  containing aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. Vol. 66. P. 911-917.
269. Konishi H., Yamashita M., Uchida H., Mizuki J. Characterization of rust layer formed on Fe, Fe-Ni and Fe-Cr alloys exposed to Cl-rich environment by Cl and FeK-Edge XANES measurements. *Materials transactions*. 2005. Vol. 46(2). P. 329-36.
270. Carlson L., Schwertmann U. The effect of  $\text{CO}_2$  and oxidation rate on the formation of goethite versus lepidocrocite from an Fe (II) system at pH 6 and 7. *Clay Miner*. 1990. Vol.25. P. 65-71.
271. de Grave E., Barrero C.A., da Costa G.M., Vanderberghe R.E., van San E. Mössbauer spectra  $\alpha$ - and  $\gamma$ - polymorphs of  $\text{FeOOH}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : effects of poor crystallinity and of Al-for-Fe substitution. *Clay Miner*. 2002. Vol.37. P. 591-606.
272. Inouye K., Ishii S., Kaneko K., Ishikawa T. The effect of copper(II) on the Crystallization of  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1972. Vol. 391. P. 86.
273. Ishikawa T., Nagashima A., Kandori K. Structure of nickel-doped  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ . *J. Mater. Sci.* 1991. Vol.26. P. 6231-6236.
274. Taylor R.M., McKenzie R.M. The influence of aluminum on iron oxides. The formation of Fe(II)-Al(III) hydroxychlorides, -sulfates, and -carbonates as new members of the pyroaurite group and their significance in soils. *Clay Miner*. 1980. Vol. 28. P. 179-87.
275. Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today*. 1998. Vol.41. P. 53-71.
276. Fernández J.M., Ulibarri M.A., Labajos F.M., Rives V. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. *J. Mater. Chem.* 1998. Vol.8. P. 2507-2514.

277. Liu J., Li F., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric synthesis of a pure ferrite from a tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursor. *Chem. Commun.* 2003. P. 542–543.
278. Zhao Y., Li F., Zhang R., Evans D.G., Duan X. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem. of Materials.* 2002. Vol.14(10). pp. 4286-4291.
279. Xu S., Yang Y., Xu T., Kuang Ye., Dong M., Zhang F., Besenbacher F., Evans D.G. Engineered morphologies of layered double hydroxide nanoarchitected shell microspheres and their calcined products. *Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol.66. pp. 2157-2163.
280. Li F., Liu J.J., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric synthesis of pure  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Co, \text{ and } Ni$ ) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors. *Chem. of Materials.* 2004. Vol.16(8). pp. 1597-1602.
281. Ishikawa T., Nakazaki H., Yasukawa A., Kandori K., Seto M. Structure and properties of magnetite formed in the presence of nickel(II) ions. *Materials Research Bulletin.* 1998. Vol.33(11). pp. 1609–1619.
282. Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S., Pavlenko O.Yu., Kosorukov P.A. The features of the non-stoichiometric cobalt spinel ferrite and magnetite nanoparticle formation under rotation-corrosion dispergation conditions. *Material Science of Nanostructures.* 2014. Vol.1. P. 3-26.
283. Xu S., Yang Y., Xu T., Kuang Ye., Dong M., Zhang F., Besenbacher F., Evans, D.G. Engineered morphologies of layered double hydroxide nanoarchitected shell microspheres and their calcined products. *Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol.66. P.2157-2163.
284. Masala O., Hoffman D., Sundaram N., Page K., Proffen T., Lawes G. Preparation of magnetic spinel ferrite core / shell nanoparticles: soft ferrites on hard ferrites and vice versa. *Solid State Sciences.* 2006. Vol.8(9). P.1015-1022.

