

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ  
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Fe–Al–Mo–W  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. А.Ф. Дресвянников<sup>а,\*</sup>, М.Е. Колпаков<sup>а</sup>, Е.А. Ермолаева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

\*e-mail: [alfedr@kstu.ru](mailto:alfedr@kstu.ru)

Поступила в редакцию 22.05.2019 г.

После доработки 20.10.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Изучено совместное восстановление ионов Fe(III), MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в хлоридсодержащих водных растворах в присутствии 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты на суспендированном в растворе дисперсном алюминии. Показано, что в процессе восстановления происходит соосаждение молибдена и вольфрама совместно с элементарным железом, при этом установлен факт преимущественного выделения молибдена по сравнению с вольфрамом. Выявлено, что формирование осадка протекает на поверхности частиц алюминия с сохранением очертаний и размеров исходной алюминиевой матрицы. Экспериментально установлено, что для получения частиц с более гладкой поверхностью предпочтительнее присутствие в растворе вольфрамат-ионов; в синтезированных полиметаллических дисперсных образцах содержатся соответствующие металлы в составе твердых растворов Fe + Mo и Fe + W, а также элементарные железо и алюминий.

*Ключевые слова:* алюминий, железо, молибден, вольфрам, соосаждение, водный раствор, микрочастицы

DOI: 10.31857/S0044453720060084

В настоящее время интенсивно развиваются методы “мягкой химии”, позволяющие получать дисперсные предшественники объемных материалов, в частности, металлических. Такой подход позволяет имитировать традиционные материалы, но в то же время существенно варьировать их свойства за счет введения целевых элементов в заданном количественном соотношении в синтезируемые неорганические композиции-предшественники.

Дисперсный алюминий является мягким твердофазным восстановителем, позволяющим легко регулировать глубину редокс-процесса, в результате протекания которого происходит формирование новых металлических фаз [1]. Проведенные ранее исследования показали, что выделение металлов семейства железа в водных растворах на дисперсном алюминии позволяет получать композиции, преимущественно состоящие из элементарных металлов и содержащие малое количество оксидов этих металлов [2].

Поверхность дисперсного алюминия не является абсолютно гладкой, а имеет дефекты в виде пор и трещин, возникающие вследствие существенного различия коэффициентов термического расширения металла и поверхностного оксид-

но-гидроксидного слоя. Взаимодействие поверхности алюминия в водных растворах с галогенид-ионами приобретает дефектность, облегчающую транспорт ионов других металлов, за счет специфической адсорбции хлорид-ионов с образованием растворимого поверхностного комплекса [3]. Растворение последнего, равно как и повышение дефектности внешнего слоя металла, способствует облегчению транспорта ионов раствора непосредственно к поверхности частиц алюминия. Формирование слоя элементарных металлов семейства железа на поверхности алюминия в растворах позволяет создавать дисперсные системы с разным количественным соотношением указанных элементов.

Для улучшения механических свойств и коррозионной стойкости дисперсной системы Fe–Al используется так называемый эффект третьего элемента, в качестве которого вводят хром [4]. Однако электролиты, содержащие ионы хрома, агрессивны и канцерогенны, поэтому альтернативой хромсодержащим сплавам могут служить полиметаллические системы на основе металлов семейства железа, молибдена и вольфрама [5–7].

**Таблица 1.** Условия получения дисперсных металлических систем

№ образца	Концентрация, моль/л			
	Fe(III)	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
1	1.50	0.15	–	0.30
2		–	0.15	
3		0.15	0.15	

Перспективными в данном случае считаются электрохимические методы получения металлических порошков, отличающиеся от металлургических, химико-термических и прочих методов тем, что позволяют регулировать в пределах требуемого состав, диапазон размера и формы частиц посредством изменения условий осаждения [8].

