

УДК 544.77 + 549.057

ЛАВРИНЕНКО О. М., д.х.н., с.н.с., пров.н.с.¹; ВЕМБЕР В. В., к.б.н., с.н.с., доцент²

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

² Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ Fe(II)-Fe(III) ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ КОРОЗІЙНОГО ПОХОДЖЕННЯ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПЛАТИНИ ТА ПАЛАДІЮ

Проведено комплексне дослідження процесу фазових перетворень Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів гідроксикарбонатного складу корозійного походження в присутності акваформ платини і паладію. Встановлено формування нанорозмірних частинок магнетиту на поверхні сталі та оксигідроксидів феруму, реліктів Fe(II)-Fe(III) ШПГ і частинок відновлених благородних металів – у плівці її приповерхневого шару. Визначено, що фазоутворення в системі супроводжується активуванням електродних процесів на поверхні сталі, які призводять до накопичення катіонів Fe²⁺ і аніонів гідроксиду в дисперсійному середовищі. Методом термогравиметрії висвітлено типовий перебіг екзогенного окиснення ферумовмісних сполук. Показано, що входження катіонів платини і паладію в структуру магнетиту суттєво впливає на значення його електрокінетичного потенціалу. Методом магнітометрії доведено, що частинки допованого платиноїдами магнетиту мають нанометрові розміри та належать до суперпарамагнетиків, що відкриває перспективи їх практичного використання в біомедицині.

Ключові слова: *гідроксикарбонатний Green Rust, корозія сталі, платина, паладій, нанорозмірні частинки магнетиту, суперпарамагнетики.*

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2020.208057

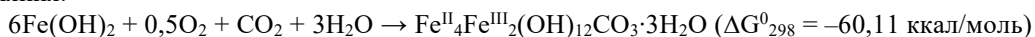
© Лавриненко О. М., Вембер В. В., 2020.

Постановка проблеми. Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) або Green Rust належать до оксигідроксидів феруму, аніонний склад яких може варіювати в широких межах. Залежно від геометричної форми аніону, який координує шари гідроксидів феруму, структури Green Rust відносять до першого (сферичні та планарні аніони) або другого (тривимірні аніони) типу [1]. За умов навколишнього середовища найбільш розповсюдженими представниками Fe(II)-Fe(III) ШПГ є структури Green Rust I гідроксикарбонатного складу. Зазвичай, в природних умовах їх утворення проходить на межі окисно-відновної зони, в ґрунтах, підземних водах, на заболочених ділянках місцевості тощо [2]. Водночас, Fe(II)-Fe(III)-(CO₃)²⁻ ШПГ або GR(CO₃)²⁻, визначено первинною метастійною фазою, яка ідентифікуються сучасними методами дослідження на поверхні заліза і сталей під час перебігу корозійного процесу [3]. Наявність в структурі Green Rust катіонів Fe²⁺ наділяє сполуку сильними відновними властивостями, що дає підстави розглядати Fe(II)-Fe(III) ШПГ як сильні природні відновники, які відіграють важливу роль в проходженні біогеохімічних циклів феруму та більшості хімічних елементів, іонів і сполук (важких, благородних і радіоактивних металів, арсену, мангану, селену, кисневих сполук нітрогену та інших) [4]. В літературі значну увагу приділено також процесам біомінералізації з осадженням частинок Green Rust [5] і продуктів його фазових перетворень, зокрема, магнетиту [6].

Входження до складу GR(CO₃)²⁻ лише іонів Fe²⁺, Fe³⁺, OH⁻ та (CO₃)²⁻ або (HCO₃)⁻, наділяє означену сполуку потенційними перевагами, порівняно із іншими неорганічними відновниками (гідроксил амінами та іншими), які використовують при лабораторному синтезі біосумісних частинок оксидів феруму. У водних розчинах Fe(II)-Fe(III) ШПГ здатні вступати в реакцію з іншими розчинними компонентами та складовими повітря. В загальному випадку, хімічна природа катіонної складової розчину впливає на механізм її взаємодії з Fe(II)-Fe(III) ШПГ і тип кінцевих продуктів фазоутворення. В той час, як в присутності катіонів важких металів (цинку, нікелю, купрум або кобальту) проходить формування частинок феришпінелей або допованих важкими металами оксидів феруму, наявність у розчинах акваформ благородних металів (срібла, золота, платини або паладію) робить більш вірогідним утворення оболонкових нанорозмірних композитів,