285. Ферриты под ред. Т. Такэси. *М:Металлургия*. 1964. С. 45.
286. Rendon J.L., Serna C.J. IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape. *Clay Minerals*.1981. Vol. 16. pp. 375-381.
287. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. Пособие к спецпрактикуму по физико-химическим методам для студентов-дипломников кафедры органической химии. *Москва*. 2012. С. 22.
288. Lane M. D. Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals. *American Mineralogist*. 2007. Vol. 92. P. 1-18.
289. Waldron R.D. Infrared Spectra of Ferrites. *Physical Rev.* 1955. Vol. 99(6). P. 1727—1735.
290. Singhal S., Jauhar Sh., Chandra K., Bansal S. Spin canting phenomenon in cadmium doped cobalt ferrites,  $\text{CoCd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  and  $1.0$ ), synthesized using sol–gel auto combustion method. *Bull. Mater. Sci.* 2013. Vol. 36 (1). P. 107 - 114.
291. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. *Weinheim: Wiley – VCH*. 2003.
292. Khairy M., Gouda M.E. Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite. *J Adv Res.* 2015. Vol. 6 (4). P. 555—562.
293. Ladole Ch. A. Preparation and characterization of spinelzinc ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . *Int. J. Chem. Sci.* 2012. Vol. 10(3). P. 1230 - 1234.
294. Chhantbar M.C., Trivedi U.N., Tanna P.V., Shah H. J., Vara R.P., Joshi H.H., Modi K.B. Infrared spectral studies of Zn-substituted  $\text{CuFeCrO}_4$  spinel ferrite system. *Indian J. Phys.* 2004. Vol.78 A (3). P. 321 - 326.
295. Potakova V.A., Zverev N.D., Romanov V. P. On the cation distribution in  $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites. *Phys. Status Solidi A*. 1972. Vol.12(2). P. 623-627.
296. Marykutty T., George K.C. Infrared and magnetic study of nanophase zinc ferrite. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 2009. Vol. 47. P. 81 - 86.

297. Ponce-Castañeda S., Martínez J. R., Palomares Sánchez S. A., Ruiz F., Matutes-Aquino J.A. Formation of Nickel-Zinc Ferrite Embedded in a Silica Xerogel Matrix. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2002. Vol. 25(1). P. 37 - 41.
298. Sanpo N., Wang J., Berndt C.C. Influence of Chelating Agents on the Microstructure and Antibacterial Property of Cobalt Ferrite Nanopowders. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2013. Vol. 49(1). P. 84 - 91.
299. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием. *Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы-2006»*, 2011.
300. Kasapoglu N., Birsoz B., Baykal A., Koseoglu Y., Toprak M.S. Synthesis and magnetic properties of octahedral ferrite  $\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystals. *Central European Journal of Chemistry*. 2007. Vol. 5(2). P. 570 - 580.
301. Praveena K., Sadhana K. Ferromagnetic Properties of Zn substituted Spinel Ferrites for High Frequency Applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*. 2015. Vol. 5(4). P. 21.
302. Dutta A.K., Jarero G., Zhang L., Stroeve P. In-Situ Nucleation and Growth of  $\gamma\text{-FeOOH}$  Nanocrystallites in Polymeric Supramolecular. *Chem. Mater.* 1999. Vol. 12. P. 176 - 181.
303. Wu W., He Q., Jiang Ch. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Res Lett*. 2008. Vol. 3. pp. 397–415.
304. Kataby G., Cojocar M., Prozorov R., Gedanken A., *Langmuir*. 1999. Vol. 15. P.1703.
305. Yin M., Willis A., Redl F., [at all.] *J. Mater. Res*. 2004. Vol.19(4). P. 1208.
306. Si H., Zhou Ch., Wang H. *J. of Coll. Interface Sci*. 2008. Vol. 327. P. 466.
307. Puntès V.F., Krishnan K.M., Alivisatos A.P. *Science* 2001(291). P.2115.
308. Kim D.K., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M. *Chem. Mater.* 2003. Vol.15. pp. 16-17.