Получение металлических вольфрама и молибдена из водных растворов затруднено ввиду их высокой химической активности по отношению к растворителю, поэтому для электрохимического осаждения вольфрамовых и молибденовых сплавов используют “индуцированное соосаждение” с металлами семейства железа [9]. Наиболее эффективным лигандом при соосаждении молибдена, вольфрама и металлов семейства железа является лимонная кислота [9, 10]. При этом железо выполняет роль индуктора, инициирующего восстановление ионов других металлов, содержащихся в растворе. В связи с этим цель данного исследования – выявление возможности получения сложных (четырёхкомпонентных) металлических систем за счет сопряженных процессов, протекающих в водных растворах в контакте с дисперсной (суспензированной) матрицей. Такой сложный редокс-процесс протекает с выделением водорода, который насыщает реакционную смесь и аккумулируется осадком [9], что обеспечивает создание некой защитной атмосферы, способствующей сохранению поверхности новообразованных металлических фаз в малоокисленном состоянии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дисперсных образцов основан на электрохимическом процессе совместного восстановления ионов Fe(III), MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в присутствии 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты на суспензионном алюминиевом электроде [8, 9]. Процесс протекает в кислой хлоридсодержащей среде со значительным выделением водорода.

Большая экзотермичность ионизации алюминия при достаточно малых средних размерах частиц и достижении высоких скоростей превращения приводит к саморазогреву реакционной смеси в ходе редокс-процесса.

Исследования проводили с водными растворами реактивов квалификации не ниже “ч.д.а.”: FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, приготовленными на дистиллированной воде. Дисперсный алюминий марки АСД-0 (фракция 71–100 мкм) брали в состоянии поставки. Молярное соотношение Al : (Fe + Mo + W) в реакционной смеси составляло 1.5 : 1. Условия получения дисперсных металлических систем представлены в табл. 1. Значение pH исходного раствора поддерживали в пределах 1.0 ± 0.1, корректируя водородный показатель добавлением хлороводородной кислоты (1 : 1). Полученный осадок отделяли от маточного раствора магнитной сепарацией, промывали этанолом, бидистиллятом до нейтральной реакции и сушили под вакуумом.

Кинетику процесса изучали методом отбора проб через фиксированные промежутки времени и их последующего анализа рентгенофлуоресцентным методом. Полноту превращения прекурсора до металла оценивали по изменению концентрации ионов соответствующих элементов в растворе. Относительная погрешность эксперимента определяется использованными методами анализа и не превышает 5%.

Синтезированные образцы полиметаллических систем исследовали рентгенофлуоресцентным и рентгенофазовым (РФА) методами анализа на установках D2 PHAZER (Bruker) и S1 TITAN (Bruker) соответственно для получения информации о фазовом и элементном составе. При расшифровке рентгеновских дифрактограмм использовали базу данных PDF-4. Микросъемку частиц синтезированных образцов проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа “Mini-SEM SX-3000” (EVEX).

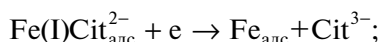
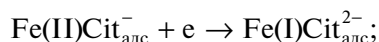
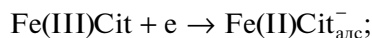
Информацию о распределении частиц по размерам получали посредством лазерного анализатора Mastersizer 2000 (Malvern). Диспергирование и подачу синтезированного образца через зону измерения проточной кюветы осуществляли при помощи специального модуля со встроенной мешалкой (2500 об./мин) и ультразвуковым титановым зондом. Удельную поверхность синтезированных образцов определяли методом тепловой адсорбции азота с помощью анализатора NOVA 2200 (Quantachrome).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

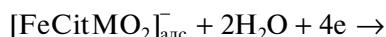
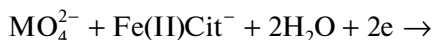
В результате проведенных исследований обнаружено, что осаждение Mo(0) и W(0) из водных растворов возможно в присутствии ионов железа

при введении комплексанта (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты) [9, 11, 12]:

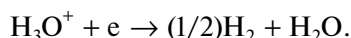
- восстановление Fe(III) протекает ступенчато



- восстановление  $\text{MO}_4^{2-}$  (M = Mo, W) – через стадию образования интермедиата



Одновременно с соосаждением металлов происходит сопряженное выделение водорода



Выделяющийся в ходе осаждения металлов водород способен участвовать, по крайней мере, частично, в процессе восстановления вольфрамат- и молибдат-ионов [13].

