

ТЕТРАГИДРОКСОДИКАРБОНАТОДИФЕРРАТА (III) АММОНИЯ

И.С. Мартыненко, А.С. Куликов, М.П. Чернов, В.В. Молчанов

Было исследовано термическое разложение аммонийной комплексной соли железа (III) – $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Получен наноструктурированный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с ОКР 70 нм. Определена условная энергия активации деструкции исходной комплексной соли.

Ключевые слова: термическое разложение, оксид железа (III).

ВВЕДЕНИЕ

Оксид железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), применяемый в синтезах магнитных порошков, катализаторов, ферритов и т.д. должен иметь специфические физико-химические свойства. Эти свойства зависят не только от его структуры, но и от морфологии, текстуры и дефектов кристаллической решетки.

Чтобы получить оксид с нужной кристаллической структурой и высокой чистотой (свободный от примесей) необходимо подобрать соответствующие прекурсоры. Проведенные нами ранее исследования по синтезу комплексных карбонатных соединений железа (III) позволили получить устойчивую соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при термическом разложении которой образуется наноструктурированный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ высокой чистоты [1,2].

Целью настоящей работы является изучение процесса термического разложения комплексной аммонийной соли гидрокарбоната железа (III) и выявлением условий проведения процесса на фазовый состав и морфологию получаемого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексная аммонийная соль гидрокарбоната железа (III) была получена путем осаждения из насыщенных растворов сульфата железа (II) и карбоната аммония с последующим окислительным гидролизом осадка (окислительный агент – кислород воздуха) по методике описанной нами в предыдущих работах [1,2].

Процесс термического разложения изучали методом дифференциально-термического анализа на приборе NETZSCH STA 499C в атмосфере воздуха, в интервале температур от 20 °С до 600 °С, со скоростью нагрева 20 °С/мин.

Образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, для изучения влияния параметров термического удара, получали путем введения навесок исходной соли в муфельную печь (СНОЛ – 1,6.2.0.0,8/9 – М1) нагретую до температуры 300, 400, 500 и

600 °С и выдержкой в печи в течении 5 и 30 минут.

ИК-спектры образцов были сняты в матрице бромиде калия на аппарате ИКС-40, с обработкой результатов на компьютере.

Фазовый состав продуктов определяли методом РФА на аппарате HZG-4с, в области углов от 10 до 80 градусов по 2 θ с полной записью и обработкой данных на компьютере.

ОКР рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера:

$$D = \lambda / (\beta \cos \theta), \text{ нм}$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

β – физическое уширение профиля, радиан.

Морфологическую форму частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ контролировали методом растровой сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM – 6460LV (Jeol).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – кристаллическое вещество зелено-желтого цвета имеет постоянный химический состав (Fe_2O_3 – 45,20 %, NH_3 – 9,60 %, CO_2 – 24,84 %, H_2O – 20,36 %).

По данным термогравиметрических исследований исходное вещество разлагается в интервале температур от 87 до 600 °С.

Максимальная скорость потери веса наблюдается при температуре 200 °С. На кривой DTA присутствуют два эндотермических эффекта. Первый эндотермический эффект при 210 °С отвечает потере веса около 33 %, происходит удаление большей части аммиака (до 75%), CO_2 (до 65%) и воды (до 80%). Второй эндотермический эффект при 320 °С отвечает удалению остального количества аммиака, CO_2 , однако не всей воды, что согласуется с данными ИК спектроскопии.

Была определена условная энергия активации процесса термического разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ термографическим методом. Для этого снимались параметры реакции с термограммы и

производилось совместное решение системы уравнений [3]:

$$\ln(m) - 2 \ln(T) = A - (E_A/RT),$$

$$\ln(V) = A - (E_A/RT),$$

где m – изменение массы образца, A – постоянная, V – скорость изменения массы образца.