309. Fertman V. E. *Magnetic Fluids Guidebook: Properties and Applications. Hemisphere Publishing Corporation. New York. 1990.*
310. Israelachvili J. *Intermolecular and Surface Forces. 2 ed. Academic Press. London. 1992.*
311. Rosensweig R.E. *Ferrohydrodynamics. Cambridge University Press. Cambridge. 1985.*
312. Blum E., Cebers A., Maiorov M.M. *Magnetic Fluids. Walter de Gruyter. Berlin. 1997.*
313. Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R. *Colloidal Dispersions, Cambridge University Press. Cambridge. 1989.*
314. Papell S.S., Faber O.C. *in NASA Technical Note. 1968. Vol. (NASA-TN-D-4676). P. 25.*
315. Sahoo Y.P.H., Fried T., Golodnitsky D., Burstein L., Sukenik C.N., Markovich G. *Alkyl phosphonate/phosphate coating on magnetite nanoparticles: a comparison with fatty acids. Langmuir. 2001. Vol. 17. pp. 7907-7911.*
316. Gupta A.K., Gupta M., *Biomaterials 2005. Vol. 26. 3995. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.10.012, 40.*
317. Scholten P.C. *Thermodynamics of Magnetic Fluids. Hemisphere. Washington, DC. 1978.*
318. Rosensweig R.E., Kaiser R., Miskolszy G. *J. Colloid Interface Sci. 1969. Vol. 29. P. 680.*
319. Tadmor R., Rosensweig R.E., Frey J., Klein J., *Langmuir. 2000. Vol.16. 9117.*
320. Khalafalla S. E., Reimers G. W. *IEEE Transactions on Magnetics.1980. Mag-16. P. 178.*
321. Yin M., Willis A., Turro N.J., O'Brien S.P. *Influence of capping groups on the synthesis of -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals. J. Mater. Res. Apr 2004. Vol. 19(Nº4). pp. 1208-1215.*

322. Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., Na H.B. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol.123(51). pp. 12798-12801.
323. Afonin D.A., Tsarev G.I., Kiprianov A.I. Iz. Vyssh. Uchebn.Zaved. *Lesnoi Zh.* 1984. P. 89 - 92.
324. Bagaev A.A., Tsarev G.I., Kiprianov A.I., Kalinin N.N. *Zh. Prikladnoi Khim. Sankt-Peterburg, Russ. Fed.* 1979. Vol. 52. pp. 612-616.
325. Erhan S. Z.; Hwang H.-S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003. Vol. 80. P. 177 - 180.
326. Goebel C. G. *J. Am. Oil Chem. Soc* 1947. Vol. 24. P. 65 - 68.
327. Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., Na H. B. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123(51). P. 12798 - 12801.
328. Zhang L., He R., Gu H.-Ch. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 253(5). P. 2611 - 2617.
329. Wassel R.A., Grady B., Kopke R.D., Dormer K.J. Dispersion of super paramagnetic iron oxide nanoparticles in poly (d,l-lactide-co-glycolide) microparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2007(292). P. 125 - 130.
330. Landfester K., Ramirez L. P. Encapsulated magnetite particles for biomedical application. *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. Vol. 15. P. S1345-S1361.
331. Bala I. PLGA nanoparticles in drug delivery: the state of the art. *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* 2004. Vol. 21. P. 387-422.
332. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. *John Wiley & Son.* New York. 1997.
333. Tao Y.T. Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115(10). P. 4350 - 4358.
334. Lavrynenko O. M., Dudchenko N. O., Pavlenko O. Yu., Brik A. B. Thermal behavior and magnetic properties of the copper- and cobalt-substituted magnetite



- nanoparticles formed on the steel surface in the open-air system. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications & Properties*. — 2016. Vol. 5(1). P. 01NNPT08.
335. Darbandi M., Stromberg F., Landers J., Reckers N., Sanyal B., Keune W., et al. Nanoscale size effect on surface spin canting in iron oxide nanoparticles synthesized by the microemulsion method. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012. Vol. 45(19):1.
336. Freitas J. C. de, Branco R. M., Lisboa I. G. O., da Costa T. P., Campos M. G. N., Júnior M. J., Marques R. F. C. Magnetic Nanoparticles Obtained by Homogeneous Coprecipitation Sonochemically Assisted. *Materials Research*. 2015. Vol. 18(Suppl 2). P. 220-224.