При совместном присутствии ионов Fe(III),  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты в исходном растворе в процессе взаимодействия с дисперсным алюминием происходит соосаждение молибдена и вольфрама совместно с элементарным железом, о чем свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа осадка (табл. 2). Из реакционной смеси при эквимольном количестве изначально присутствующих в ней вольфрамат- и молибдат-ионов одновременно с элементарным железом соосаждается большее количество молибдена, нежели вольфрама, таким образом, имеет место преимущественное индуцированное соосаждение молибдена (относительно вольфрама), что согласуется с литературными данными об электролитическом осаждении сплавов этих металлов [5, 6]. Наличие примесей (Co, Cu, Ti и др.) в осадках обусловлено их изначальным присутствием в используемых реагентах.

Судя по кинетическим кривым (рис. 1), степень выделения молибдена существенно выше (рис. 1а), чем вольфрама (рис. 1б) при равенстве концентраций соответствующих соединений в исходном растворе (или реакционной смеси в нулевой момент времени процесса). Совместное присутствие вольфрамат- и молибдат-ионов приводит к существенному снижению степени выделения молибдена и вольфрама (рис. 1в). Указанное явление косвенно подтверждает факт конкуренции между ионами молибдена(VI),

**Таблица 2.** Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов (номера соответствуют табл. 1)

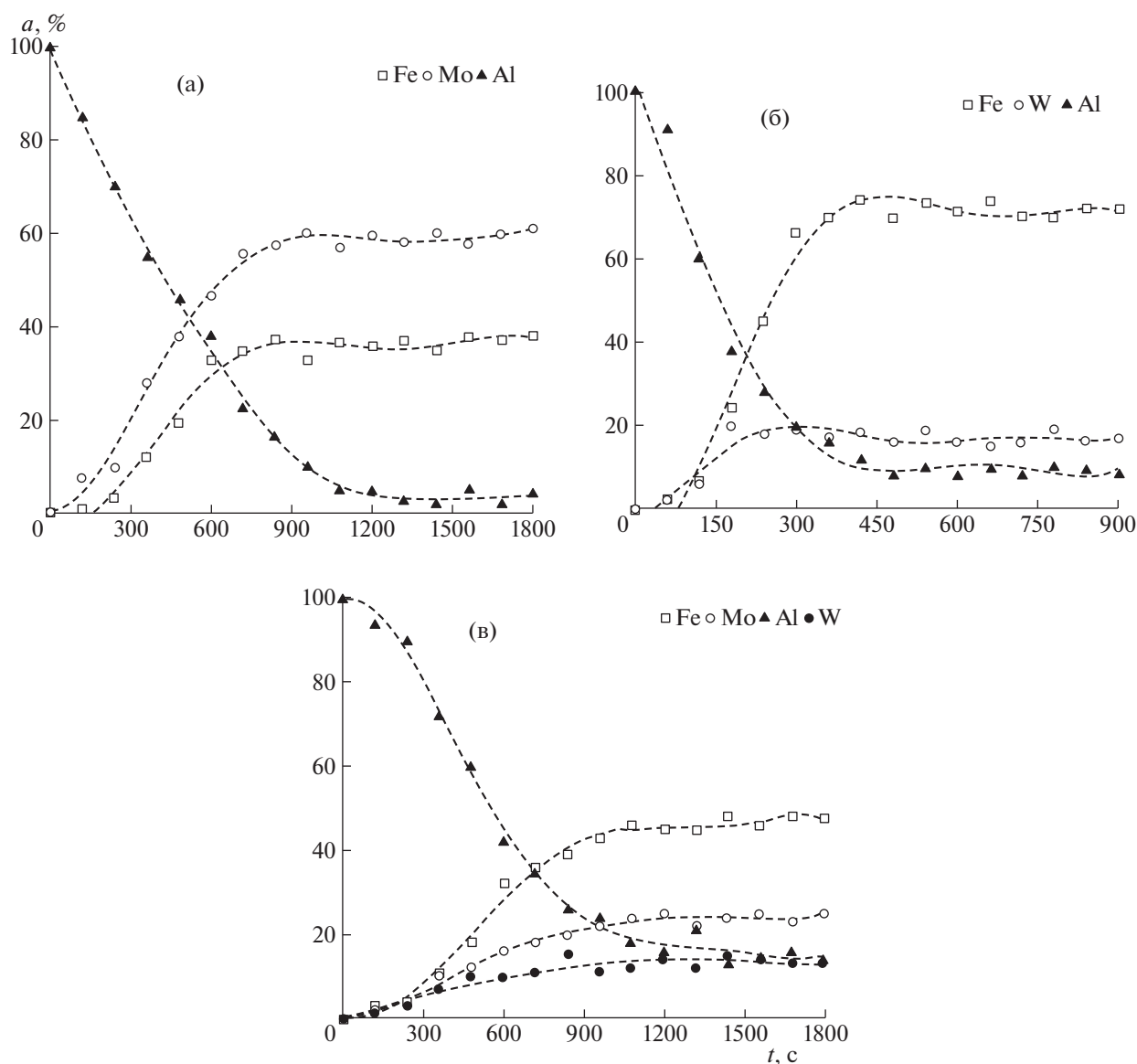
Элемент	Содержание элементов в образцах, мас. %		
	1	2	3
Fe	70.3	85.3	47.7
Al	6.1	3.0	12.6
Mo	22.2	–	25.3