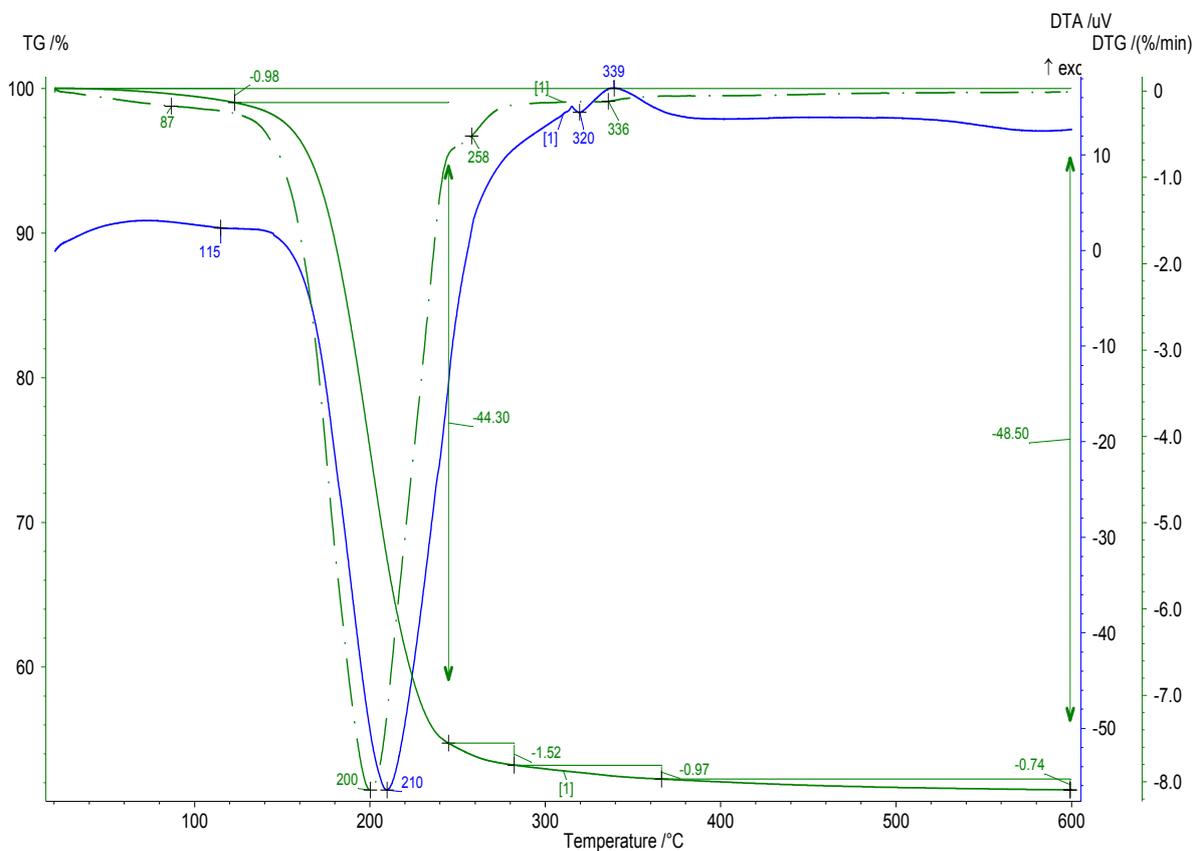


Рисунок 1. Данные термогравиметрического анализа.

