

05

Синтез наночастиц Fe_xO_y при окислении железа сверхкритической водой

© А.А. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шишкин, М.Я. Сокол,
А.В. Зайковский

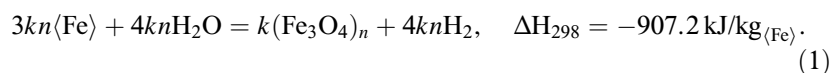
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 5 июня 2012 г.

Обнаружено, что железо окисляется сверхкритической водой (СКВ) с образованием H_2 и наночастиц оксидов Fe_3O_4 , FeO и $\gamma-Fe_2O_3$. При 673, 723, 773, 823, 873 К методом впрыска СКВ в реактор с частицами железа получены временные зависимости производства H_2 , и описана кинетика окисления. С помощью рентгенодифракционного анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что фазовый состав и морфология синтезированных наночастиц оксидов зависят от температуры СКВ.

Широкий спектр применения наноразмерных оксидов железа в микроэлектронике [1], катализе [2] и медицине [3] инициирует поиск новых методов их синтеза. Одним из методов может стать окисление твердых образцов $\langle Fe \rangle$ сверхкритической водой (СКВ: $T > 647\text{ К}$, $P > 22.1\text{ МПа}$).

В данной работе обнаружено, что $\langle Fe \rangle$ окисляется СКВ по механизму синтеза наночастиц оксидов: $\langle Fe \rangle + n\gamma H_2O \rightarrow \langle Fe \rangle(Fe_xO_y)_n + n\gamma H_2$. Установлено, что в исследованной области температур $T = 673\text{--}873\text{ К}$ и начального давления СКВ $P = 23.7\text{--}30.8\text{ МПа}$ преимущественно образуются n -размерные частицы Fe_3O_4 :



Здесь тепловой эффект ΔH_{298} рассчитан с помощью справочных данных [4].

В данной работе использовали такую же методику, как при исследовании окисления циркония СКВ в [5]. Окисление проводили в трубчатом реакторе (внутренний диаметр 1.8 см, длина 19 см), изготовленном из нержавеющей стали и оборудованном автоматическими системами регулируемого нагрева, измерения температуры и давления. Давление измеряли мембранным тензодатчиком и записывали в цифровом виде.

Условия и результаты экспериментов по окислению железа СКВ

№	T , К	$\rho_{w,0} \cdot 10^3$, mol/cm ³	m_{0Fe} , mg	Δm_{Fe} , mg	S_{0Fe} , cm ²	t^* , min	t , min	$n_{H_2,f}$, mmol	$\delta_{Fe,f}$
1	673	15.04	1458.8	66.7	83.76	5.9	244.5	4.2	0.120
2	723	8.644	1476.0	178.7	84.75	5.2	183.1	11.2	0.317
3	773	7.444	1486.5	284.7	85.34	2.1	178.5	17.8	0.501
4	823	4.100	1488.2	386.6	85.45	0.9	89.0	24.2	0.680
5	873	5.017	1480.1	401.4	84.98	0.4	69.5	25.1	0.710

Образцы $\langle Fe \rangle$ (99.9%) представляли собой пористые частицы со средним диаметром $d = 0.55$ mm. Средняя плотность частиц $\langle Fe \rangle$, рассчитанная по результатам измерения их массы и среднего размера, составила $\rho_p = 1.9$ g/cm³. Геометрическую поверхность частицы принимали равной $S_p = \pi d^2$. Количество частиц, загруженных в реактор, считали равным $N = 6m_{0Fe}/\rho_p \pi d^3$, где m_{0Fe} — начальная масса частиц железа (таблица). Частицы равномерно размещали на дне прямоугольной ячейки, которую устанавливали вдоль оси горизонтально расположенного реактора. Начальную площадь взаимодействия частиц с СКВ считали равной $S_{0Fe} = NS_p$ (см. таблицу).

