

УДК 546.72: 54.161: 54.061:54.04:54.03

DOI: 10.15372/KhUR20180512

Влияние мезопористой матрицы на термическое разложение оксалата железа (III)

П. Ю. ТЯПКИН¹, С. А. ПЕТРОВ¹, А. П. ЧЕРНЫШЕВ^{1,2}, К. Б. ГЕРАСИМОВ¹, Н. Ф. УВАРОВ^{1,2,3}¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: p.yu.tyapkin@gmail.com

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск (Россия)³Новосибирский государственный университет, Новосибирск (Россия)

Аннотация

Исследованы процессы термического разложения оксалата железа (III), помещенного в поры структурированного мезопористого кремнезема SBA-15. Синхронный термический анализ образцов проведен в инертной (аргон) и окислительной (смесь 80 % аргона и 20 % кислорода) средах. Состав газообразных продуктов термолитического разложения фиксировали с помощью масс-спектрометра. Исходную соль и твердофазные продукты ее разложения характеризовали методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Известно, что процесс термолитического разложения оксалата железа (III) в условиях инертной атмосферы проходит в две стадии: промежуточное разложение до безводного оксалата железа (II) при температурах 150–180 °С и затем окончательное до Fe₃O₄ и α-Fe при 310–400 °С. Окислительный термолитический разложение происходит одностадийно: из исходной соли образуется оксид железа (III), который при высокой температуре обычно кристаллизуется в фазу гематита. Однако данная стадия является комплексной. Высокая экзотермичность процесса объясняется мгновенным окислением безводного оксалата железа (II), формирующегося в качестве промежуточного соединения. Установлено, что температура начальной стадии разложения как в окислительной, так и в инертной атмосфере понижается со 150 до 80 °С для прекурсора, помещенного в мезопоры кремнеземной матрицы SBA-15. При этом температура окончания стадии в случае окислительного термолитического разложения повышается почти на 100 °С. Положения пиков газовой выделенности и экстремумов на калориметрической кривой для второй стадии разложения в аргоне смещаются на 30–40 °С в сторону меньших температур. Понижение температур начала реакций разложения объясняли повышением реакционной способности высокодисперсных частиц и аморфным состоянием оксалата железа (III). Для описания поведения прекурсора при окислительном термолитическом разложении предложены вероятные реакции, определяющие процесс.

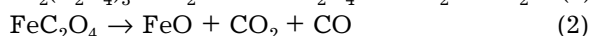
Ключевые слова: термолитический разложение, SBA-15, оксалат железа (III), оксиды железа, синхронный термический анализ, мессбауэровская спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

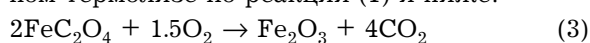
Мезопористые железосодержащие наноконструкты – перспективные материалы для применения в самых широких областях человеческой деятельности: медицина [1, 2], природоохранные мероприятия [3, 4], катализ [4, 5] и др. [6, 7]. Однако при исследовании их свойств редко рассматриваются процессы, ко-

торые протекают при получении наночастиц оксидов железа термолитическим разложением различных прекурсоров в условиях ограниченного обмена веществом между прекурсором и внешней средой. Пористая матрица не только является функциональной частью получаемого композита и ограничивает размер частиц твердофазного продукта разложения помещенного в нее прекурсора, но и локально формирует

среду реакции, отличную от исходно заданной. Этот аспект особенно критичен для прекурсоров, термолит которых сопровождается образованием большого количества газообразных продуктов. Характерный пример подобных прекурсоров – оксалат железа (III). Из 1 моля соли образуется 4 моля углекислого и 2 моля угарного газов при разложении в инертной атмосфере по реакциям



или 6 молей углекислого газа при окислительном термолите по реакции (1) и ниже:



