

УДК 549.057 + 544.77

**О.М. Лавриненко**

## УТВОРЕННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ФЕРИТІВ ЗАЛІЗА, КОБАЛЬТУ І ЦИНКУ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ

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

E-mail: alena-lavryu@yandex.ru

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

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

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

У процесі утворення ультрадисперсних фаз феришпінелей у водному дисперсійному се-

© О.М. Лавриненко, 2010

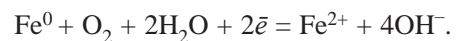
редовищі або внаслідок електрохімічного процесу на поверхні залізних (сталевих) електродів [5], крім хімічного складу і значення рН дисперсійного середовища, режиму окиснення, температури, важливу роль відіграє природа катіонів 3d-металів, впливаючи на колоїдно-хімічний механізм формування залізооксидних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

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

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

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

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



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

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

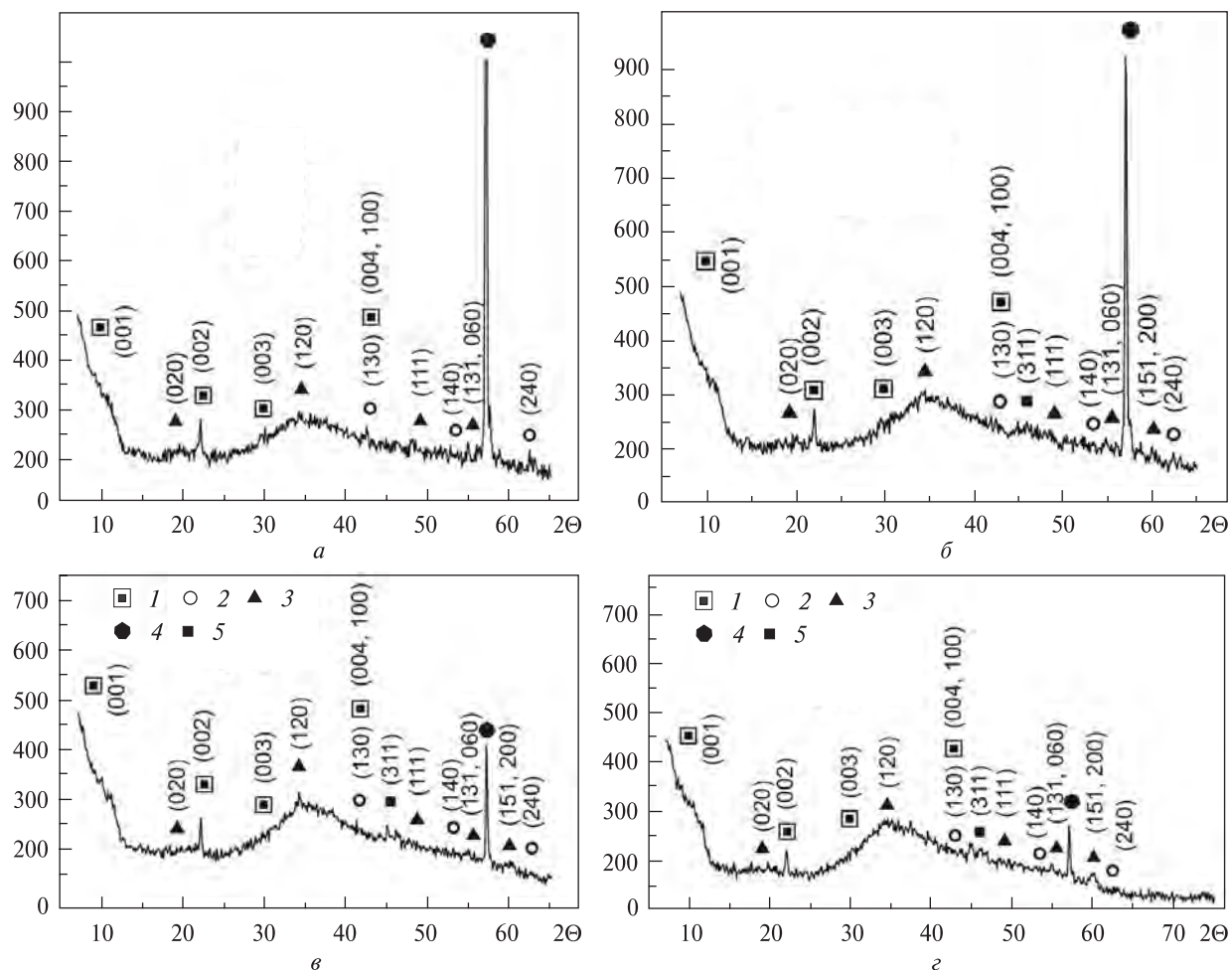


Рис. 1. Дифрактограми залізооксидних фаз, утворених на поверхні сталі під час контакту з розчином хлориду кобальту за значення рН = 11 через: а – 1 год, б – 5, в – 24, з – 48 год після початку фазоутворення. Цифрами позначені фази: 1 – гідроксисульфатного Green Rust, 2 – гетиту  $\alpha$ -FeOOH, 3 – лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH, 4 – металевого заліза (сталі)  $\text{Fe}^0$ , 5 – фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Fig. 1. XRD-data of iron oxides phases were formed on steel surface under its contact with cobalt chloride solutions at pH = 11.0 after: a – 1 h, б – 5, в – 24, з – 48 h. Figures designate the corresponding phases: 1 – hydroxysulphate Green Rust, 2 – goethite  $\alpha$ -FeOOH, 3 – lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH, 4 – metal iron (steel)  $\text{Fe}^0$ , 5 – cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

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

Для експериментального дослідження впливу значення рН дисперсійного середовища на