W	–	11.2	12.4
Σ(Co, Ti, S, P, Cu)	1.4	0.5	2.0

вольфрама(VI) в процессе их восстановления из гетероядерных комплексов [6].

С помощью рентгеновской дифрактометрии установлено, что в синтезированных полиметаллических дисперсных образцах содержатся соответствующие металлы в составе твердых растворов Fe + Mo и Fe + W, а также элементарные железо и алюминий (рис. 2). При этом обнаружено, что частицы указанных полиметаллических систем содержат менее 0.2 мас. % гидроксидной и оксидной фаз. Как было отмечено выше, это связано с сопряженной реакцией выделения водорода в ходе формирования осадков металлов. Насыщение водородом электролита и осадка создает восстановительную среду, позволяющую проводить синтез без дополнительной операции по удалению растворенного кислорода из раствора, что способствует сохранению металлической фазы практически в неокисленном состоянии. Последнее подтверждается результатами рентгенофазового и элементного анализов. Фазовый состав синтезированных образцов идентифицирован удовлетворительным совпадением характеристик дифрактограмм с данными базы PDF-4.

Частицы дисперсного образца системы Fe–Al–Mo представляют собой микроразмерные сферические каркасные структуры, в свою очередь, состоящие из наноразмерных сферолитов (рис. 3а). Образец системы Fe–Al–W представлен частицами с более гладкой поверхностью, на которой присутствует относительно небольшое количество зародышей (рис. 3б). Экспериментально установлено, что присутствие вольфрама в осадке способствует сглаживанию поверхности частиц, что косвенно подтверждается данными [6].