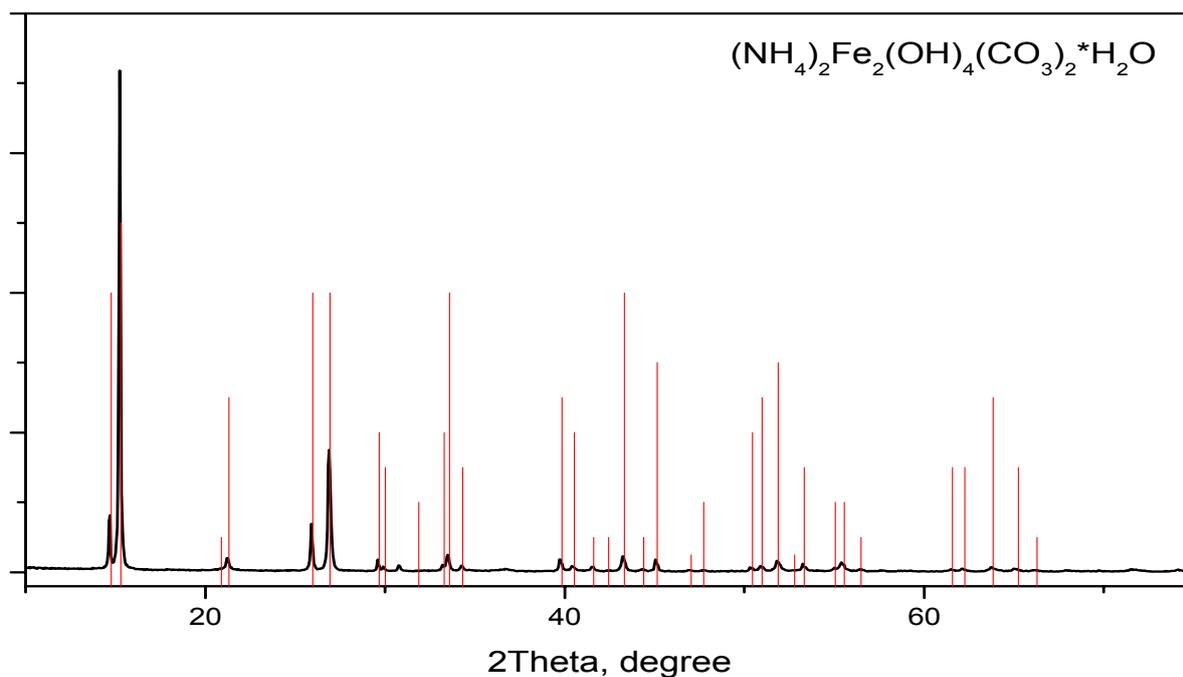


Рисунок 2. Данные рентгенофазового анализа $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, приведена штрихграмма фазы $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАТА ТЕТРАГИДРОКСОДИКАРБОНАТОДИФЕРРАТА(III)
АММОНИЯ

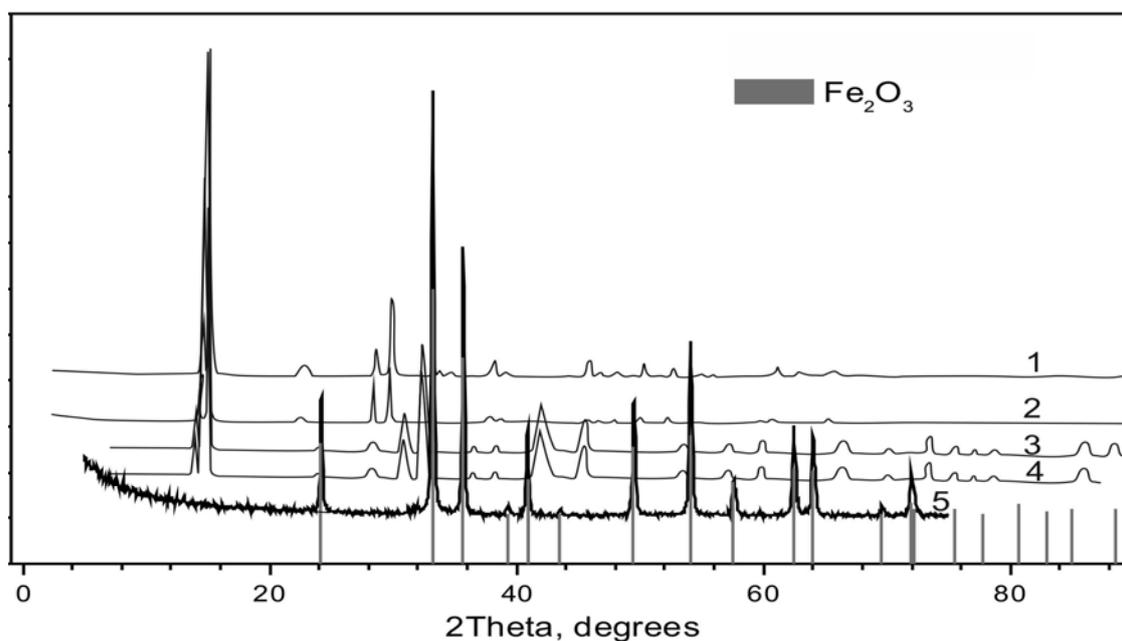


Рисунок 3. Данные рентгенофазового анализа термического разложения исходной комплексной соли. 1 – температура 300 °С, время 5 мин; 2 – температура 400 °С, время 5 мин; 3 – температура 500 °С, время 5 мин; 4 – температура 600 °С, время 5 мин; 5 – температура 600 °С, время 30 мин; штрихграмма приведена для фазы $\alpha-Fe_2O_3$.