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

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

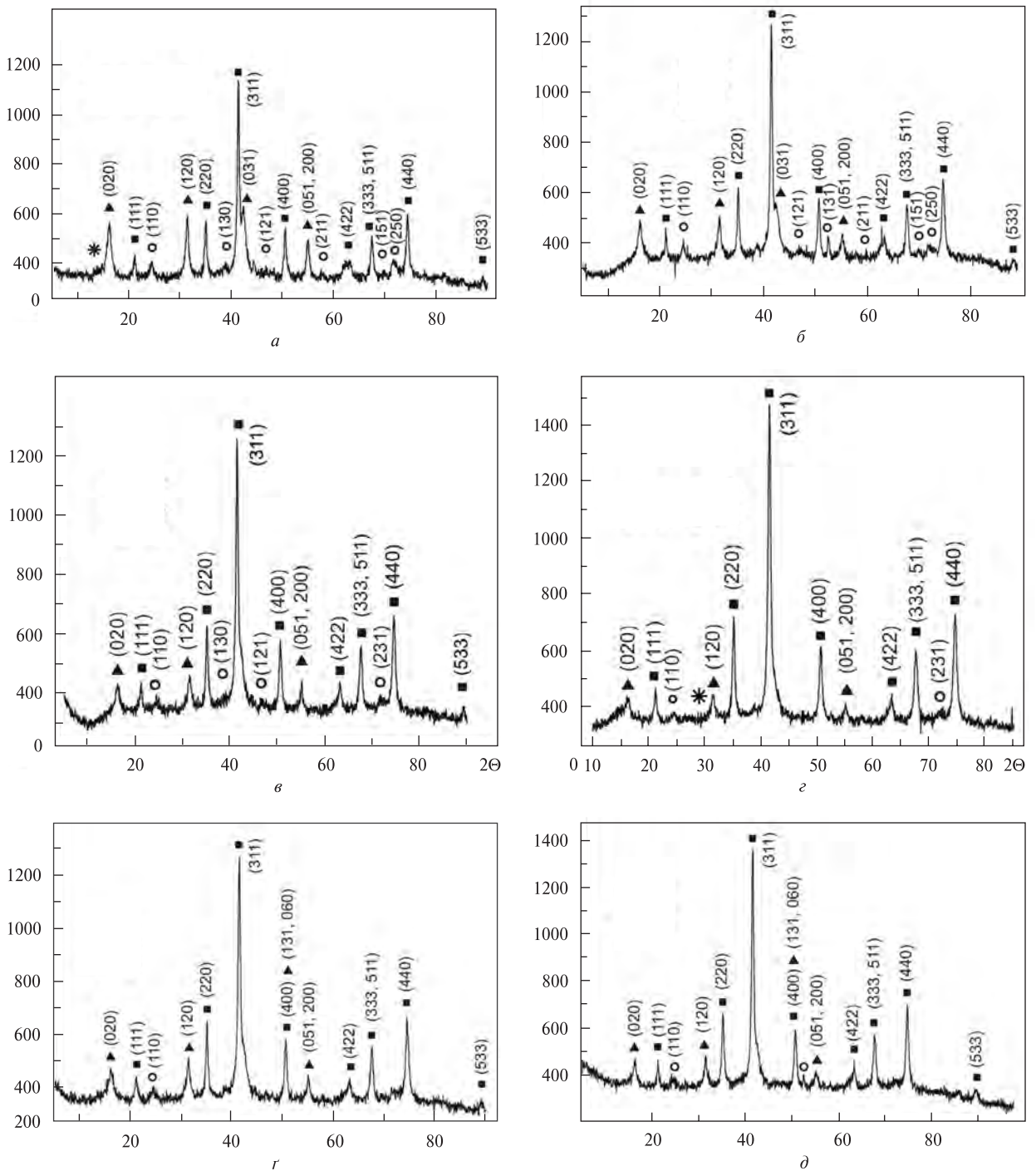


Рис. 2. Дифрактограми залізооксидних фаз, отриманих під час контакту сталевго електрода з розчинами хлориду кобальту на поверхні (ПШ) (за обмеженого доступу окисника) та у приповерхневому шарі (ППШ), насиченому киснем: а – рН = 2,5 (ППШ); б – рН = 2,5 (ПШ); в – рН = 4,0 (ППШ), з – рН = 4,0 (ПШ); г – рН = 6,5 (ППШ); д – рН = 6,5 (ПШ); е – рН = 9,5 (ППШ); є – рН = 9,5 (ПШ); ж – рН = 11,0 (ППШ); з – рН = 11,0 (ПШ); у – рН = 12,0 (ППШ); і – рН = 12,0 (ПШ). Цифрами позначені фази: 1 – Green Rust I; 2 – гетиту  $\alpha$ -FeOOH; 3 – лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH; 4 – фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (див. також с. 35)

Fig. 2. XRD-data of iron oxide phases were formed on steel surface under its contact with cobalt chloride solutions on steel surface (at limited oxidation) and in aerated near-surface layer: а – at pH = 2.5 in surface layer (SL); б – at pH = 2.5 in near-surface layer (NSL); в – at pH = 4.0 (SL); з – at pH = 4.0 (NSL); г – at pH = 6.5 (SL); д – at pH = 6.5 (NSL); е – at pH = 9.5 (SL); є – at pH = 9.5 (NSL); ж – at pH = 11.0 (SL); з – at pH = 11.0 (NSL); у – at pH = 12.0 (SL); і – at pH = 12.0 (NSL). Figures designate the corresponding phases: 1 – Green Rust I; 2 – goethite  $\alpha$ -FeOOH; 3 – lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH; 4 – cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . (see p. 35 as well)