На поверхности частиц системы Fe–Al–Mo–W присутствует большое количество зародышей разной формы и размеров (рис. 3в), частицы при этом покрыты трещинами. Наличие в осадке вольфрама, как и в случае второго образца (рис. 3б), приводит к некоторому сглаживанию поверхности частиц и отсутствию открытых каркасных структур. При этом поверхность синтезированной



**Рис. 1.** Кинетика выделения Fe(0), Mo(0), W(0) и ионизации Al: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3 (номера соответствуют табл. 1).

ных частиц системы Fe–Al–Mo–W является существенно более шероховатой, чем поверхность частиц дисперсного алюминия, и характеризуется значениями удельной поверхности  $\sim 3.5\text{--}7.0\text{ м}^2/\text{г}$ .

По результатам гранулометрических исследований методом лазерной дифракции и электронной микроскопии установлено, что формирование осадка протекает на поверхности частиц алюминия с сохранением контуров и геометрических размеров исходной матрицы (рис. 4), т.е. имеет место одновременное растворение алюминия и образование сферических зародышей новой фазы. Уменьшение размеров частиц образца 1, по сравнению с исходным алюминием (рис. 4а), подтверждает результаты микроскопического ис-

следования и обусловлено частичным разрушением формирующихся каркасных структур (рис. 3а).

Таким образом, применение дисперсного алюминия позволяет получать из водных растворов соответствующих соединений железа(III), молибдена(VI), вольфрама(VI) в присутствии хлорид-ионов сложные полиметаллические системы, состоящие из элементарных Fe, Al, а также Mo и W, причем последние идентифицированы как твердые растворы указанных металлов в железе. Установлено, что содержание оксидных и гидроксидных фаз в осадках не превышает 0.2%. Выявлено, что формирование осадка протекает на поверхности частиц алюминия с сохранением очертаний и размеров исходной алюминиевой

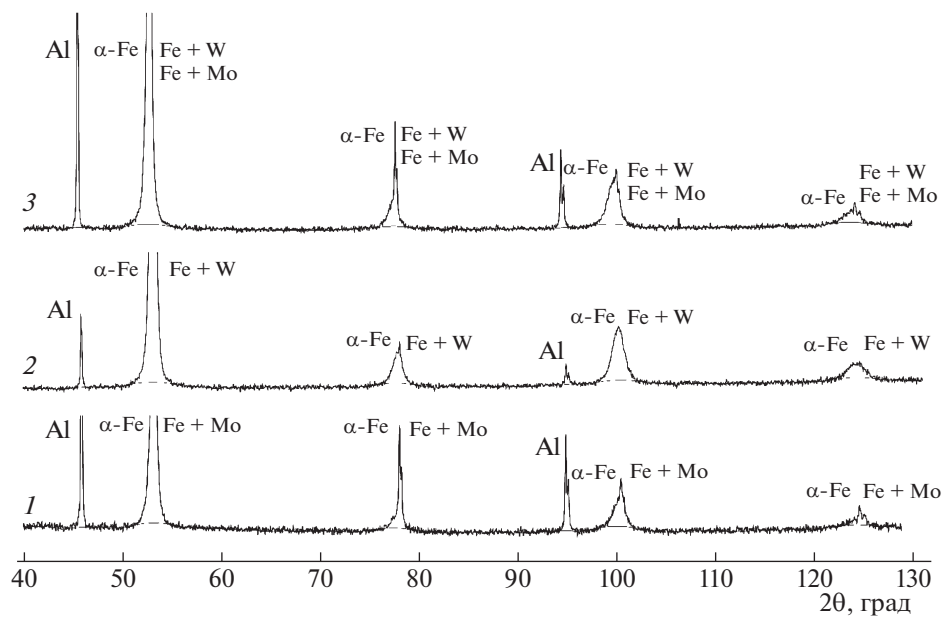


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов (номера 1–3 соответствуют табл. 1).