При термолите оксалата железа (III) тетрагидрата $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ независимо от состава среды реакции в качестве первичного твердофазного продукта образуется безводный оксалат железа (II) FeC_2O_4 [8]. Это связывают с переносом электронов от оксалатной группы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ к катионам железа при разрыве цепи C–C. При этом возникает значительное несоответствие объемов элементарных ячеек исходной соли и продукта: молярные объемы ячеек фаз $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9] и $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10] различаются почти на 60 % и более (в случае безводного оксалата железа (II)). Как следствие, даже накапливающиеся структурные напряжения релаксируют через образование новой поверхности, что приводит к уменьшению размеров частиц продукта. Многостадийный термолит нередко может задавать многоуровневую иерархическую структуру продукта [11]. Для рассматриваемой системы сохраняется форма исходных, более крупных частиц, которые состоят теперь из контактирующих мелких частиц новой фазы FeC_2O_4 . Более того, конечный твердофазный продукт термолита также образуется в виде псевдоморфозы [8, 11].

При термолите в закрытой системе реакционная атмосфера формируется за счет собственных газообразных продуктов разложения и способна влиять на процесс термического разложения, что отражается как на механизме термолита, так и на фазовом составе продуктов. Исследования термолита оксалата железа (II) в атмосфере конверсионных газов показали, что в этом случае в состав твердофазного продукта разложения может входить цементит Fe_3C [12].

Цель данной работы – изучение влияния мезоструктурированной кремнеземной матрицы SBA-15 на механизмы термолита оксалата железа (III), помещенного в ее внутренний объем. Исходная соль и продукты ее термического разложения в условиях инертной (Ar) и окислительной (80 % Ar + 20 % O_2) атмосфер проанализированы методами рентгеновской порошковой дифракции и мессбауэровской спектроскопии для случаев термолита соли, как свободной, так и помещенной в поры матрицы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Мезопористый структурированный кремнезем SBA-15 ($S_{\text{уд}} = 533 \text{ м}^2/\text{г}$) с гексагонально упорядоченными (параметр упорядочения 10.4 нм) цилиндрическими порами (максимум распределения по диаметру 7.4 нм) предоставлен Институтом химии и химической технологии СО РАН (Красноярск). Для синтеза прекурсора $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, оксалата железа (III) тетрагидрата, согласно уравнению $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ (4) использовали реактивы квалификации “х. ч.”: гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и щавелевую кислоту дигидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К $\text{Fe}(\text{OH})_3$, помещенному в стеклянный стакан, небольшими порциями приливали теплый раствор кислоты (100 г/л), содержимое постоянно помешивали. Процедуру проводили до полного растворения гидроксида. Затем раствор сушили при комнатной температуре в чашке Петри, поместив стакан в темное место, чтобы избежать фотолиза соединения.

Композит (обозначим данный образец FeSBA) готовили путем пропитки матрицы водным раствором (30 г/л) прекурсора из расчета 1 мл раствора на 150 мг матрицы. Всего проведено три пропитки. После каждой процедуры образец выдерживали в эксикаторе в течение 4 сут.

Термический анализ образцов в окислительной (80 % аргона + 20 % кислорода) и инертной (аргон) атмосферах проводили с помощью специализированного прибора STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Прибор укомплектован масс-спектрометром QMS403 C Aeolos (Netzsch, Германия) для анализа фазового состава газообразных продуктов тер-

молиза. При съемке в среде инертного газа нагрев вели со скоростью 5 °С/мин, в окислительной среде – 3 °С/мин. Суммарный расход газов (Ar или Ar + O₂) составлял 50 мл/мин.

Для проведения рентгенофазового анализа применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuK_α-излучения (λ = 1.5418 Å). Идентификацию фаз проводили путем сравнения с теоретическими дифрактограммами, построенными по данным из базы PDF2.