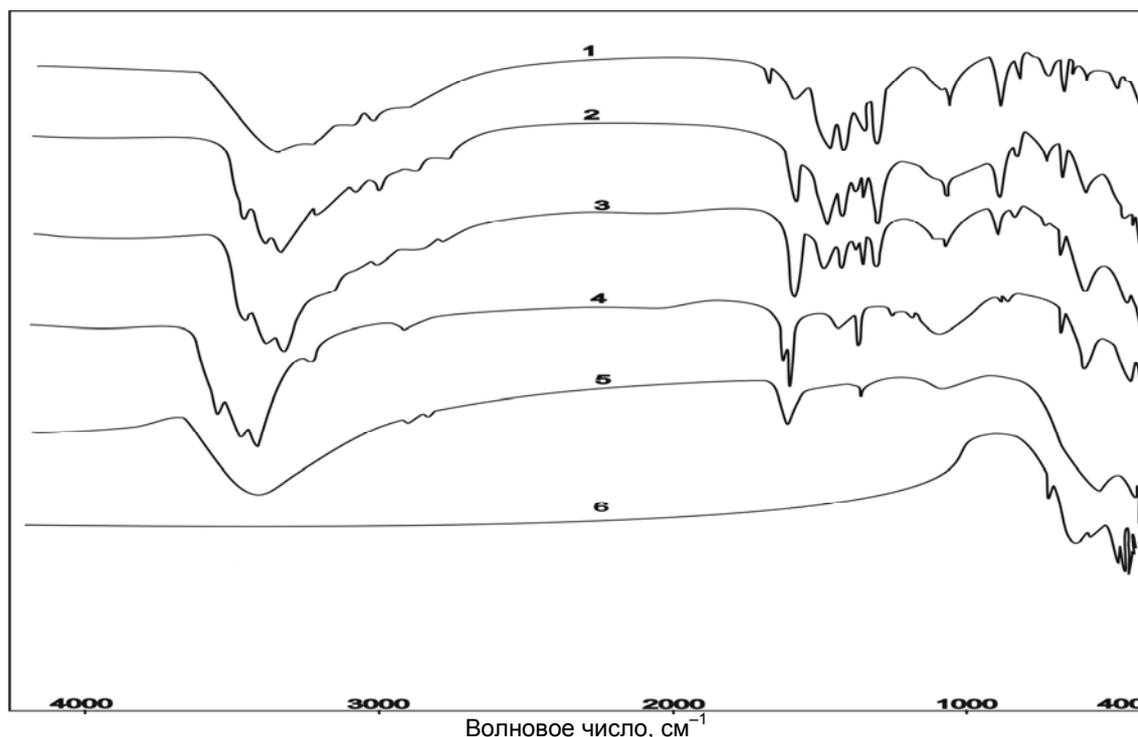


Рисунок 4. Данные ИК спектроскопии. 1 – исходный образец $(NH_4)_2[Fe_2(OH)_4(CO_3)_2] \cdot H_2O$; продукты термического разложения 2 – 300 °С 5 минут, 3 – 400 °С 5 минут, 4 – 500 °С 5 минут, 5 – 600 °С 5 минут и 6 – 600 °С 30 минут.

Величина рассчитанной условной энергии активации составляет:

$$E_A = 56,36 \text{ кДж/моль.}$$

Величина условной энергии активации говорит о том, что процесс протекает в пере-

ходной области, что говорит о некоторых диффузионных затруднениях при выходе газа с более глубоких слоев частиц.

По данным РФА, рисунки 2 и 3, при температурах 300 и 400 °С и времени

выдержки 5 мин, фиксируется только исходная фаза, однако происходит значительное снижение интенсивности полос. При температурах 500 и 600 °С и времени выдержки 5 мин наряду с полосами исходной фазы появляются полосы отвечающие α -Fe₂O₃.