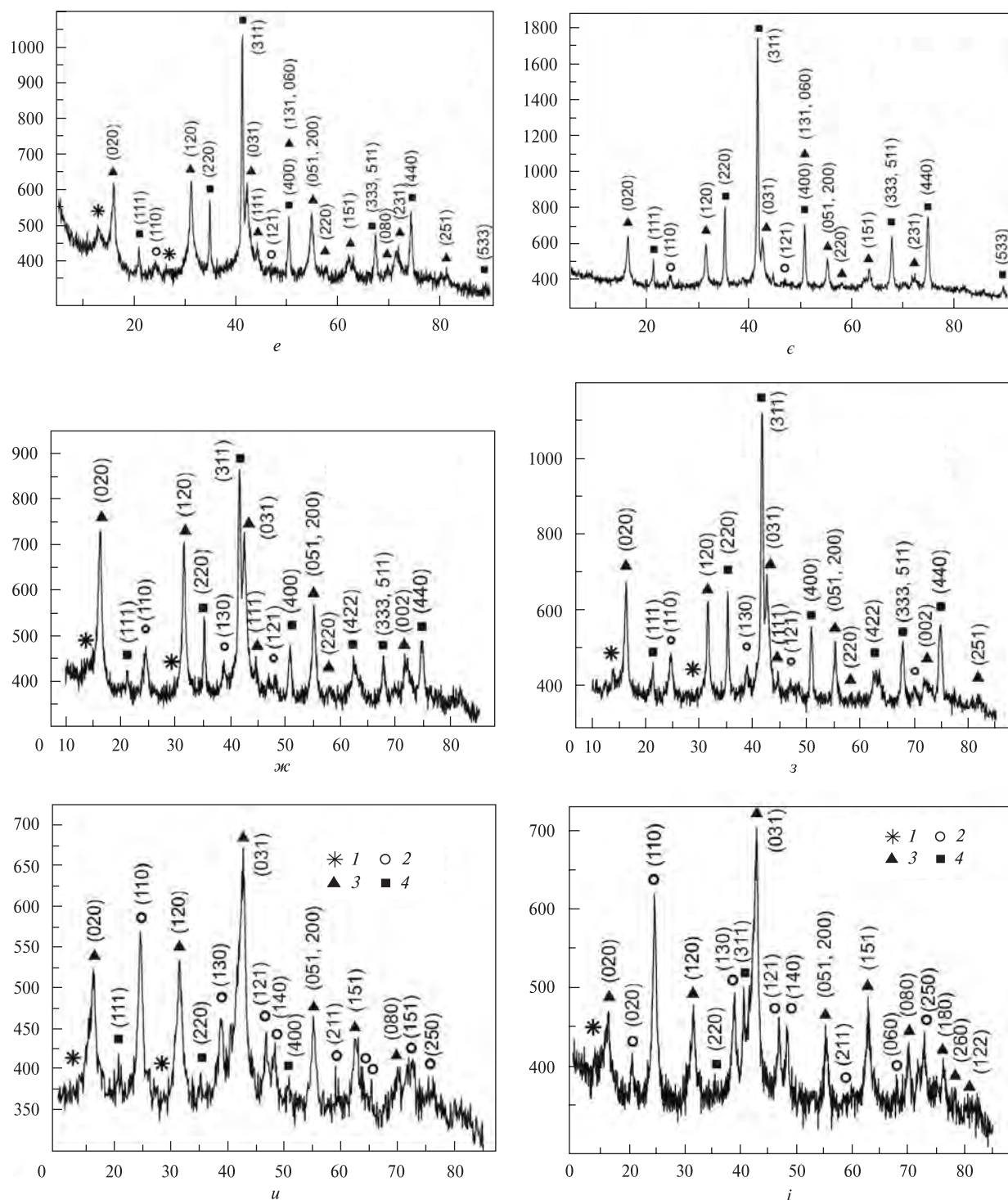


Рис. 2. Закінчення

Fig. 2. The end

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

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

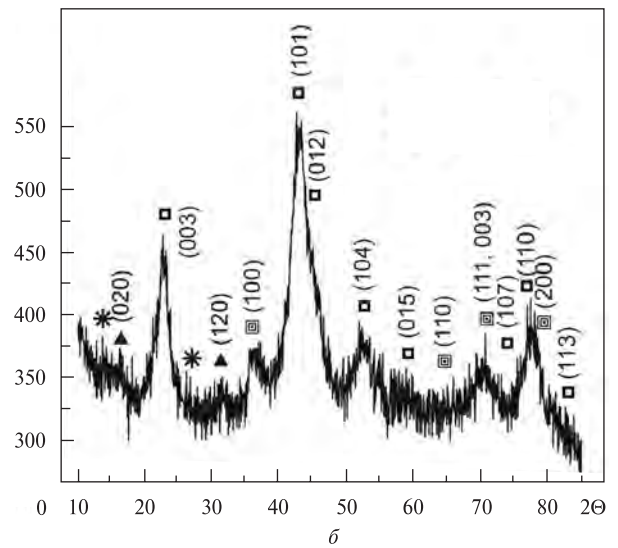
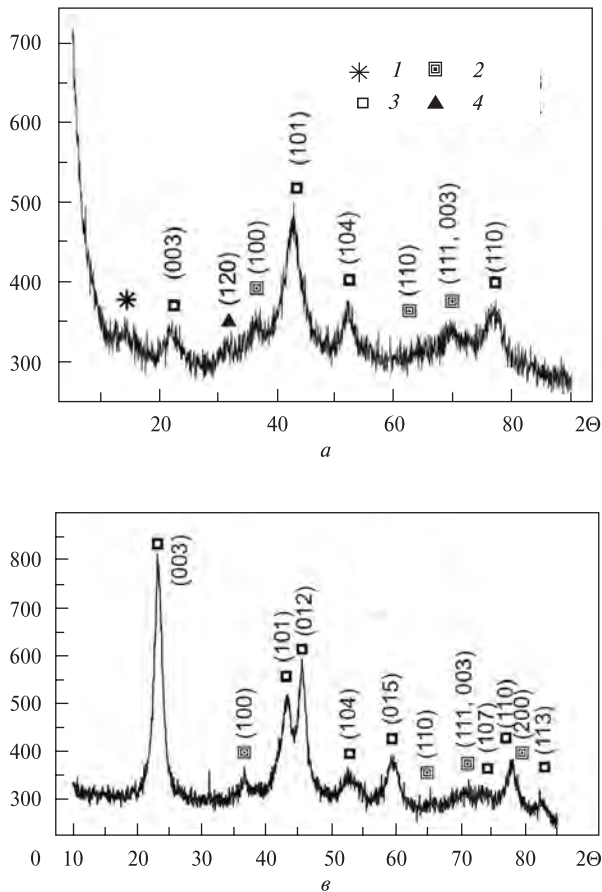


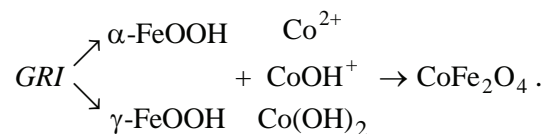
Рис. 3. Дифрактограми фаз, утворених у розчині хлориду кобальту: а – рН = 9,5; б – рН = 11,0; в – рН = 12,0. Цифрами позначені фази: 1 – Green Rust I; 2 – гідроксиду заліза Fe(OH)<sub>2</sub>; 3 – гетерогеніту CoO(OH); 4 – лепідокрокіту γ-FeOOH

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

GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) на активованих ділянках поверхні. Частинки Green Rust мають високу адгезію до поверхні сталі і не видаляються шляхом промивання електрода дистильованою водою до початку експерименту.

На рис. 2 наведено дифрактограми фаз, утворених на поверхні сталевго електрода (за умов обмеженого надходження окисника) і в його насиченому киснем повітря приповерхневому шарі. Експеримент проводили за концентрації кобальту 100 мг/дм<sup>3</sup> в діапазоні значень рН 2,5–11,5. Аналіз дифрактограм (рис. 2) свідчить, що у всьому вибраному для експерименту діапазоні значень рН на поверхні сталевго електрода та в його приповерхневому шарі розвинені лише чотири залізооксидні фази: Fe(II)-Fe(III) ШПГ – Green Rust I, який завдяки присутності в дисперсійному середовищі аніонів хлору, ймовірно, належить до хлоридного Green Rust GR(Cl<sup>-</sup>), оксигідроксида заліза – гетит α-FeOOH і лепідокрокіт γ-FeOOH та ферит кобальту CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Отримані дані дають змогу зробити ряд припущень щодо колоїдно-хімічних процесів, які відбуваються внаслідок контакту сталевго