ядро яких складено частинками феримагнетика (магнетиту або магеміту), а оболонка – відновленим на поверхні ядра благородним металом [7]. Отримані в такий спосіб оболонкові наноккомпозити на основі магнетиту і срібла вже використовуються при проведенні медико-біологічних досліджень [8] та, вірогідно, в подальшому будуть слугувати основою новітніх лінійок лікарських препаратів. Тому вивчення процесу фазових перетворень гідроксикарбонатного Green Rust корозійного походження в присутності акваформ платини і паладію може стати актуальним як для розробки альтернативного методу отримання біосумісних наноккомпозитів типу феромагнетик & благородний метал, так і при розгляді можливих геобіохімічних процесів, які призводять до формування вторинних (гіпергенних) родовищ металів платинової групи.

Аналіз попередніх досліджень. Дослідження колоїдно-хімічного механізму формування зародкових структур на поверхні заліза під час перебігу корозійного процесу вказує на те, що сприйнятливі умови для зародження фази Green Rust виникають за наявності в зоні реакції аквагідроксоформ феруму(II), кисню, кисневмісних сполук карбону або інших аніонів дисперсійного середовища, з яким контактує поверхня вуглецевого сплаву. Саме за таких умов на поверхні розділу *метал – розчин* проходить зародження міцелярних форм Fe(II), які взаємодіють між собою і в процесі поліконденсації перетворюються на гідроксид Fe(OH)₂ [9]. Подальше надходження в зону реакції продуктів корозійного процесу: катіонів Fe²⁺, аніонів OH⁻, кисню і продуктів гідролізу діоксиду карбону (HCO₃⁻ або CO₃²⁻) призводить до формування фази Green Rust. Утворення GR(CO₃²⁻) шляхом взаємодії міцел Fe(OH)₂ із катіонами Fe²⁺ за окисних умов в атмосфері діоксиду карбону, було досліджено в роботі [10]. Схематично, процес утворення GR(CO₃)²⁻ описує рівняння:



Кінетичні дослідження довели, що при вільному надходженні повітря в зону реакції формування суцільного шару Green Rust на поверхні сталі триває 1-3 год [11]. Подальший розвиток цієї фази, про що йшлося вище, обумовлений хімічним складом дисперсійного середовища, з яким вона контактує, і може закінчуватися утворенням оксигідроксидів і оксидів феруму, феришпінелей нестехіометричного складу або оболонкових наноккомпозитів.

В цьому ключі загальною науковою проблемою є необхідність розробки нових або альтернативних загальновідомим методів синтезу біосумісних речовин і композитів з унікальними комплексами фізико-хімічних властивостей (оптичних, магнітних, каталітичних, електричних, бактерицидних).

На теперішній час суспензії Green Rust вже використовують в якості нанореакторів для відновлення в одну стадію частинок благородних металів (золота і срібла) [12], отримання магнетиту, допованого благородними металами (сріблом) [13] та синтезу оболонкових наноккомпозитів (магнетит / платина) [14]. Перевагами використання структур Fe(II)-Fe(III) ШПГ в якості відновника є відсутність необхідності введення в систему сторонніх компонентів, таких як аніони солей феруму, органічних, в тому числі поверхнево-активних, речовин, а також простота реалізації самої процедури синтезу, що проводиться без використання дорогого обладнання.

В той час, як процеси формування оболонкових наноккомпозитів Fe₃O₄&Ag⁰ та Fe₃O₄&Au⁰ в суспензіях Green Rust, їх фізико-хімічні властивості, досвід та перспективи практичного використання в медико-біологічних дослідженнях, висвітлені в літературі досить детально [15-18], відсутність комплексних даних щодо структури та властивостей оболонкових композитів на основі частинок магнетиту корозійного походження і кластерів платини та паладію, або магнетиту, допованого металами платинової групи, до сьогодні залишаються невирішеною частиною даної наукової проблеми.

Тому, **метою** даного дослідження стало визначення складу та фізико-хімічних властивостей продуктів фазових перетворень гідроксикарбонатного Green Rust корозійного походження при його контакті з акваформами платини та паладію за умов вільного надходження повітря в зону реакції.