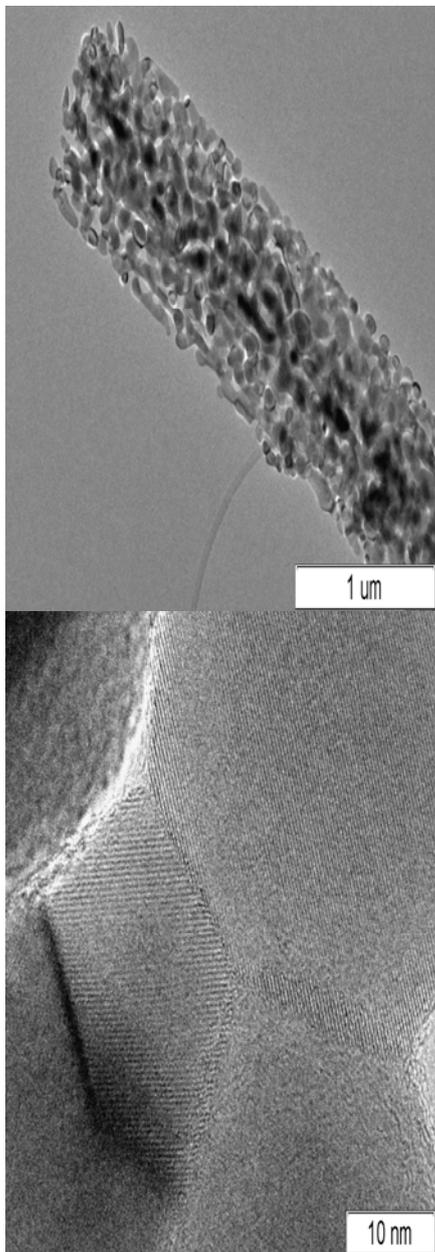


Рисунок 5а,б – Микрофотография α -Fe₂O₃

По данным ИК спектроскопии, рисунок 4, видно, что с увеличением температуры снижается интенсивность полос поглощения отвечающих колебаниям групп: CO₃²⁻ (837, 1070, 1395 и 1490 см⁻¹), OH, NH, H₂O (1632 см⁻¹ и в области от 3200 до 3400 см⁻¹), которые затем исчезают (однако в месте с этим по мере роста температуры происходит

увеличение интенсивности полос поглощения характерных для связи Fe–O (480 и 640 см⁻¹).

Данные химического состава полностью согласуются с данными ИК спектроскопии и РФА (таблица 1).

Таблица 1

Результаты химического анализа

t, °С	Время выдержки, мин	Содержание, масс. %			
		Fe ₂ O ₃	NH ₃	CO ₂	H ₂ O
300	5	59,08	7,39	16,80	16,73
400	5	86,64	5,04	3,32	5,00
500	5	91,34	0,61	2,41	5,64
600	5	94,34	0,19	1,09	4,38
600	30	99,67	–	–	0,33

Изотермическая выдержка при температуре 600 °С в течении 30 минут приводит к получению кристаллического α -Fe₂O₃ без примесей исходной и аморфной фазы (рисунок 3, кривая 5)

На рисунках 5а и 5б приведены микрофотографии полученного в результате термического разложения α -Fe₂O₃.

Частицы представляют собой иглы длиной до 6 мкм и диаметром до 0,8 мкм, сформированные из частиц с ОКР 70 нм.

При более детальном рассмотрении частиц можно заметить, что на их поверхности присутствуют поля дислокаций дефектов кристаллической решетки.

ВЫВОДЫ

Было исследовано термическое разложение (NH₄)₂[Fe₂(OH)₄(CO₃)₂]·H₂O. В результате проведенных исследований получен наноструктурированный α -Fe₂O₃ с частицами в форме игл длиной до 6 мкм и диаметром до 0,8 мкм, сформированные из частиц с ОКР 70 нм.

Определена условная энергия активации термического разложения (NH₄)₂[Fe₂(OH)₄(CO₃)₂]·H₂O, которая составляет 56,36 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов М.П., Молчанов В.В., Мартыненко И.С., Шелковенко Н.О., Чайка М.А., Таупьева А.В. // Ползуновский вестник. – 2009 – №3 – С 92 – 94.
2. Мартыненко И.С., Чернов М.П., Молчанов В.В. // Ползуновский вестник. – 2010 – №3 – С 24 – 27.
3. Горшков, В.С. Термография строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1968. – 238 с.