електрода з розчином CoCl<sub>2</sub> і киснем повітря. В першу чергу, мова йде про те, що всі вказані залізооксидні мінерали з великою вірогідністю входять у ланцюжок фазових перетворень:



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

загалом надлишок окисника сприяє розвитку оксигідроксидів заліза, вірогідно, коагуляційної структури, а його нестача — розвитку фази фериту кобальту конденсаційно-кристалізаційної структури. Інша особливість стосується фази гетиту  $\alpha$ -FeOOH, розвиток якої зареєстровано в умовах граничних значень рН: 2,5–4,0 та 11,0–12,0. Найсприятливіші умови утворення фази фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , навпаки, формуються в нейтральному середовищі. Таким чином, зміна значень рН дисперсійного середовища слабо впливає на процес утворення залізооксидних фаз і їх розподіл (мас. %) у складі осаду, який утворюється в системі сталевго електрода.

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

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

За даними РФА (рис. 3), у дисперсійному середовищі розвиток структур проходить шляхом утворення *Green Rust I* → гідроксиду заліза  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  → лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH, тобто, згідно [12], під час топотактичної перебудови кристалічних ґраток без їх руйнування. Розвиток кобальтвмісних фаз, на нашу думку, може проходити у дві стадії [8]: утворення гідроксиду  $\text{Co}(\text{OH})_2$  і його часткового окиснення до фази гетерогеніту  $\text{CoO}(\text{OH})$ . У таких умовах утворення структури фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  не відбувається.