Информацию о химическом состоянии катионов железа получали методом мессбауэровской ⁵⁷Fe-спектроскопии на источнике γ-квантов ⁵⁷Co(Rh). Спектры снимали при комнатной температуре в геометрии на пропускание, используя спектрометр NP 255/610 (Венгрия) с блоком управления скоростью NZ-640, работающим в режиме постоянных ускорений с реверсом скорости. Изомерные сдвиги δ даны относительно металлического железа α-Fe с погрешностью ±0.005 мм/с. Погрешности определения параметров квадрупольных расщеплений (ΔE_Q), сверхтонких магнитных полей, ширин линий составляют ±0.01 мм/с, относительных площадей спектров ±0.1 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма образца FeSBA не содержит характерных брэгговских рефлексов фазы оксалата железа (III). В диапазоне углов 2θ = 16–24° наблюдается широкое малоинтенсивное гало, принадлежащее матрице.

Анализ мессбауэровских спектров образцов указывает на наличие высокоспиновых катионов Fe³⁺ в октаэдрическом окружении. Спек-

тральные параметры свободного прекурсора (δ = 0.378 мм/с, ΔE_Q = 0.45 мм/с) соответствуют литературным данным [10], а параметры образца FeSBA (δ = 0.396 мм/с, ΔE_Q = 0.61 мм/с) характерны для аморфного оксалата железа (III) [13]. Из анализа мессбауэровских спектров твердых продуктов термолиза оксалата железа (III), помещенного в поры матрицы, следует, что катионы железа Fe³⁺ находятся в двух состояниях. Компонента с параметром квадрупольного расщепления ΔE_Q = 0.67–0.68 мм/с приписана фазе ферригидрита, а компонента с ΔE_Q = 1.14–1.18 мм/с – аморфному оксиду железа [8, 14, 15]. Количественное соотношение между катионами железа, принадлежащими первой и второй компонентам, для продукта окислительного термолиза составляет примерно 7 : 3, а для случая разложения в инертной атмосфере – 4 : 6.

Результаты синхронного термического анализа всех образцов приведены в табл. 1. Зависимости ионных токов и относительной массы образца от температуры показаны на рис. 1 и 2 соответственно. Дегидратация исходного оксалата начинается при 100–110 °С. Выделение воды продолжается вплоть до температуры 210 °С в инертной (Ar) или до 180 °С в окислительной (80 % Ar + 20 % O₂) атмосферах. Разложение в инертной среде протекает в два этапа: при 150–200 °С (реакция (1)) с выделением CO₂ и при 310–400 °С по реакциям (2) и (5) с выделением CO и CO₂.

Рентгенофазовый анализ твердого продукта выявил наличие фаз магнетита Fe₃O₄, маггемита γ-Fe₂O₃ и металлического железа α-Fe (рис. 3).

ТАБЛИЦА 1

Данные синхронного термического анализа оксалата железа (III) тетрагидрата в свободном состоянии и помещенного в поры кремнеземной матрицы SBA-15 (образец FeSBA)

Образец	Атмосфера	Температурный интервал выделения, °С			Потеря массы*, %
		H ₂ O	CO ₂	CO	
Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 4H ₂ O	Ar	100–210	150–200, 310–400	310–400	67.11 (67.91)
	80 % Ar + 20 % O ₂	110–180	150–180	–	63.79 (64.34)
FeSBA	Ar	до 220	80–200, 270–400	270–400	18.7
	80 % Ar + 20 % O ₂	до 220	80–280	–	19.6

* В скобках приведены рассчитанные теоретические значения.

