

УДК 621.762

В.В. Паньков, доцент, д.х.н.; В.П. Новиков, ст.н.с.; К.И. Янушкевич, ст.н.с.;  
В.И. Сорока, мл.н.с.

### СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ АМОРФНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА И ЕГО ОКСИДА

Nanometer-scale iron oxide particles have been prepared by new Na-reduction method. Particles were amorphous according to XRD analysis with particle size 2-3 nm.

В последние годы значительно возрос интерес к изучению свойств и синтезу наноразмерных частиц и материалов на их основе. Это связано с тем, что свойства отдельных нанокластеров отличаются от свойств как изолированных атомов, так и поликристаллического твердого тела. Например, от размера металлических частиц зависит работа выхода электронов, а при уменьшении размера ферромагнитных частиц ниже некоторого критического размера резко изменяется их коэрцитивная сила и магнитная проницаемость в связи с переходом в суперпарамагнитное состояние. С другой стороны, наноматериалы находят все более широкое применение в высоких технологиях, например, для создания композиционных и керамических материалов с уникальными свойствами. Уменьшение размера кристаллитов в керамических материалах приводит к увеличению доли межзеренных границ, что существенно влияет на механические и электрические свойства керамики. Благодаря этому нанокристаллические керамики сочетают одновременно высокую пластичность с высокой прочностью. Подробно свойства изолированных нанокластеров и компактных наноматериалов рассмотрены в [1].

Таким образом, разработка методов синтеза нанокластеров и исследование физических свойств как изолированных наночастиц, так и компактных наноматериалов актуальна с точки зрения фундаментальных физических исследований и имеет большое практическое значение.

Известны следующие методы получения изолированных нанокластеров металлов: химическое или электрохимическое восстановление из водных растворов, испарение с последующей конденсацией, термическое разложение прекурсоров, кристаллизация аморфных сплавов, интенсивная пластическая деформация. По сравнению с остальными методами метод восстановления из растворов обеспечивает наилучшую возможность получения монодисперсных нанопорошков. Однако в водной среде нанокластеры металлов неустойчивы и быстро агрегируются, в результате получают конгломераты с большим разбросом частиц по размерам. Частично решить эту проблему удастся за счет использования комплексообразователей. Другой способ – использовать вместо воды среду с высокими стабилизирующими свойствами. В этом отношении наиболее интересной средой для проведения реакций восстановления является жидкий аммиак.

Из литературы известно, что жидкий аммиак обладает уникальным свойством растворять щелочные металлы. В таких растворах металлы находятся в нейтральном состоянии, а их восстановительный потенциал близок к потенциалу чистых щелочных металлов [2]. Известно также, что жидкий аммиак обладает свойством стабилизировать оборванные химические связи, в результате чего в жидком аммиаке могут устойчиво существовать радикалы или сложные кластероподобные ионы, например  $[Pb_9]^{4+}$ ,  $[Sn_9]^{4+}$  [3]. Кроме того, раствор натрия в жидком аммиаке обладает рядом преимуществ как восстановитель и среда синтеза при получении металлов и оксидов.

Раствор натрия в жидком аммиаке является одним из самых сильных восстановителей. Его использование позволяет получить максимальные термодинамические пресыщения при восстановлении металлов. В свою очередь, высокое термодинамическое пресыщение способствует образованию металлов в неравновесной форме, а именно в виде нанопорошков или в аморфном состоянии.

Высокая степень термодинамического пресыщения в таких растворах позволяет восстанавливать одновременно несколько металлов и получать их твердые растворы.

В отличие от случая восстановления в водных растворах, восстановление металлов в аммиачной среде не сопровождается образованием на поверхности частиц оболочки из гидроксидных групп, приводящих к агрегации частиц.

Аммиак является восстановителем по отношению к ионам металлов группы железа, в то время как в водной среде нанодисперсные частицы этих металлов достаточно быстро окисляются по реакции  $Me + 2H^+ \rightarrow Me^{2+} + H_2$ .

В то же время восстановители на основе водных растворов имеют ряд недостатков. Например, водные растворы боргидрида или пирофосфат натрия, используемые для восстановления металлов группы железа, взаимодействуют с ними, образуя твердые растворы:  $Me_xV_y$  или  $Me_xP_y$ . Кроме того, восстановление металлов упомянутыми выше реактивами идет не до конца в результате образования на поверхности частиц нерастворимых в воде продуктов реакции и гидратных оболочек.