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

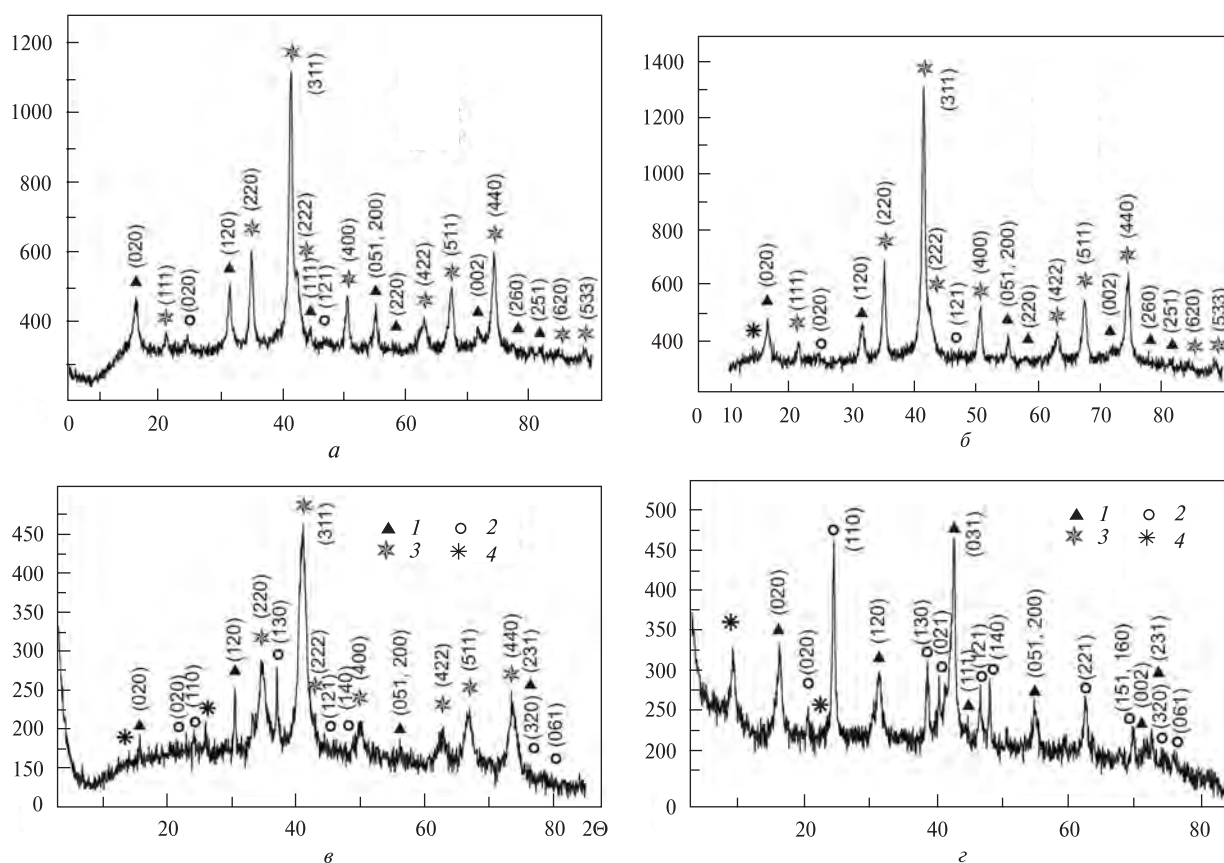


Рис. 4. Дифрактограми фаз, утворених у присутності хлориду цинку: *a* — на поверхні та у приповерхневому шарі; *b* — за відсутності окисника; *v* — під час примусової аерації системи; *z* — фази, утворені у процесі контакту розчину хлориду нікелю з поверхнею сталі. Цифрами позначені фази: 1 — лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH; 2 — гетит  $\alpha$ -FeOOH; 3 — ферит кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; 4 — *Green Rust I*

Fig. 4. XRD-data of phases were formed in the presence of zinc chloride: *a* — on steel surface and *b* — under lack of oxidant in the near-surface layer; *v* — during forced aeration of the system; *z* — phases formed by contact of nickel chloride solution with steel surface. Figures designate the corresponding phases: 1 — lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH, 2 — goethite  $\alpha$ -FeOOH, 3 — cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 4 — *Green Rust I*