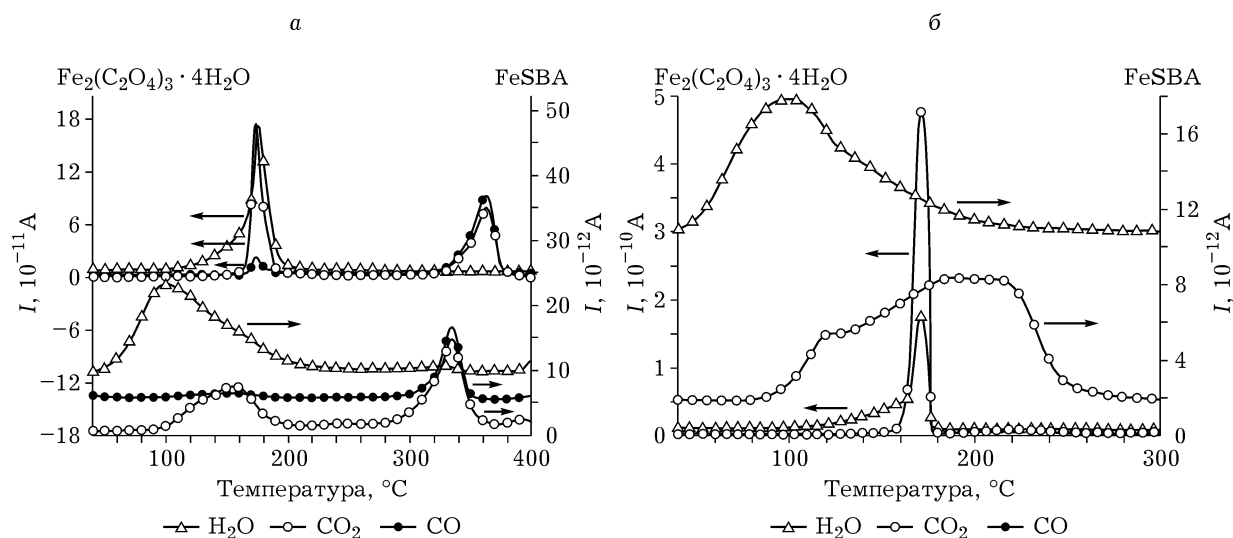


Рис. 1. Масс-спектрометрический фазовый анализ газообразных продуктов, выделяющихся при термоллизе образцов $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и FeSBA в аргоне (а) и смеси 80 % Ar + 20 % O_2 (б).

В окислительной среде термоллиз представляется одностадийным, но сложным процессом, состоящим из реакций (1) и (3). Он протекает в области температур 150–180 °С, в качестве газообразного продукта термоллиза помимо воды выделяется углекислый газ. Дифрактограмма твердого продукта содержит, по крайней мере, два хорошо заметных широких рефлекса около положений $2\theta = 35$ и 63° . Данную картину приписывают ферригидриту $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или гидратированному пло-

хо окристаллизованному Fe_2O_3 [16]. Конечным продуктом разложения оксалатов железа в кислородсодержащей среде обычно является гематит, но при определенных условиях (низкое содержание кислорода, высокая скорость нагрева, большая толщина образца) могут также обнаруживаться фазы магнетита либо маггемита. Тем не менее первично образующиеся при разложении мелкие частицы размером в несколько нанометров формируют фазу ферригидрита, которая при укрупнении частиц и десорбции воды претерпевает превращение в другие оксиды.

В случае прекурсора, помещенного в поры матрицы, картина термоллиза несколько иная. Во-первых, температуры начала стадий разложения и положений пиков газовой выделения уменьшаются на несколько десятков градусов (см. табл. 1). По-видимому, это связано с повышением реакционной способности частиц оксалатов железа при увеличении их дисперсности и, возможно, с понижением температуры активации процесса из-за взаимодействия с матрицей. Мы полагаем, что сдвиг первого этапа разложения также может быть связан с нахождением оксалата железа (III) в виде метастабильной аморфной фазы. Температура окончания этапов разложения для термоллиза в инертной атмосфере остается неизменной. Мы не склонны предполагать существен-

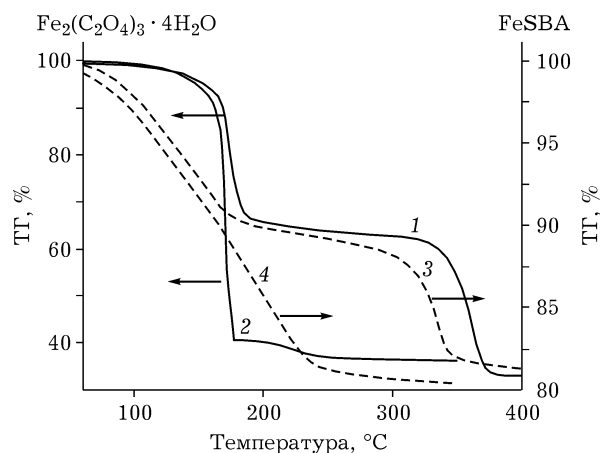


Рис. 2. ТГ-кривые прекурсора $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и образца FeSBA, разложенных в атмосферах аргона (1, 3) и смеси 80 % Ar + 20 % O_2 (2, 4).