В данной работе делается попытка использовать растворы натрия в аммиаке для получения аморфных или наноразмерных порошков металлов и их оксидов. В качестве модельного объекта синтеза выбрано железо и его оксиды.

Реактивами для синтеза металлического железа служили: безводный сульфат железа II марки ч.д.а., металлический натрий, жидкий безводный аммиак. Жидкий аммиак готовился непосредственно перед экспериментом конденсацией в холодильнике предварительно осушенного газообразного аммиака. Емкостями для хранения жидкого аммиака и аммиачных растворов служили открытые стеклянные сосуды Дьюара емкостью 300-1000 мл. Растворы натрия и солей в аммиаке готовились непосредственно перед проведением эксперимента путем добавления соответствующих реактивов маленькими порциями в жидкий аммиак при интенсивном перемешивании. Концентрация солей железа составляла 0,16 моль/литр, а натрия – 0,24 моль/литр. Навеска натрия бралась из расчета 3-5% избытка по отношению к количеству, необходимому для полного восстановления железа по реакции  $Fe^{+2} + 2Na \rightarrow Fe + 2Na^+$

Реакция восстановления проводилась путем добавления раствора соли железа в аммиаке в раствор металлического натрия при интенсивном их перемешивании. По мере протекания реакции раствор изменял свой цвет от синего (цвета раствора натрия в аммиаке) до черного (цвета золя металлического железа). Приготовление, хранение, проведение реакции восстановления и последующая очистка полученного металла производилась в «глоу-боксе» в атмосфере сухого аргона.

Выделение металлического железа производилось магнитной сепарацией или ультрафильтрацией. Фильтрат промывался жидким аммиаком, спиртом и затем переносился в бюкс с обезвоженным толуолом. Полученный образец исследовался методами рентгеноструктурного и магнитного анализов.

Синтез оксидов железа натрий-аммиачным методом.

Полученный металлический порошок железа являлся пирофорным материалом, т.е. самовозгорался при контакте с воздухом. Окисление в режиме горения приводило к спеканию частиц образующегося оксида. Для предотвращения упомянутых явлений

окисление образца железа производилось в бедной кислородом атмосфере (2-5 об. %) в течение нескольких часов. При этом порошок изменял свой цвет с черного (цвет дисперсного металла) на желто-коричневый (цвет оксида). После промывки и сушки оксид исследовался методами структурного анализа.

1). Рентгеноструктурный анализ образцов как порошков металла, так и оксидов показал отсутствие рентгеновских рефлексов, соответствующих каким-либо кристаллическим фазам (рис. 1). Этот факт указывает на то, что образцы находятся в аморфном состоянии или состоят из нанокристаллических кластеров. Последнее подтверждается тем, что в малоугловой области дифракционного спектра наблюдался широкий пик с максимумом при  $2\theta = 4^\circ$  и полушириной пика около  $3^\circ$ . Известно, что структура малоуглового рассеяния позволяет оценить средний размер частиц и их дисперсию [4]. Расчет по известной формуле [4] показал, что средний размер частиц образцов, полученных натрий-аммиачным методом, составляет 2-3 нм.

