

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННОГО ДЕАЛЛОИНГОМ ФЕРРОМАРГАНЦА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

© 2023 г. Д. А. Роженцев^{1,*}, С. В. Першина¹, С. А. Петрова², Н. К. Ткачев¹

¹ *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, ул. Академическая 20, Екатеринбург, 620066 Россия*

² *Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, 620016 Россия*
*e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru

Поступило в редакцию 4 февраля 2023 г.

После доработки 17 февраля 2023 г.

Принято к печати 21 февраля 2023 г.

Обнаружена метастабильная при комнатной температуре фаза вюстита в виде конгломерата вискеро- в на поверхности нанопористого железа, полученного методом электрохимического деаллоинга (селективное анодное растворение менее благородного металла) ферромарганца. Исследованы особенности дальнейшего окисления железа методами ТГ-ДСК и РФА с разверткой по температуре. Описана широкая область сосуществования трех форм окислов железа и относительная устойчивость фазы магнетита до 900°C.

Ключевые слова: окисление нанопористого железа, ТГ-ДСК, высокотемпературный РФА

DOI: 10.31857/S0044460X23040157, **EDN:** AVVBJ

Железо и его оксиды представляют огромный интерес из-за широкого распространения в природе и играют важную роль жизни человека во многих геологических и биологических процессах. В последние десятилетия изучение особенностей поведения разнообразных систем, содержащих железо в наноразмерном состоянии, получило сильный импульс из-за перспектив разнообразных приложений наноматериалов. Оксиды железа в наносостоянии все чаще изучаются для применения в разнообразных областях. В биомедицине благодаря их многофункциональным возможностям, включающим присущие им магнитный-резонанс в томографии, магнитное биоразделение, доставку лекарственных средств и поведение магнитной гипертермии при раке [1–4], все чаще обсуждается цитотоксичность оксидов железа против микробов в аэробных/анаэробных условиях [5], отмечается их антианемическое действие на животных [6] и т. д.

Наноструктурированные оксиды железа, содержащие двухвалентное железо (вюстит, магнетит), интенсивно изучаются в процессах окисления или восстановления в различных атмосферах и температурных условиях (воздух, азот, CO₂ и т. д., окисление при нагреве, охлаждении, а также при температурных остановках на кривых нагрева или охлаждения) с целью лучшего понимания термодинамики и кинетики окисления различных фаз железа [7–17]. Их также можно получить из мелкодисперсных металлических порошков железа, которые обладают пирофорными свойствами, т. е. самовоспламеняются на воздухе при комнатной температуре. Средний диаметр частиц пирофорного железа составляет всего несколько микрон. Их огромной общей поверхностью соприкосновения с воздухом и обусловлено резкое повышение скорости окисления. Причиной пирофорности является не только развитая поверхность, но и искажение кристаллической решетки частиц по

сравнению с устойчивой для соответствующего металла структурой [18]. В работе [19] обсуждается самопроизвольное возгорание нанопорошка железа на воздухе со средним диаметром наночастиц 85 нм с образованием на поверхности Fe_3O_4 . Пирофорность железа на воздухе также подтверждается в работе [20], в которой для изучения был взят порошок железа со средним размером частиц 50–70 нм и размером агломератов 5 мкм. Однако быстрое сгорание железа не позволяет точно контролировать состав будущего оксида.

Существует множество способов синтеза различных нано-оксидов железа (вюстит FeO , гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4): осаждение при комнатной/повышенной температуре, опосредование поверхностно-активными веществами, эмульсия/микроэмульсия, электроосаждение и т. д. [21–30]. Все они имеют свои особенности, связанные с морфологией – нанотрубки, наносвитки, порошки и т. д., а также обладают стабильностью состава и распределением концентрации кислорода, понимаемым в смысле распределения концентрации кислорода.

В нашей предыдущей работе было синтезировано нанопористое железо посредством селективного анодного растворения сплава FeMn в эвтектике LiCl-KCl [31]. При дальнейшем изучении поверхности электронной микроскопией более высокого разрешения было найдено, что наноразмерные лигаменты железа характерной би-непрерывной (bi-continuous) структуры нанопористой поверхности частично окислены, а фазы оксида формируют структуру нановискеров из вюstita. Состав оксида, соответствующий вюstitу, был установлен методом энергодисперсионного анализа EDX, и также определена каталитическая активность в гетерогенной реакции Фентона, сравнимая с активностью нанокмпозиций на основе железа и его оксидов, полученных другими методами, такими как темплатный синтез [32].