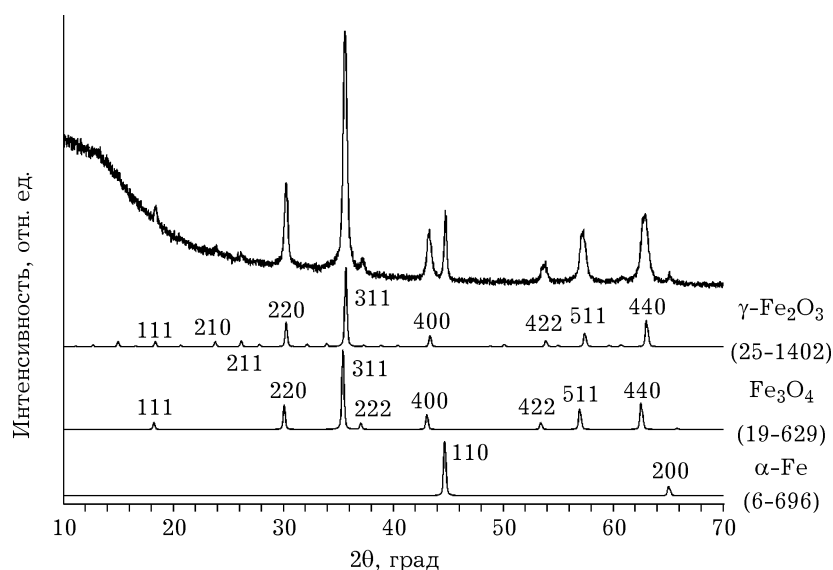
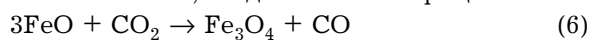


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ продукта термолиза оксалата железа (III) тетрагидрата $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона. Теоретические дифрактограммы построены по данным базы PDF-2.

ного изменения механизма разложения соли в этом случае, однако в твердофазных продуктах не обнаружена фаза металлического железа. Данный факт можно объяснить протеканием реакции при повышенном давлении углекислого газа, создаваемым матрицей:



Термолиз помещенного в поры матрицы SBA-15 оксалата железа (III), проходящий в окислительных условиях, отличается понижением температуры начала реакции, заметным повышением температуры окончания (на 100 °C) и платообразным видом участков кривой газовой выделения (CO_2). Низкая скорость подвода кислорода к реакционной зоне (реакция протекает в порах матрицы, что ограничивает обмен веществом с внешней средой), а также расход энергии, выделяющейся при окислении соли на испарение абсорбированной матрицей воды, позволяют частично разделить этапы формирования (реакция (1)) и разложения (реакция (3)) безводного оксалата железа (II). Наличие двух плато разной высоты можно объяснить в предположении частичной закупорки пор трехвалентной солью. По мере разложения оксалата железа (III) поры освобождаются, а скорость удаления углекислого газа увеличивается. В условиях недостатка кислорода становятся возможными реакции (2) и (5),

но конечным продуктом термолиза остается ферригидрит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние мезоструктурированной кремнеземной матрицы SBA-15 на механизмы термолиза оксалата железа (III), помещенного в ее внутренний объем. Обнаружено, что температуры начала реакций разложения в инертной (Ar) и окислительной (80 % Ar + 20 % O_2) атмосферах понижаются на несколько десятков градусов, по-видимому, в связи с повышением реакционной способности высокодисперсных частиц соли и взаимодействием с матрицей.