Окисление $\langle Fe \rangle$ начиналось после того, как в предварительно вакуумированный и нагретый до заданной температуры T (см. таблицу) реактор с образцом $\langle Fe \rangle$ впрыскивали СКВ из емкости, объем которой в ≈ 20 раз превышал объем реактора. После выравнивания давления СКВ в реакторе и емкости (< 0.5 min) клапан напуска СКВ закрывали. Последующее увеличение давления в реакторе определялось выделением H_2 в процессе взаимодействия СКВ с $\langle Fe \rangle$. По истечении определенного времени окисления t (см. таблицу) реактор охлаждали со скоростью ≈ 35 K/min, при комнатной температуре измеряли давление водорода в реакторе $P_{H_2,f}$. Исходя из величины $P_{H_2,f}$ и объема, занимаемого молекулами H_2 в реакторе, по уравнению состояния идеального газа определили количество водорода $n_{H_2,f}$ (см. таблицу). Прирост массы образца железа Δm_{Fe} (см. таблицу) определяли весовым методом после вскрытия реактора. Исходя из величины Δm_{Fe} и брутто-реакции (1), определили долю окисленного железа $\delta_{Fe,f}$ (см. таблицу).

Образцы окисленного железа анализировали с помощью рентгеновского дифрактометра ThermoARL и просвечивающего электронного

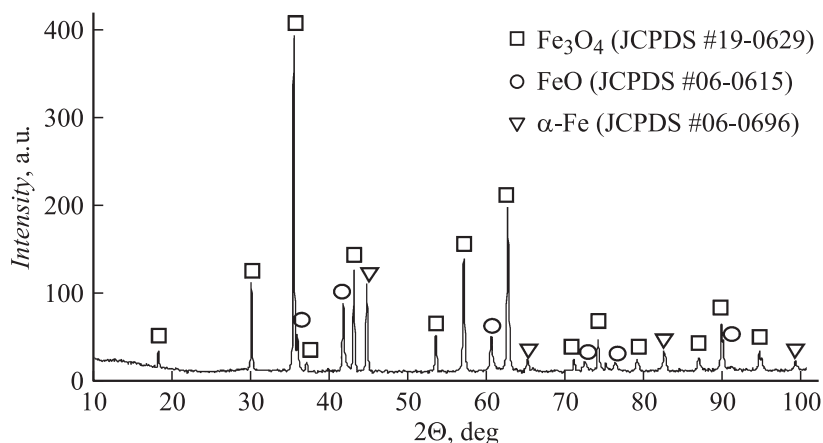


Рис. 1. Дифрактограмма образца железа, окисленного СКВ при 873 К.

микроскопа (TEM) JEM-2200FS. На рис. 1 показана дифрактограмма железа, окисленного при 873 К. В составе этого образца обнаружены магнетит Fe_3O_4 , вюстит FeO и $\alpha\text{-Fe}$ в количестве 73.6, 17.4 и 9.0% mol. соответственно. Присутствие в образце $\alpha\text{-Fe}$ является следствием неполного окисления железа. В образцах, окисленных при $T \leq 823$ К, при рентгенодифракционном анализе обнаружены только Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$. Отсутствие FeO объясняется тем, что при $T \leq 833$ К протекает реакция $4\text{FeO} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ [6]. Анализ TEM-изображений (рис. 2) показал, что образцы окисленного железа состоят из частиц размером от 2 nm до 1 μm . Большая часть частиц малого размера агломерирована в более крупные. Величины межплоскостных расстояний, определенные методом двумерного Фурье-преобразования, указывают на присутствие в образцах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержание которого увеличивалось с ростом температуры СКВ. Величины межплоскостных расстояний на ряде TEM-изображений отличались от известных значений для FeO , Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Эти отличия, по-видимому, являются следствием эпитаксиального роста кристаллов, вызванного изоструктурностью их кристаллических решеток [7].