Цель данной работы – изучение особенностей дальнейшего окисления поверхности нанопористого железа посредством совмещенного термического анализа (ТГ-ДСК) и рентгенофазовым анализом (РФА) при аналогичных временных разветках по температуре.

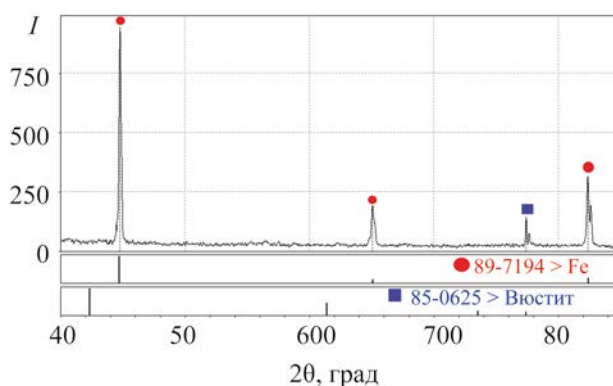


Рис. 1. Рентгенограмма полученного образца нанопористого железа.

Полученное нанопористое железо имеет характерную би-непрерывную структуру пор и лигаментов, обусловленную перколяционным режимом коррозионного процесса – селективного анодного растворения марганца. Интенсивность и положение рефлексов (рис. 1), полученных с помощью РФА образцов, соответствуют железу с объемно-центрированной кубической решеткой с примесью вюstita.

Нанопористая поверхность, как видно из рис. 2, покрыта нановискерами вюstita, которые можно заметить, как на лигаментах металлической фазы, так и в виде более сложного конгломерата нанонитей. Средний размер нановискеров вюstita составляет 100–200 нм в длину и величину порядка 10 нм в ширину. На укрупненном участке фото видно, что окисление на воздухе нанопористого железа не ограничивается образованием нановискеров, а проходит дальше в стадию их удлинения и переплетения, образуя причудливую наносеть на поверхности металла.

Рефлекс фазы FeO можно заметить только при углах 77.3° , что можно объяснить существованием оксидной фазы только на поверхности. Подчеркнем, что характерное расщепление пика в дублет при 77.3° указывает на однородность фазы FeO .

Высокотемпературный рентгеновский анализ (рис. 3) образца нанопористого железа также указывает на фазу железа с объемно-центрированной кубической решеткой и вюstita (как показано на рис. 1) при комнатной температуре. Отметим, что при повышении температуры до 640°C на поверхности образца образуется фаза MnO_2 , что связано