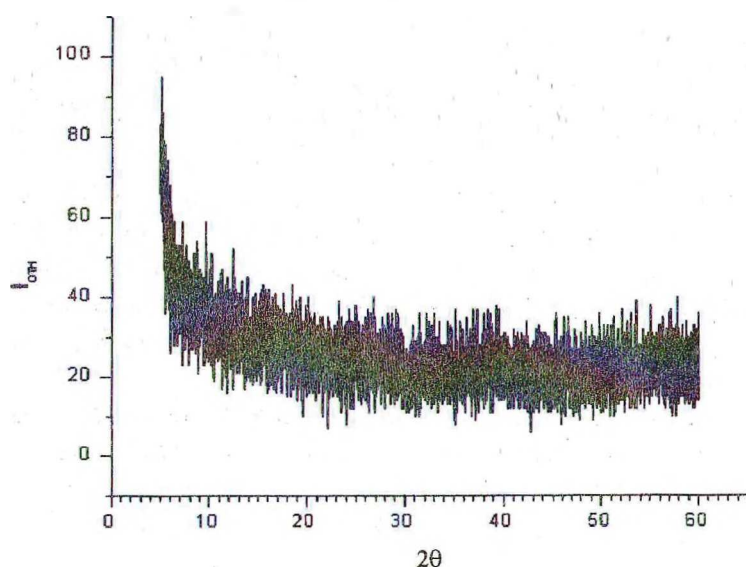


Рис. 1. Рентгеновский спектр мелкодисперсного порошка, полученного натрий-аммиачным методом восстановления  $\text{FeSO}_4$

2). Магнитный анализ. Измерение температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi = f(T)$  порошков выполнено пондеромоторным методом в магнитном поле 8 кЭ. Метод основан на измерении силы, действующей на образец в неоднородном магнитном поле. В качестве устройства для измерения силы втягивания использованы электронные аналитические весы "Sartorius" BP 310S. Термостат позволял провести непрерывные измерения в диапазоне температур 80-1200 К без перестановки образца. Измерения восприимчивости при температурах выше комнатной проводились в среде сухого аргона.

3). Анализ представленной на рис. 2 зависимости  $10^2/\chi = f(T)$  дисперсного порошка оксида железа, полученного натрий-аммиачным методом восстановления сульфата железа, позволил обнаружить его основные магнитные фазовые переходы.

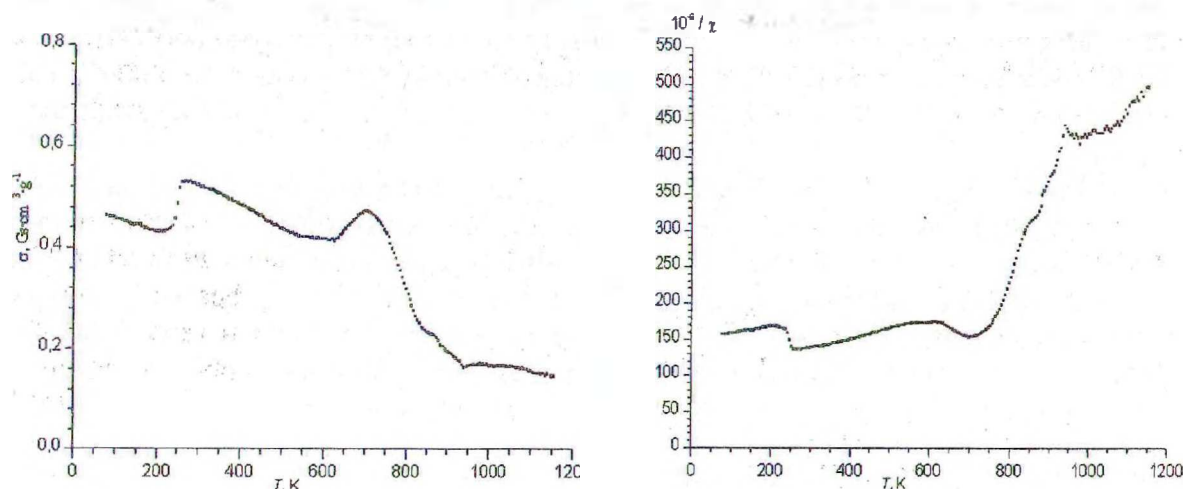


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  – (а) и обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$  – (б) порошка, полученного натрий-аммиачным методом восстановления  $\text{FeSO}_4$  и окисленного кислородом воздуха

При температуре, соответствующей переходу Морина (250 К), характерного перехода в ферромагнитное состояние не наблюдается, существует лишь переход антиферромагнетик 1 – антиферромагнетик 2. При температуре выше 600 К наблюдалось появление ферромагнитной составляющей намагниченности вследствие частичного разрушения антиферромагнитного состояния. При температуре выше 900 К установлен переход в парамагнитное состояние.