Методика роботи. Для отримання первинної фази гідроксикарбонатного Green Rust було використано дисковий пристрій, робочу частину якого виготовлено із сталі 3. Під час проведення процедури синтезу сталевий диск змінно контактував з водним розчином та повітрям. Перед початком кожного експерименту диск обробляли механічним та хімічним шляхом, що забезпечувало видалення окисного шару та активування поверхні вуглецевого сплаву. Нарощування шару GR(CO₃)²⁻ проводили за умов контакту поверхні сталі з дистильованою водою впродовж години, після чого дисперсійне середовище змінювали на водні розчини благородних металів. Для отримання платиновмісних розчинів було використано шести водний хлор платинат натрію Na₂[PtCl₆] · 6H₂O в діапазоні концентрацій (Pt⁴⁺) від 0,5 до 10 мг/дм³, а для отримання паладійовмісних розчинів вибрано, відповідно, H₂[PdCl₄] і PdCl₂ з концентраціями (Pd²⁺) від 0,1 до 10 мг/дм³.

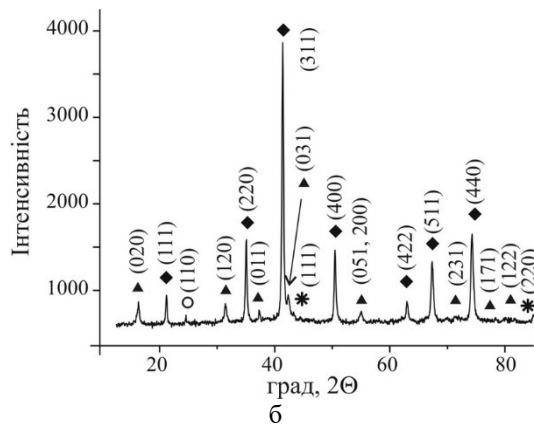
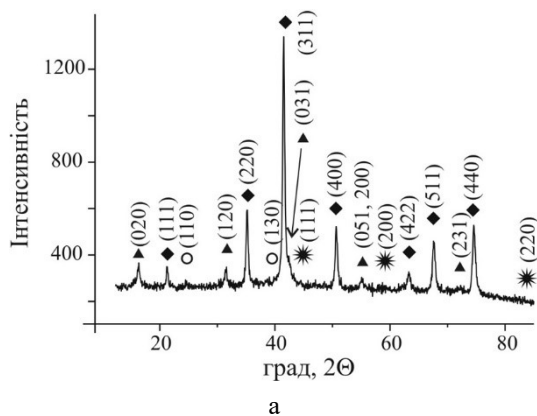
Синтез проводили до переходу системи у стаціонарний стан (70 год). Методами дослідження вибрано рентгенофазовий аналіз (РФА), рентгенфлуоресцентну спектроскопію (РФС), термогравіметрію (ТГ-ДТА), фотоколориметрію, електрокінетичні дослідження, скануючу електронну мікроскопію (СЕМ), магнітно-силову (МСМ) та атомно-силову (АСМ) мікроскопію, магнітометрію.

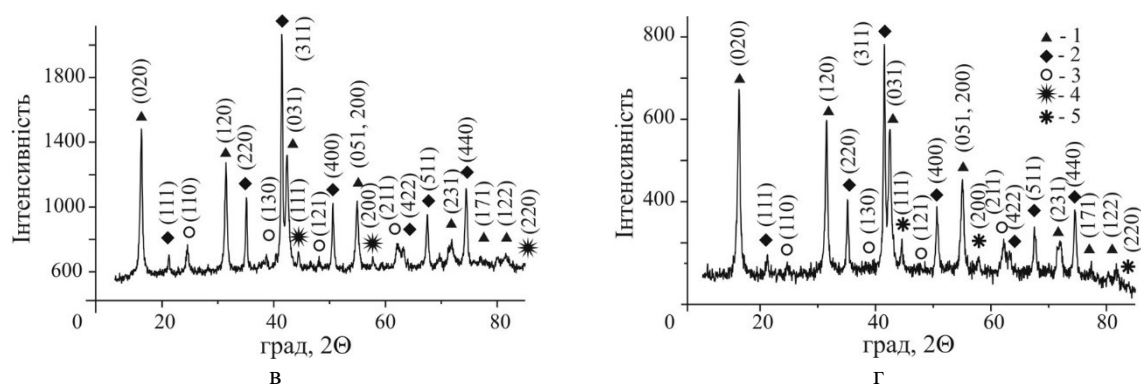
Виклад основного матеріалу.