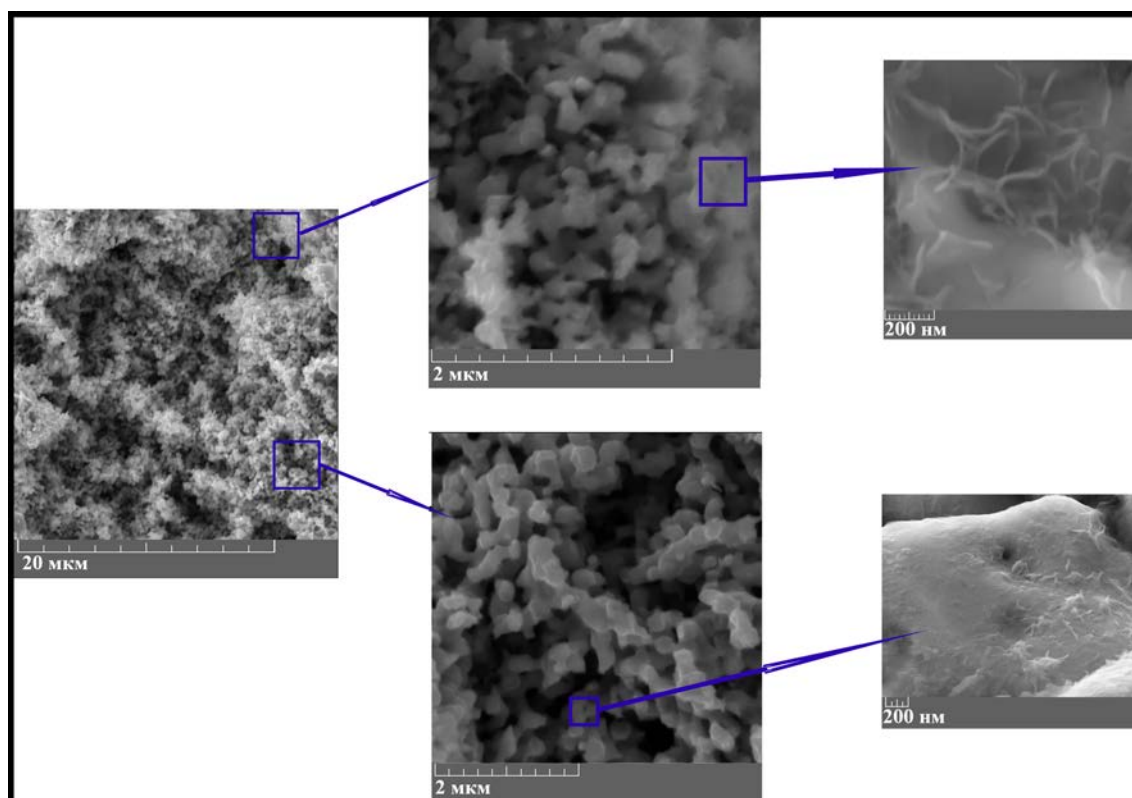


Рис. 2. СЭМ-Изображения частично окисленного нанопористого железа.

с присутствием марганца на глубине изучаемого образца порядка 100 мкм и обусловлено небольшим временем деаллоинга, которое обеспечивает образование слоя нанопористого железа на исходном ферромарганцевом сплаве порядка 100 мкм.

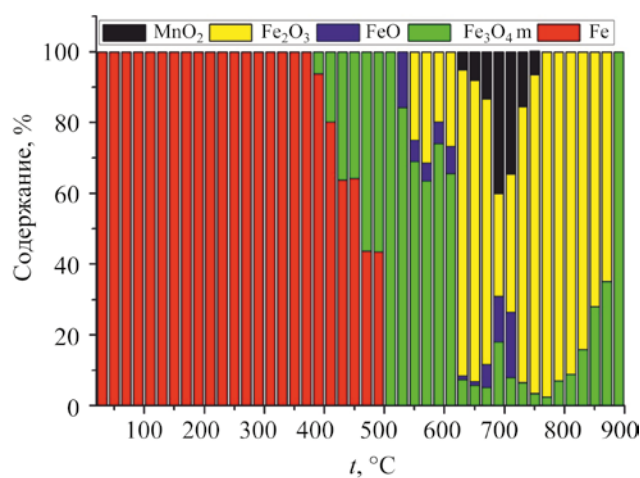
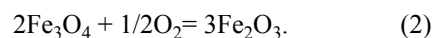
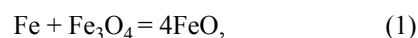


Рис. 3. Фазовый состав образца нанопористого железа в интервале температур 30–900°C по данным высокотемпературного РФА.

Фазовый состав описываемого нанопористого слоя начинает меняться примерно с 400°C (рис. 3). Повышение температуры ведет к образованию магнетита Fe_3O_4 , который устойчив на поверхности до самых высоких температур, а меняется лишь его концентрация. Примерно при 540°C, что близко к температуре Шадрона (570°C) [33], появляются заметные количества фаз вюстита и гематита. Отметим, что в рамках данного исследования трудно осветить наиболее тонкий вопрос о возможном образовании маггемита.

Ожидается происхождение фазы вюстита FeO уже посредством реакции (1), которую можно считать обратной по отношению к диспропорционированию вюстита [34]. В то же время рост температуры активирует и реакцию окисления магнетита (2).