Все перечисленные выше переходы характерны для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [5]. Зависимость, представленная на рис. 2, позволяет также сделать вывод о том, что исследуемый образец не содержит включений магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

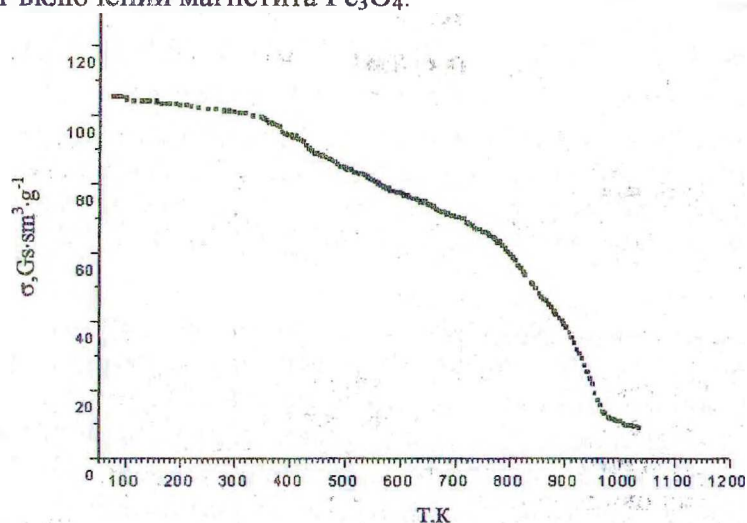


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  порошка, полученного натрий-аммиачным методом восстановления  $\text{FeSO}_4$

Зависимость намагниченности от температуры для образца дисперсного железа, полученного описанным выше натрий-аммиачным методом, представлена на рис 3. Наблюдаемое для исследованного образца уменьшение намагниченности с температу-

рой характерно для ферромагнитного материала. Немонотонный характер этого уменьшения можно объяснить наличием в образце ультрадисперсных фракций, теряющих ферромагнитные свойства при более низких температурах, чем компактное железо. Кривая на рис. 3 имеет особенность, характерную для размытого перехода Кюри при температуре 970 К, что несколько ниже температуры Кюри для компактного металла.

Таким образом, на примере железа показано, что натрий-аммиачный метод позволяет получить аморфные нанодисперсные частицы металлов и их оксидов. Высокая дисперсность синтезированных материалов проявлялась в седиментационной устойчивости полученных металлических частиц в аммиаке, отсутствии дифракционных пиков на рентгенограммах и наличии пика малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Дисперсность этих материалов проявлялась также в некоторых особенностях их магнитных свойств. Преимущество данного метода определяется, прежде всего, высоким восстановительным потенциалом аммиачного раствора натрия, а также возможностью синтеза оксидов, минуя стадию получения гидроксида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. Т.168. № 1. – С. 53-83.
2. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. Москва: Мир, 1971. – С. 216.
3. Реми Г. Курс неорганической химии. Москва: Мир, 1974. – Т.2. – 751 с.
4. Bertaut E.F. // Acta Cryst. – 1950. – Vol. 3. – P. 14-18.
5. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Москва: Мир, 1983. – С. 302.

УДК 621.38.12

В.В. Паньков, доцент, д.х.н.; В.В. Карпович, инженер; С.В. Козлов, мл.н.с.;  
Л.И. Куницкий, инженер

#### ПРОЦЕССЫ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ (Ni,Zn,Fe)O

Oxidation of wustite-type solutions (Ni,Zn,Fe)O can lead to the precipitation of a spinel phase (Ni,Zn,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at an inner reaction front. A representation of the reaction scheme and kinetics will be given. Observations of the macroscopic morphology of the spinel precipitates and on the structure of the precipitate/matrix interphase boundary are discussed.

В реальных условиях твердая фаза обычно не находится в равновесии с окружающей средой. Поэтому в результате, например, окисления на поверхности металла образуется оксидный слой. Кроме того, известно также явление внутреннего окисления. В этом случае, например для металлических сплавов, менее благородный металл образует вкрапления оксидной фазы внутри металлического сплава. Такие вкрапления обычно являются очень мелкодисперсными, а места их появления – дислокации и границы зерен. Было показано [1], что такой же морфологией микроструктуры могут обладать многокомпонентные оксиды металлов, если их катионы окисляются до более высоких степеней окисления, например по схеме (A,B)O → (A,B)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Внутренние реак-