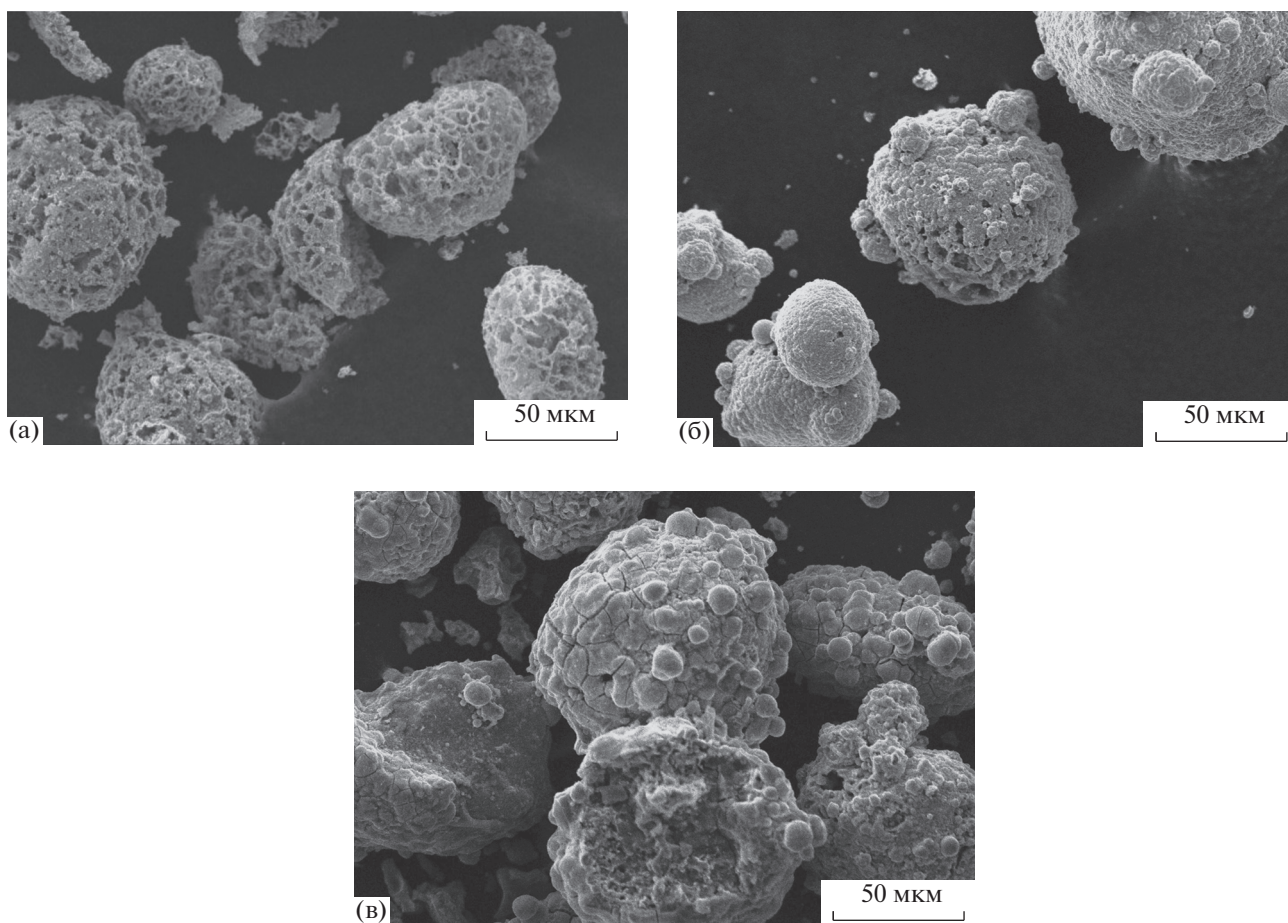


Рис. 3. Микрофотографии частиц: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3 (номера соответствуют табл. 1).