Таким образом, на поверхности нанопористого железа при температурах выше 550°C сосу-

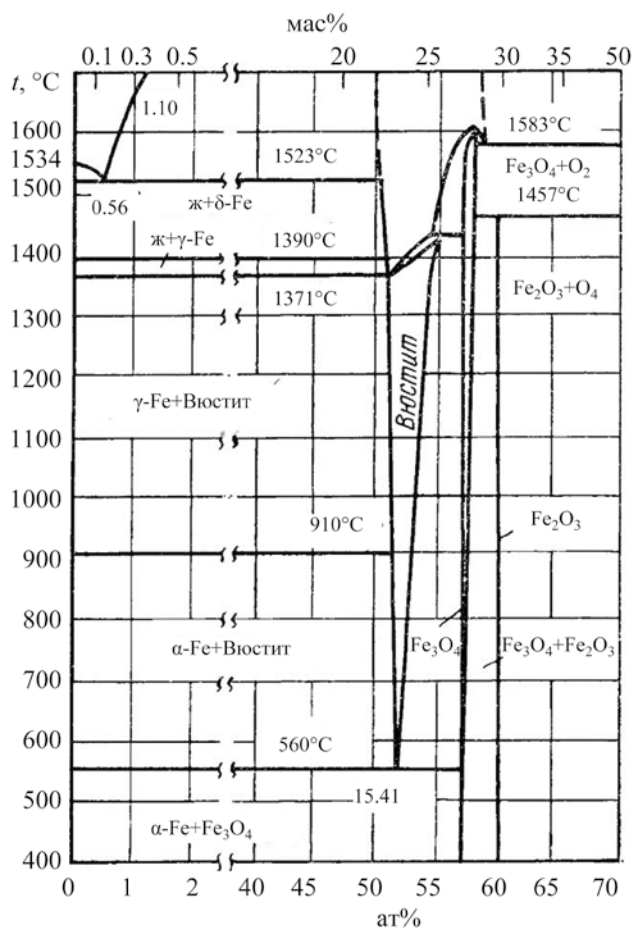


Рис. 4. Диаграмма состояния Fe–O [35].

существуют все 3 формы окислов железа. Это хорошо согласуется с диаграммой состояния Fe–O (рис. 4) [35], где при высоких температурах ($>570^\circ\text{C}$) может сформироваться окалина, содержащая все три основные формы оксидов железа. Непосредственно примыкающие к поверхности вискры и нанонити FeO (вюстита) при термообработке при более высоких температурах могут окисляться до Fe_3O_4 (магнетита) и Fe_2O_3 (гематита), облегчая тем самым окисление нанопористого железа.

Данные, полученные с помощью высокотемпературного рентгеновского анализа, хорошо согласуются с результатами ТГ-ДСК (рис. 5). В верхней части рис. 5 приведены кривые ТГ-ДСК, полученные на гладких образцах исходного ферромарганцевого сплава, которые не подвергались

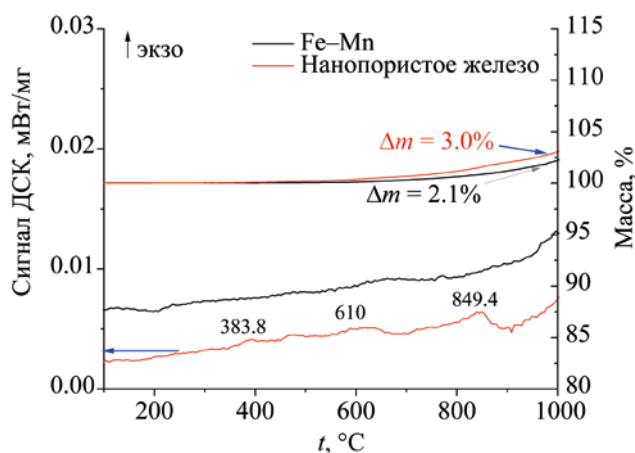


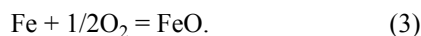
Рис. 5. ТГ-ДСК исходного образца Fe–Mn и образца нанопористого железа.

электрохимическому деаллоингу. Таким способом показывается роль возникшей поверхности и ее сложного фазового и морфологического состава при окислении нанопористого железа. В частности, свидетельство частичного окисления нанопористого железа на воздухе с образованием вискеров вюстита.