Рентгенофазовий аналіз. Згідно даних рентгенофазового аналізу, до складу осадів, утворених на поверхні сталі при її контакті з розчинами благородних металів, входять фази магнетиту (JCPDS файл № 19-0629), оксигідроксидів феруму – лепідокрокіту γ -FeOОН (JCPDS файл № 08-0098) і гетиту α -FeOОН (JCPDS файл № 17-536) та відповідні благородні метали: платина Pt (JCPDS файл № 04-0802) або паладій Pd (JCPDS файл № 01-1312). На інтенсивність рефлексів означених фаз суттєво впливає надходження окисника в зону реакції, тому, при розгляді системи, яка досліджується, ми виділяємо фази поверхневого шару (ПШ), який, безпосередньо розвинутий на поверхні сталі (обмежене окиснення, відновні умови), та плівку приповерхневого шару (ППШ), що контактує з ПШ та повітрям (вільне окиснення, окисні умови). Таким чином, для платиновмісної системи при переході від поверхневого шару до плівки приповерхневого шару інтенсивність рефлексів магнетиту, що відповідають 100-відсотковій площині (311), збільшується від 1100 умовних одиниць (у.о.) до 1800 у.о., а інтенсивність піків лепідокрокіту, розглянутого для 100% площини (020), збільшується від 110 у.о. до 900 у.о. Для паладійвмісної системи при переході від ПШ до ППШ інтенсивність рефлексів магнетиту, навпаки, зменшується від 3100 у.о. до 550 у.о., а інтенсивність піків лепідокрокіту, відповідно, збільшується від 300 у.о. до 450 у.о. Фаза гетиту, яка утворюється внаслідок перебудови кристалічної решітки лепідокрокіту за окисних умов, в ПШ знаходиться на рівні фону, а в ППШ дещо зростає і ясніше виражена в осаді платиновмісної системи. Інтенсивність рефлексів обох благородних металів незначна, що пов'язано із обмеженням чутливості методу РФА (понад 5 % від маси зразка). В цілому, відносна інтенсивність фаз благородних металів вища в осадах ППШ.

Згідно проведеним за даними РФА розрахункам, середній розмір кристалітів (первинних частинок) магнетиту поверхневого шару в платиновмісній системі становить 21 нм, а в паладійвмісній – 18 нм. В плівці приповерхневого шару середній розмір частинок магнетиту платиновмісної системи складає 22 нм, а для паладійвмісної системи він збільшується до 32 нм.

Рентгенфлуоресцентна спектроскопія. Дослідження розподілу металів (мас.%) у складі дисперсного осаду, утвореного під час перебігу корозійного процесу в присутності акваформ платиноїдів, вказує на те, що вміст платини на поверхні частинок магнетиту зростає при підвищенні вихідної концентрації від 0,14 до 1,1 мас.%, а вміст паладію збільшується, відповідно, від 0,05 до 0,85 мас.%.





1 – лепідокрокит γ -FeOOH; 2 – магнетит Fe_3O_4 ; 3 – гематит α -FeOOH; 4 – платина Pt^0 ; 5 – паладій Pd^0

Рис. 1 – Дифрактограми дисперсних фаз, утворених на поверхні сталі і в плівці її приповерхневого шару: а – платиновмісна система (ППШ); б – паладійвмісна система (ППШ); в - платиновмісна система (ППШ); г – паладійвмісна система (ППШ)

Термогравіметричні дослідження. На рис. 2 наведено дані термогравіметричного дослідження зразків осадів поверхневого шару, утвореного при контакті фази $GR(CO_3)^{2-}$ з водними розчинами платини (рис. 3а) і паладію (рис. 2б). На обох кривих ДТА простежуються екзоєфекти при температурі ~ 280 °С, які співвідносяться із дегідроксиляцією кристалічної решітки лепідокрокиту та його перетворенням на магеміт (γ - Fe_2O_3). За температури ~ 310 °С закінчується перетворення на магеміт і наявного в осаді магнетиту. В діапазоні температур 570-610 °С і 810-820 °С спостерігаються два інші екзоєфекти, які обумовлені перебудовою кубічної кристалічної решітки магеміту в більш стійку тригональну решітку гематиту (α - Fe_2O_3). Екзоєфект при 690 °С на кривій ДТА паладійвмісного зразка може бути співвіднесений з руйнацією оксидної плівки (PdO), яка з'являється на поверхні металічного паладію при нагріванні зразка за температури близько 400 °С. Перелічені екзоєфекти накладаються на загальний фон екзотермічного окиснення ферумовмісних сполук. На кривих ДТГ наявні два прояву втрати маси, які вказують на видалення адсорбційно зв'язаної води при температурах 90-110 °С та структурної води при перетворенні оксигідроксидів феруму на магеміт при 280 °С. Загальна втрата маси становить: для платиновмісної системи 3,7 %, для паладійвмісної – 7 %.