При термолизе в мезопорах в инертной атмосфере возможно взаимодействие вюстит-та Fe_{1-x}O и углекислого газа, образовавшихся на стадии разложения безводного оксалата железа (II), с которым связано отсутствие металлического железа в твердофазном продукте термолиза. В окислительной среде вследствие затруднения процессов удаления CO_2 , выделяющегося при термолизе ферриоксалата железа, и поступления кислорода верхняя граница температурного диапазона реакции возрастает на 100 °C. При этом не исключены реакции, характерные для термолиза

в инертных условиях. В обоих случаях в составе твердофазного продукта термолитического разложения обнаруживаются фазы ферригидрита и аморфного оксида железа.

Установлено, что параметры мессбауэровских спектров (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление) образцов аморфной фазы оксалата железа (III) схожи с таковыми для спектров образцов, полученных импрегнированием мезопористого кремнезема, водным раствором оксалата железа (III), а это указывает на стабилизацию аморфного состояния гидрата оксалата в порах матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Soltys M., Kovacik P., Lhotka M., Ulbrich P., Zadrazil A., Stepanek F. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. Vol. 229. P. 14–21.
- Wang P. F., Jin H. X., Chen M., Jin D. F., Hong B., Ge H. L., Gong J., Peng X. L., Yang H., Liu Z. Y., Wang X. Q. // *J. Nanomaterials*. Vol. 2012. Article ID: 269861. 7 p.
- Huang H., Ji Y., Qiao Z., Zhao Ch., He J., Zhang H. // *J. Automated Methods and Management in Chemistry*. 2010. Article ID: 323509. 7 p.
- Li Y., Guan Y., van Santen R. A., Kooyman P. J., Dugulan I., Li C., Hensen E. J. M. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113, No. 52. P. 21831–21839.
- Mazilu I., Ciotonea C., Chiriac A., Dragoi B., Catrinescu C., Ungureanu A., Petit S., Royer S., Dumitriu E. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. Vol. 241. P. 326–337.
- Харламова М. В., Саполетова Н. А., Елисеев А. А., Лукашин А. В. // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34, Вып. 7. С. 36–43.
- Yoon T. J., Yu K. N., Kim E., Kim J. S., Kim B. G., Yun S.-H., Sohn B.-H., Cho M.-H., Lee J.-K., Park S. B. // *Small*. 2006. Vol. 2, No. 2. 209–215.
- Hermankova P., Hermanek M., Zboril R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 1110–1118.
- Echigo T., Kimata M. // *Phys. Chem. Miner.* 2008. Vol. 35. P. 467–475.
- Ahouari H., Rousse G., Rodriguez-Carvajal J., Sougrati M.-T., Saubanere M., Courty M., Reham N., Taarscon J.-M. // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27(5). P. 1631–1639.
- Черепанова С. В., Анчарова У. В., Булавченко О. А., Венедиктова О. С., Герасимов Е. Ю., Леонтьева Н. Н., Матвиенко А. А., Масленников Д. В., Пахарукова В. П., Сидельников А. А., Цыбуля С. В., Чижик С. А., Яценко Д. А. *Наноструктурированные оксиды*. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2016. 206 С.
- Hermanek M., Zboril R., Mashlan M., Machala L., Schneeweiss O. // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16, Is. 13. P. 1273–1280.
- Тяпкин П. Ю., Петров С. А., Чернышев А. П., Анчаров А. И., Шелудякова Л. А., Уваров Н. Ф. // *ЖСХ*. 2016. Т. 57, № 6. С. 1195–1201.
- Zboril R. // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 969–982.
- Тяпкин П. Ю., Петров С. А., Чернышев А. П., Ларищев Ю. В., Кирик С. Д., Грибов П. А., Уваров Н. Ф. // *Mater. Today: Proc.* 2017. Vol. 4(11). P. 11392–11395.
- Chappell H. F., Thom W., Bowron D. T., Faria N., Hasnip Ph. J., Powell J. J. // *Phys. Rev. Materials*. 2017. Vol. 1(3). Article ID: 036002. 8 p.