Для образца нанопористого железа небольшой прирост массы при $\sim 400^\circ\text{C}$, сопровождающийся экзотермическим эффектом, связан с образованием магнетита Fe_3O_4 . Дальнейшее увеличение температуры до $510\text{--}610^\circ\text{C}$ ведет к окислению поверхности нанопористого железа, где формируются фазы вюстита и гематита. Стоит отметить, что исходные вискры с небольшой массовой долей, обнаруживаемые посредством сканирующей электронной микроскопии, проявляют себя только как один из возможных и облегченных путей брутто реакции окисления железа до гематита. При нагреве до 850°C на поверхности ожидается образование еще и оксид марганца.

Объяснение найденным особенностям окисления нанопористого слоя на поверхности металлической фазы железа при сравнительно небольших временах, по нашему мнению, может быть следующим. Во-первых, аналогично быстрому высокотемпературному окислению гладких образцов железа, например, перегретым паром при 900°C , как описывается в работе [36], образуется имен-

но вюстит. В этом смысле развитая поверхность пористого слоя на поверхности железа просто помогает преодолеть кинетический барьер реакции окисления (3) уже при комнатной температуре.



Во-вторых, поскольку мольный объем вюстита максимально отличается от атомного объема чистого железа по сравнению с другими оксидами (гематитом и магнетитом) [34], то образующаяся фаза вюстита стремится быть минимально связанной с искривленной, нанопористой поверхностью железа. В результате вюстит образует вискеры, которые растут в длину с дальнейшим переплетением в виде нанонитей. В-третьих, нанопористый слой обладает существенным отличием от отдельных микрозерен пиррофорного железа, а именно, лигаменты переплетены и тесно связаны в непрерывную и макроскопическую сетку. По всей видимости, подобные металлические структуры способны окисляться довольно долго, будучи покрыты такой вюститной «ватой», которая деградирует на воздухе далее через магнетит к гематиту. Укажем и на возникающие разнообразие пути протекания реакции окисления до стадии гематита за счет возможностей формирования нестехиометрических и неравновесных фаз вюстита и магнетита. В любом случае, вопросы устойчивости и трансформации оксидов железа на поверхности нанопористого материала представляют большой интерес для будущих исследований.

Таким образом, изучены особенности окисления нанопористого железа, полученного высокотемпературным селективным анодным растворением ферромарганца эквиатомного состава в эвтектике LiCl–KCl при 400°C. Данные СЭМ свидетельствуют об образовании вискерообразных вюститов на поверхности лигаментов характерной би-непрерывной нанопористой структуры, рентгенофазовый анализ также показал наличие фазы вюстита непосредственно после деаллоинга. Несмотря на высокодисперсное состояние железа (лигаменты нанопористой структуры порядка 100 нм), оно не сгорает при комнатной температуре до магнетита или гематита, как в случае пиррофорных образцов, а формирует конгломерат нанонитей вюстита на искривленной поверхности чистого железа, кото-

рый устойчив достаточно длительное время. Сразу после деаллоинга (примерно через час) посредством ТГ-ДСК обнаруживаются пики при 400 и 510–610°C, что говорит о сосуществовании на поверхности нанопористого железа всех трех основных форм оксидов (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄). Высокотемпературный рентгеновский анализ подтвердил изменения фазового состава частично окисленной поверхности нанопористого железа, которая, с одной стороны, согласуется с фазовой диаграммой Fe–O, и, с другой, показывает устойчивость фазы магнетита до температуры порядка 900°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов нанопористого железа было проведено высокотемпературное селективное анодное растворение сплава Fe₅₀Mn₅₀ в эвтектике LiCl–KCl при 400°C, как описано в работе [31]. Подчеркнем, что синтезированный образец сразу (в течение часа) после отмывания от остатков солей и сушки был подвергнут термогравиметрическому исследованию на воздухе. Другая часть образца хранилась в ацетоне в инертном боксе. Для определения фазового состава при комнатной температуре был использован рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, медное излучение K_α. Термогравиметрические исследования проводили с помощью термоанализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter при скорости развертки 10 град/мин в Al₂O₃ тиглях. Для исследования изменений фазового состава при нагреве от 30 до 900°C со скоростью 0.1 град/с, шаг – 20°C на воздухе был использован рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS. Время на съемку при одной температуре – 30 мин. Общее время эксперимента – 24 ч.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Роженцев Данил Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3452-000X>