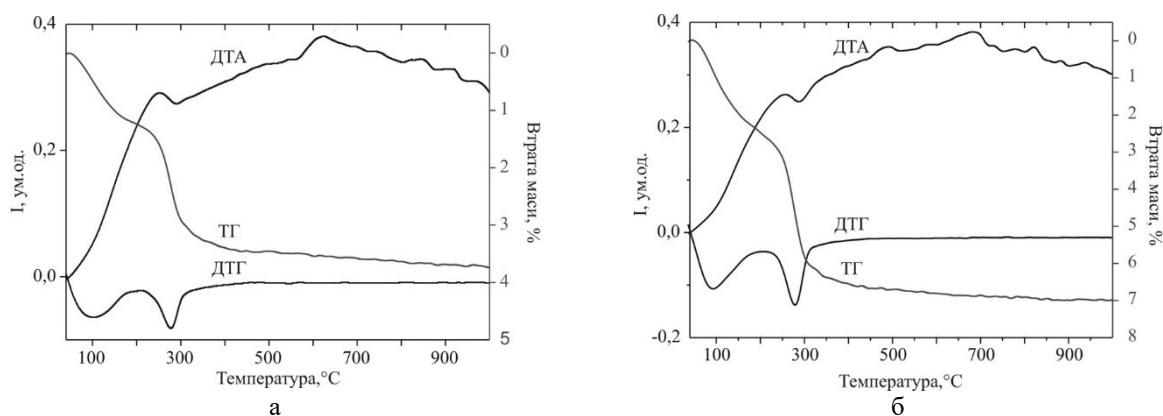
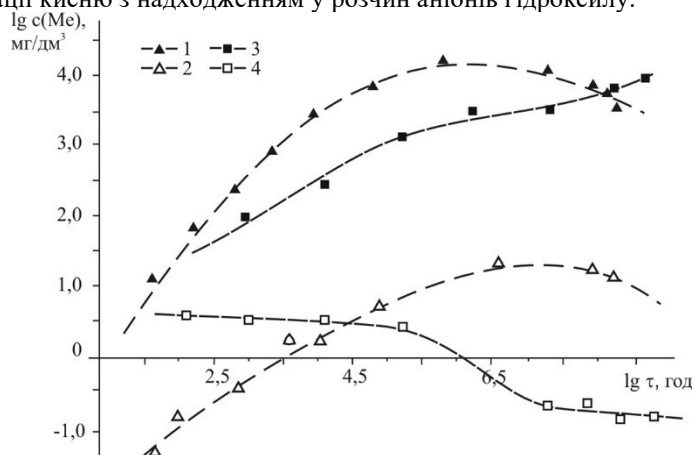


Рис. 2 – Криві ТГ-ДТА осадів, отриманих на поверхні сталі при її контакті з розчинами: а – платини; б – паладію.

Хімічний аналіз дисперсійного середовища. Процес фазоутворення на поверхні сталі та в плівці її приповерхневого шару не забезпечує повноти зв'язування іонізованого корозійним шляхом феруму у мінеральні фази, внаслідок чого відбувається накопичення катіонів Fe^{2+} у дисперсійному середовищі. Інтенсивному перебігу такого процесу сприяє також значення рН вихідних розчинів, яке для обох систем

становить $\sim 2,5$. На рис. 3 представлені кінетичні залежності сумарного феруму та феруму (III), отримані для платино- та паладійвмісної систем. Згідно ходу кінетичних залежностей, в кінцевих розчинах платиновмісної системи концентрація $Fe_{\text{сум}}$ становить 40 мг/дм^3 , з них концентрація (Fe^{3+}) не перебільшує 1 мг/дм^3 ; у кінцевому розчині паладійвмісної системи вміст $Fe_{\text{сум}}$ збільшується до 55 мг/дм^3 , з якого на долю (Fe^{3+}) припадає $3,4 \text{ мг/дм}^3$. Перегини на кінетичних кривих, що свідчать про зниження вмісту акваформ феруму, співвідносяться з осадженням аморфної фази гідроксиду феруму (III). Для благородних металів простежується зворотна кореляційна залежність. Зокрема, при контакті платиновмісного розчину з розвинутою на поверхні сталі фазою $GR(CO_3^{2-})$ концентрація Pt^{4+} зменшується впродовж 15 хв від 10 до 2 мг/дм^3 , а далі, протягом 70 год досягає $0,08 \text{ мг/дм}^3$. Концентрація Pd^{2+} , натомість, залишається сталою протягом доби, і дуже повільно знижується, досягаючи кінцевої концентрації $0,06 \text{ мг/дм}^3$ тільки за 70 год. Для обох систем характерне поступове підвищення значень рН до $5,1-5,3$, що пояснюється перебігом катодної напівреакції деполіаризації кисню з надходженням у розчин аніонів гідроксиду.