Мы считаем, что окисление железа СКВ по механизму синтеза наночастиц оксидов включает следующие процессы. При достаточно высокой плотности СКВ в результате многочастичного взаимодействия

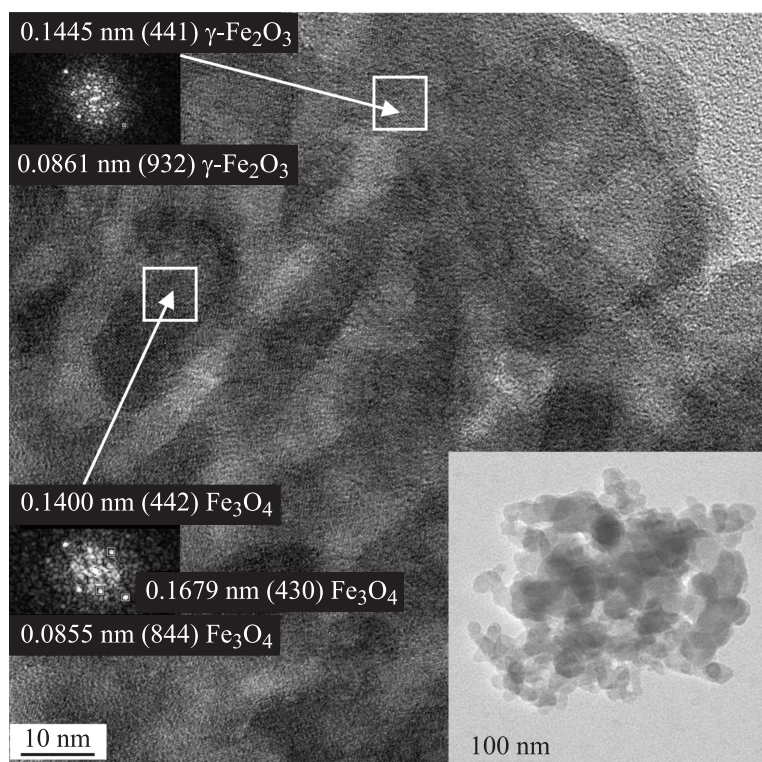


Рис. 2. ТЕМ-изображения образца железа, окисленного СКВ при 723 К. Стрелками указаны области, в которых методом двумерного фурье-преобразования определены межплоскостные расстояния.

молекул H_2O с атомами железа на поверхности $\langle Fe \rangle$ образуются активные комплексы $[(H_2O)_i(Fe)]^*$, которые спонтанно переходят в зародыши новой фазы $(Fe_xO_y)_n^*$. Согласно предложенной нами модели [5,8], формирование $(Fe_xO_y)_n$ при $n < n^*$ является эндотермическим процессом, а при $n > n^*$ — экзотермическим. Это обусловлено резким уменьшением энергии образования наночастиц при $n < 30$. Рост наночастиц $(Fe_xO_y)_n$ при $n > n^*$ происходит как по механизму образования молекул Fe_xO_y в местах контакта $(Fe_xO_y)_n/\langle Fe \rangle$, так и в результате срастания