Першина Светлана Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0345-4978>

Петрова Софья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9796-5794>

Ткачев Николай Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2835-2644>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-20073).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gharpure K.M., Wu S.Y., Li C., Berestein G.L., Sood A.K.* // Clin. Cancer Res. 2015. Vol. 21. N 14. P. 3121. doi 10.1158/1078-0432.CCR-14-1189
2. *Hartshorn C.M., Bradbury M.S., Lanze G.M., Nel A.E., Rao J., Wang A.Z., Wiesner U.B., Yang L., Grodzinski P.* // ACS Nano. 2018. Vol. 12. N 1. P. 24. doi 10.1021/acsnano.7b05108
3. *Madamsetty V.S., Mukherjee A., Mukherjee S.* // Front. Pharmacol. 2019. Vol. 10. P. 1264. doi 10.3389/fphar.2019.01264
4. *Darson, J., Mohan, M.* Iron Oxide Nanoparticles and Nano-Composites: An Efficient Tool for Cancer Theranostics. London: IntechOpen, 2022. P. 1. doi 10.5772/intechopen.101934
5. *Siddiqi K.S., ur Rahman A., Tajuddin, Husen A.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. Vol. 11. N 498. Article no. 498. doi 10.1186/s11671-016-1714-0
6. *Kurapov Y.A., Vazhnichaya E.M., Litvin S.E., Romanenko S.M., Didikin G.G., Devyatkina T.A., Mokliak Y.V. Oranskaya E.I.* // SN Appl. Sci. 2019. Vol. 1. Article no. 102. doi 10.1007/s42452-018-0110-z
7. *Ilbert M., Bonnefoy V.* // Biochim. Biophys. Acta. 2013. Vol. 1827. N 2. P. 161. doi 10.1016/j.bbabi.2012.10.001
8. *Karim W., Kleibert A., Hartfelder U., Balan A., Gobrecht H., Bokhoven J.A., Ekinici Y.* // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. Article no. 18818. doi 10.1038/srep18818
9. *Saji T., Isumi M., Morimoto J., Makino Y., Miyake S.* // J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy. 2007. Vol. 54. N 8. P. 584. doi 10.2497/jjspm.54.584
10. *Kunc F., Gallerneault M., Kodra O., Brinkmann A., Lopinski G.P., Johnston L.J.* // Anal. Bioanal. Chem. 2022. Vol. 414. P. 4413. doi 10.1007/s00216-022-03906-x
11. *Jozwiak W., Kaczmarek E., Maniecki T., Ignaczak W., Maniukiewicz W.* // Appl. Catal. (A). 2007. Vol. 326. P. 17. doi 10.1016/j.apcata.2007.03.021
12. *Rahman M.M., Aisiri A.M., Jamal A., Faisal M., Khan S. B.* Iron oxide nanoparticles. Nanomaterials. London: IntechOpen, 2011. P. 43. doi 10.5772/27698
13. *Jeong M.H., Lee D.H., Bae J.W.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. P. 2613. doi 10.1016/j.ijhydene.2014.12.099
14. *Li M., Endo M., Susa M.* // ISIJ Int. 2017. Vol. 57. N 12. P. 2097. doi 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-301
15. *Tamura Y., Buduan P.V., Katsura T.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 9. P. 1807. doi 10.1039/DT9810001807
16. *Shen Y., Chong J., Huang Z., Tian J., Zhang W., Tang X., Ding W., Du X.* // Mater. Res. Express. 2019. Vol. 6. N 9. P. 096551. doi 10.1088/2053-1591/ab2eeb
17. *Wermink W.N., Versteeg G.F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. Vol. 56. N 14. P. 3789. doi 10.1021/acs.iecr.6b04641
18. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. С. 340.
19. *Alymov M.I., Seplyarskii B.S., Rubtsov N.M., Vadchenko S.G., Kocheikov R.A., Abzalov N.I., Kovalyov I.D.* // Pure Appl. Chem. 2020. Vol. 92. N 8. P. 1321. doi 10.1515/pac-2019-1112
20. *Krietsch A., Scheid M., Schmidt M., Krause U.* // J. Loss Prev. Process Ind. 2015. Vol. 36. P. 237. doi 10.1016/j.jlp.2015.03.016
21. *Mohapatra M., Anand S.* // Int. J. Eng. Sci. Technol. 2010. Vol. 2. N 6. P. 127. doi 10.4314/ijest.v2i8.63846
22. *Yan Z., FitzGerald S., Crawford T.M., Mefford O.T.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. Vol. 539. P. 168405. doi 10.1016/j.jmmm.2021.168405
23. *Mohanraj S., Kodhaiyolii S., Rengasamy M., Pugalenthil V.* // Appl. Biochem. Biotechnol. 2014. Vol. 173. N 1. P. 318. doi 10.1007/s12010-014-0843-0
24. *Kazantsev S.O., Kondranova A.M.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 447. P. 012070. doi 10.1088/1757-899X/447/1/012070
25. *Schwaminger S.P., Surya R., Filser S., Wimmer A., Weigl F., Fraga-García P., Berensmeier S.* // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. Article no. 12609. doi 10.1038/s41598-017-12791-9
26. *Trindade V., Borin R., Hanjari B.Z., Yang S., Krupp U., Christ H.-J.* // J. Mater. Res. 2005. Vol. 8. N 4. P. 365. doi 10.1590/S1516-14392005000400002
27. *Huang W., Gatel C., Li Z.-A., Richter G.* // Mater. Des. 2021. Vol. 208. P. 109914. doi 10.1016/j.matdes.2021.109914