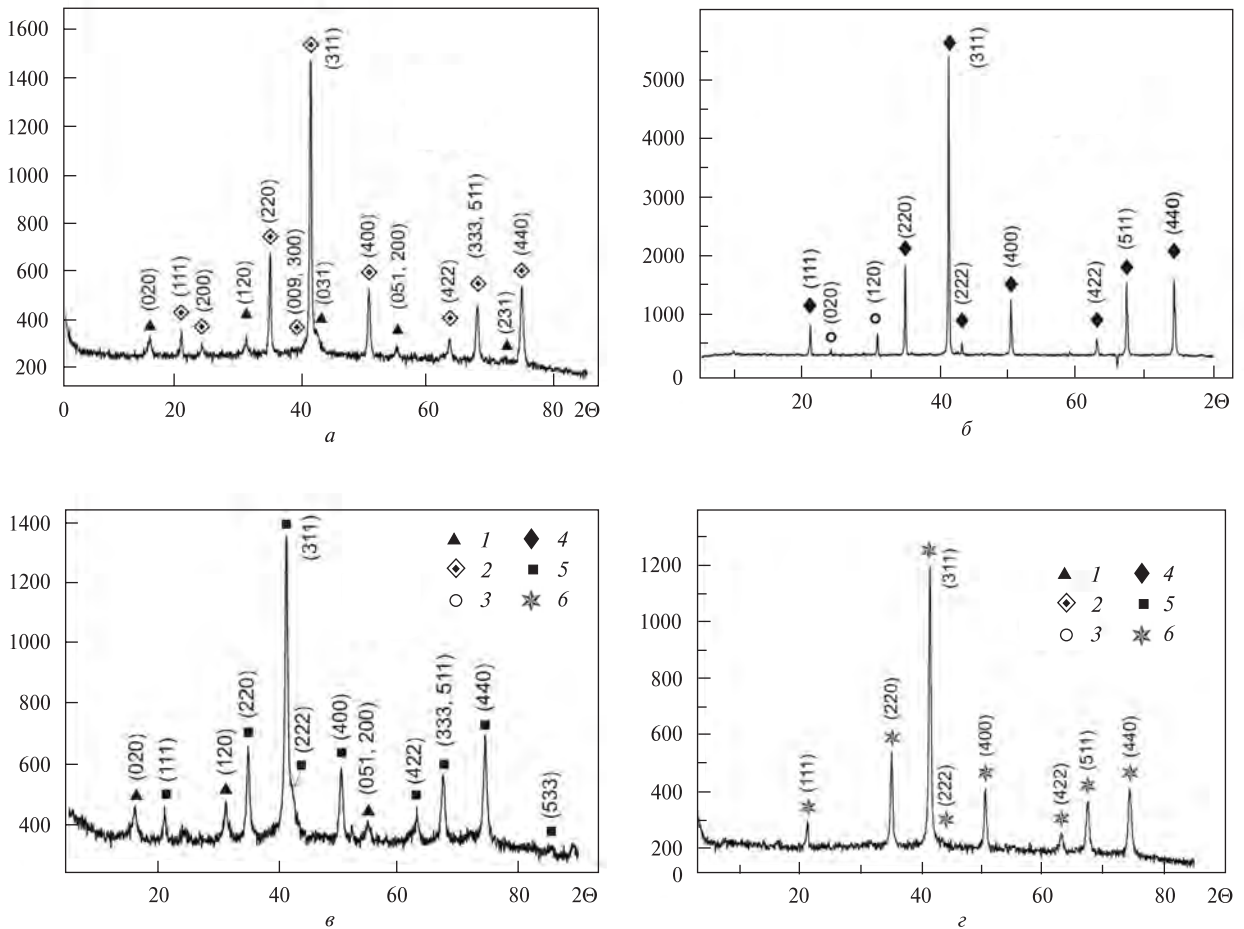


Рис. 5. Дифрактограми нанорозмірних поверхневих фаз: а – магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; б – магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; в – фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; з – фериту цинку  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Цифрами позначені фази: 1 – лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 – магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 3 – гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 4 – магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 5 – фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; 6 – фериту цинку  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

Fig. 5. XRD-data of nanodimensional phases formed on steel surface: а – maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; б – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; в – cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; з – zinc ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Figures designate the corresponding phases: 1 – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 – maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 3 – goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 4 – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 5 – cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; 6 – zinc ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

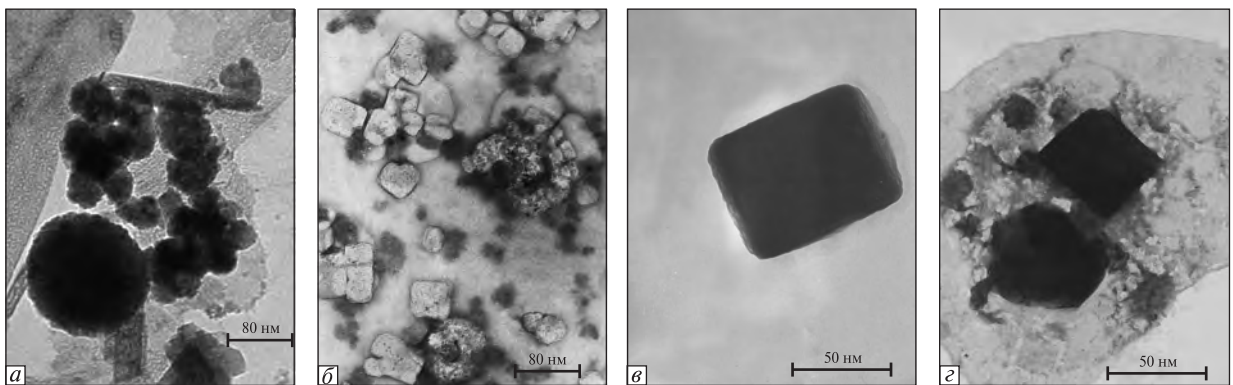


Рис. 6. Електронні мікрофотографії нанорозмірних поверхневих фаз: а – магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; б – магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; в – фериту кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; з – фериту цинку  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

Fig. 6. TEM images of nanodimensional phases formed on steel surface: а – maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; б – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; в – cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; з – zinc ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Надійшла 05.07.2010

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

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

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