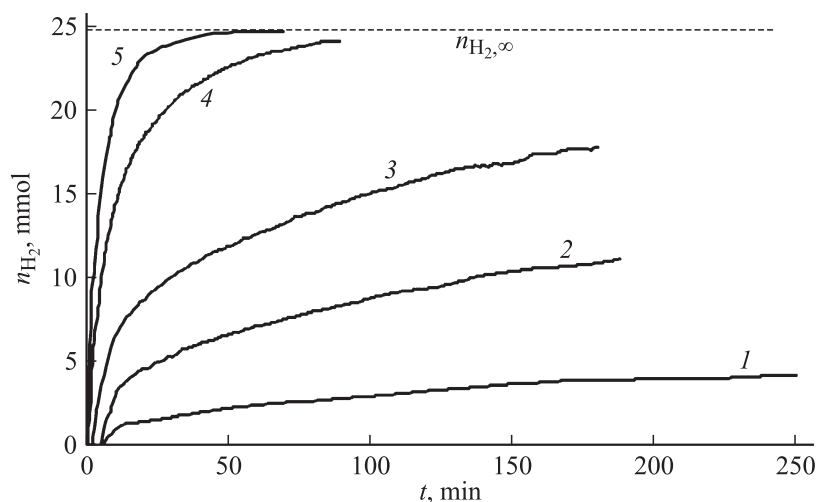


Рис. 3. Временные зависимости увеличения количества H_2 в реакторе. Номера кривых соответствуют номерам экспериментов в таблице.

наночастиц оксидов, о чем свидетельствуют ТЕМ-изображения (рис. 2). Таким образом, движение границы окисления (наноstructuring) в глубь $\langle Fe \rangle$ определяется сопряженными процессами роста наночастиц и образования новых зародышей оксидов. Скорость каждого из этих процессов, очевидно, зависит от диффузии молекул H_2O через слой наноструктурированных оксидов к металлу и времени жизни τ молекул H_2O в адсорбированном состоянии [8]. Из-за полярности молекулы H_2O и наличия контактной разности электрических потенциалов на границе $\langle Fe \rangle / (Fe_xO_y)_n$ вследствие различной работы выхода электрона из $\langle Fe \rangle$ и Fe_xO_y [9] время τ увеличивается. Однако по мере увеличения толщины слоя оксидов увеличивается диффузионное сопротивление движению молекул H_2O и H_2 в слое и уменьшается площадь поверхности металла. Это определило характер зависимостей производства H_2 от времени процесса (рис. 3).

На рис. 3 показаны временные зависимости изменения количества водорода n_{H_2} , образовавшегося при окислении железа СКВ. Эти зависимости получены с помощью измеренных зависимостей $P(t)$ и уравнения состояния Редлиха–Квонга, учитывающего неиде-

альность смеси H_2O/H_2 так, как это было сделано в [10]. На рис. 3 видно, что окисление начинается не сразу после впрыска СКВ, а через некоторое время t^* . Время задержки начала окисления t^* уменьшалось при увеличении T (см. таблицу). Зависимость t^* от T и плотности СКВ $\rho_{w,0}$ (см. таблицу) описывается уравнением, предложенным в [5]: $t^* = B[\rho_{w,0}v_w]^{-1} \exp[(E_a^* - E_{ad})/RT]$, где B — константа, v_w — средняя тепловая скорость молекул H_2O , E_a^* — эффективная энергия активации образования зародышей оксидов, E_{ad} — энергия адсорбции молекул H_2O на поверхности $\langle Fe \rangle$. Получено $B = (2.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^2$, $E_a^* - E_{ad} = 95.3 \pm 9.9 \text{ kJ/mol}$ (коэффициент линейной корреляции $r^2 = 0.97$). Согласно расчетам [11], выполненным методом теории функционала электронной плотности, величина E_{ad} зависит от ориентации молекулы H_2O относительно $Fe(100)$ и изменяется от 10.6 до 41.5 kJ/mol.

Характер зависимостей $n_{H_2}(t)$ на рис. 3 и dn_{H_2}/dt показывает, что распространение окисления в глубь образца $\langle Fe \rangle$ непрерывно замедляется вплоть до полной остановки при величине $n_{H_2} = n_{H_2\infty}$ (пунктирная линия на рис. 3), соответствующей доле окисленного железа $\delta_{Fe\infty} = 0.712$. Мы объясняем это образованием на поверхности железа крупных частиц $(Fe_xO_y)_n$, которые экранируют остаток $\langle Fe \rangle$ от молекул H_2O . Кинетика окисления $\langle Fe \rangle$ СКВ описана уравнением первого порядка по плотности воды $\rho_w(T, t)$ [5] с учетом эффекта экранирования оксидом остатка $\langle Fe \rangle$, выраженным множителем $[\delta_{Fe\infty} - \delta_{Fe}(T, t)]$:

$$dn_{H_2}/dt = \rho_w S_{Fe} [\delta_{Fe\infty} - \delta_{Fe}] v_w k(T), \quad (2)$$