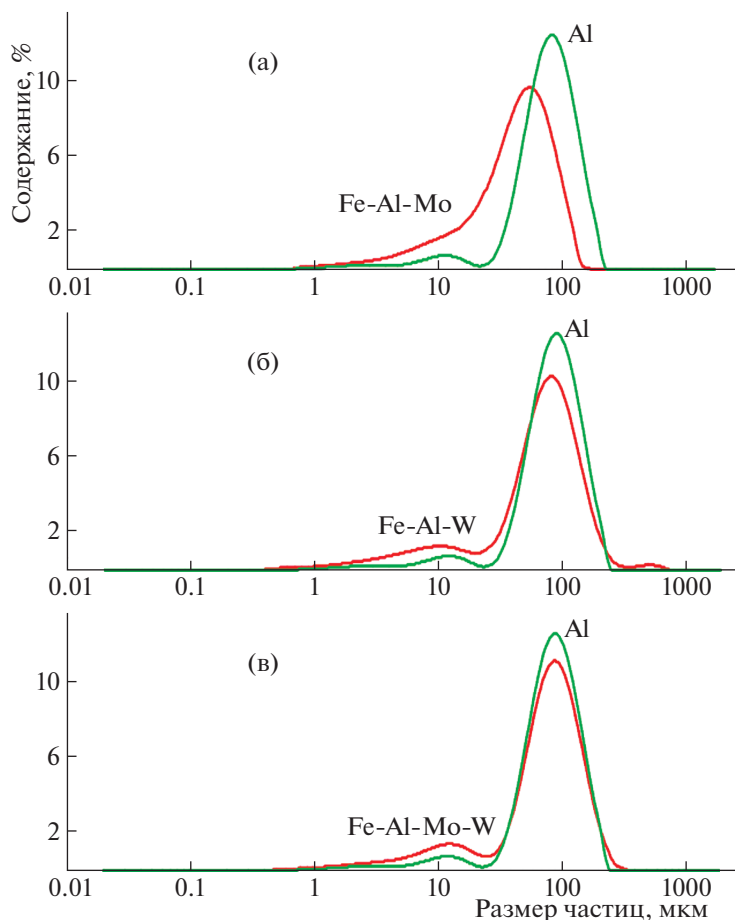


Рис. 4. Распределение частиц по размерам: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3 (номера соответствуют табл. 1).

матрицы. Показано, что сформированные частицы имеют достаточно развитую поверхность, обусловленную высокой пористостью и наличием зародышей новой фазы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-13-01274 на оборудовании ЦКП “Наноматериалы и нанотехнологии” ФГБОУ ВО “КНИТУ”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li W., Cochell T., Manthiram A. // *Sci. Rep.* 2013. № 3. P. 1229. <https://doi.org/10.1038/srep01229>
2. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 2. С. 321.
3. Попов Ю.А. // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 5. С. 435.
4. Niu Y., Wang S., Gao F. et al. // *Corros. Sci.* 2008. V. 50. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.019>
5. Sun S., Bairachna T., Podlaha E.J. // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 10. P. D434. <https://doi.org/10.1149/2.014310jes>
6. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karak-urkchi A. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 383. P. 346. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.046>
7. Ved' M., Yermolenko I., Sachanova Yu., Sakhnenko N. // *Mater. Today: Proceedings.* 2019. V. 6. № 2. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.084>
8. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // *Защита металлов.* 2008. Т. 44. № 1. С. 49.
9. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. № 1. С. 63.
10. Du J., Xu L., Chen B., Li D. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. № 1. P. 690. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.6850>
11. Назмутдинов Р.Р., Зинкичева Т.Т., Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф. // *Журн. структур. химии.* 2019. Т. 60. № 8. С. 1280.
12. Seraghni N., Belattar S., Mameri Y. et al. // *Int. J. Photoenergy.* 2012. V. 2012. Article ID 630425. <https://doi.org/10.1155/2012/630425>
13. Podlaha E.J., Landolt D. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 3. P. 885. <https://doi.org/10.1149/1.1836553>