28. Gurushankar K., Chinnaiyah K., Kannan K., Gohulkumar M., Periyasamy P. // *Rasayan J. Chem.* 2021. Vol. 14. N 3. P. 1985. doi 10.31788/RJC.2021.1436299
29. Palchoudhury S., An W., Xu Y.L., Qin Y., Zhang Z.T., Chopra N., Holler R.A., Turner C.H., Bao Y.P. // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. N 3. P. 1141. doi 10.1021/nl200136j
30. Macher T., Sherwood J., Xu Y., Lee M., Dennis G., Qin Y., Daly D., Swatloski R.P., Ba Y. // *J. Nanomater.* 2015. Article ID 376579. doi 10.1155/2015/37657
31. Rozhentsev D., Tkachev N. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168. N 6. Article ID 061504. doi 10.1149/1945-7111/ac07c3
32. Роженцев Д.А., Мансуров Р.Р., Ткачев Н.К., Русских О.В., Остроушко А.А. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 919. doi 10.26456/rscasnp/2021.13.919
33. Рябухин А.Г., Тепляков Ю.Н., Пушкарева Т.А. // *Изв. Челяб. НЦ УрО РАН.* 2001. Вып. 1. С. 71.
34. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 227.
35. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С. П., Гузей Л.С., Дриц М.Е., Добаткина Т.В., Лысова Е.В. Никитина Н.И., Падежнова Е.М., Рохлин Л.Л., Чернигова О.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Metallurgia, 1986. С. 41.
36. Тепляков Ю.Н. // *Вестн. ЮУрГУ.* 2009. Вып. 23. С. 36.

Peculiarities of Oxidation of Nanoporous Iron Produced by Ferromanganese Dealloying in Molten Salt

D. A. Rozhentsev^{a,*}, S. V. Pershina^a, S. A. Petrova^b, and N. K. Tkachev^a

^a *Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620066 Russia*

^b *Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia*
e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru

Received February 4, 2023; revised February 17, 2023; accepted February 21, 2023

A wuestite phase metastable at room temperature in the form of a whisker conglomerate was found on the surface of nanoporous iron obtained by electrochemical dealloying (selective anodic dissolution of a less noble metal) of ferromanganese. The features of the further oxidation of iron by TG-DSC and X-ray phase analysis with a temperature sweep were studied. A wide range of coexistence of three forms of iron oxides and relative stability of the magnetite phase up to 900°C were described.

Keywords: oxidation of nanoporous iron, TG-DSC, high-temperature X-ray phase analysis