где $k(T)$ — константа скорости образования H_2 при реакции окисления железа (1). Площадь контакта $\langle Fe \rangle$ с СКВ рассчитывали по формуле $S_{Fe} = (\pi N)^{1/3} [6(m_{0Fe} - \Delta m_{Fe})/\rho_p]^{2/3}$. Массу окисленного железа Δm_{Fe} определяли в предположении, что оксид состоял только из Fe_3O_4 , т.е. образованию 4 молей H_2 соответствовало окисление 3 атомов железа: $\Delta m_{Fe} = 0.75 n_{H_2} \mu_{Fe}$, где μ_{Fe} — атомный вес железа. Используя уравнение (2), для каждой из кривых на рис. 3 было определено значение k и в предположении для $k(T)$ аррениусовой зависимости $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, где k_0 — безразмерная константа, E_a — эффективная энергия активации, получено: $k_0 = 28.1 \pm 10.0$ и $E_a = 166.3 \pm 15.0 \text{ kJ/mol}$ ($r^2 = 0.98$).

В результате проведенных исследований показано, что при окислении железа СКВ формируются наночастицы оксидов Fe_3O_4 , FeO ,

γ -Fe₂O₃, из которых основным является Fe₃O₄. Частицы γ -Fe₂O₃ располагаются ближе к границе агломератов, количество их крайне мало, но увеличивается с ростом температуры. Обнаружен эффект ингибирования окисления, связанный с экранированием поверхности железа оксидами. Этот эффект усиливается при понижении температуры окисления из-за образования более крупных частиц оксидов, по-видимому, вследствие того, что скорость роста частиц оксидов превышала скорость образования их зародышей.

Авторы благодарят С.В. Цыбулю и А.Г. Черкова за рентгенодифракционный и электронно-микроскопический анализ образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-05-01071 и 11-03-12036-офи-м).

Список литературы

- [1] *De Teresa J.M., Fernández-Pacheco A., Morellon L., Orna J., Pardo J.A., Serrate D., Algarabel P.A., Ibarra M.R.* // *Microelectr. Eng.* 2007. V. 84. P. 1660–1664.
- [2] *Funai S., Tago T., Masuda T.* // *Catalysis Today.* 2011. V. 164. P. 443–446.
- [3] *Wang X., Zhang R., Wu C., Dai Y., Song M., Gutmann S., Gao F., Lv G., Li J., Li X., Guan Z., Fu D., Chen B.* // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2007. V. 80. P. 852–860.
- [4] *Perry P.H., Green D.W., Maloney J.O.* (eds.) // *Perry's Chemical Engineers' Handbook.* 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [5] *Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я.* // *Письма в ЖТФ.* 2010. Т. 36. В. 17. С. 1–8.
- [6] *Левинский Ю.В.* *p–T–x-Диаграммы состояния двойных металлических систем.* Кн. 1. М.: Металлургия, 1990.
- [7] *Уэллс А.* *Структурная неорганическая химия.* Т. 2. М.: Мир, 1987.
- [8] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya.* // *J. Supercritical Fluids.* 2009. V. 48. P. 154–160.
- [9] *Фоменко В.С.* *Эмиссионные свойства материалов.* Киев: Наук. думка, 1981.
- [10] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N.* // *J. Supercritical Fluids.* 2010. V. 55. P. 307–315.
- [11] *Govender A., Ferre D.C., Niemantsverdriet J.W.* // *Chem. Phys. Chem.* 2012. V. 13. P. 1583–1590.