1 – платиновмісна система, $c(Fe_{\text{сум}})$; 2 – платиновмісна система, $c(Fe^{3+})$;
3 – паладійвмісна система, $c(Fe^{3+})$; 4 – паладійвмісна система, $c(Fe_{\text{сум}})$

Рис. 3 – Кінетичні залежності накопичення акваформ феруму в дисперсійному середовищі

Електрокінетичні дослідження. Про вплив благородних металів, які увійшли у кристалічну решітку магнетиту або відновилися у формі кластерів на його поверхні, свідчить дослідження електрокінетичних властивостей частинок, зокрема, результати вимірювання ζ -потенціалу. Для порівняння проводили визначення заряду частинок магеміту і магнетиту, утворених на поверхні сталі при її контакті з водою, та для частинок магнетиту, формування яких проходило при контакті поверхні сталі з розчинами платини і паладію. Так, в слабо лужному середовищі (рН=7,3) частинки магеміту мають заряд наближений до нульового (точка нульового заряду), а заряд частинок магнетиту, виміряний за аналогічних умов, становить $+7,2 \text{ мВ}$. Водночас, частинки магнетиту, формування яких відбувалось у присутності металів платинової групи, набувають негативного заряду, який дорівнює: для платиновмісної системи ($-13,2 \text{ мВ}$), а для паладійвмісної ($-19,7 \text{ мВ}$). У кислому середовищі (рН $\sim 3,5$) заряд частинок стає позитивним. Для магеміту він складає $(+26,7 \text{ мВ})$, а для магнетиту, відповідно, $(+10,3 \text{ мВ})$. Електрокінетичний потенціал частинок нанокompatитів варіює від $(+9,4)$ до $(+13,1) \text{ мВ}$ (паладійвмісна система). У лужному середовищі (рН $\sim 9,2$) частинки набувають негативного заряду. Значення ζ -потенціалу магнетиту становить (-9 мВ) , а магеміту $(-20,5 \text{ мВ})$. Для частинок магнетиту, утворених в присутності благородних металів, значення цього показника дорівнює: для платиновмісної системи ($-22,6 \text{ мВ}$), а для паладійвмісної $-23,8 \text{ мВ}$. Отже, відновлення кластерів платини і паладію на поверхні частинок магнетиту, або входження катіонів платиноїдів в його кристалічну решітку, призводить до зміни значення електрокінетичного потенціалу і може слугувати важливим критерієм при оцінюванні стану поверхні частинок оболонкових нанокompatитів або хімічного складу допованих благородними металами оксидів феруму.

Сканувальна електронна мікроскопія. На рис. 4 наведені СЕМ зображення структур з поверхні сталі і плівки її приповерхневого шару, утворених при контакті Green Rust корозійного походження з розчинами

платини (рис. 4 а, б) і паладію (рис. 4 в, г). Як свідчать отримані дані, морфологія структур ПШ і ППШ відмінна для обох систем, в той час, як морфологія фаз поверхневого шару та плівки приповерхневого шару практично не залежить від складу розчину, з яким контактує шар Green Rust. Отже, в поверхневому шарі переважають частинки і агрегати магнетиту сферичної форми, доповані відповідними благородними металами або, що менш вірогідно зважаючи на фонову інтенсивність піків платиноїдів (рис 1 а, б), оболонкові композити типу core&shell. В плівці приповерхневого шару домінують реліктові структури Fe(II)-Fe(III) ШПГ, окиснення яких на повітрі призводить до формування фаз оксигідроксида феруму (лепідокрокіту і гетиту). Водночас, наявність благородних металів у складі ППШ (рис. 1 в, г) вказує на те, що, на відміну від структур ПШ, в ньому є очікуваним відновлення індивідуальних частинок Pt⁰ і Pd⁰.

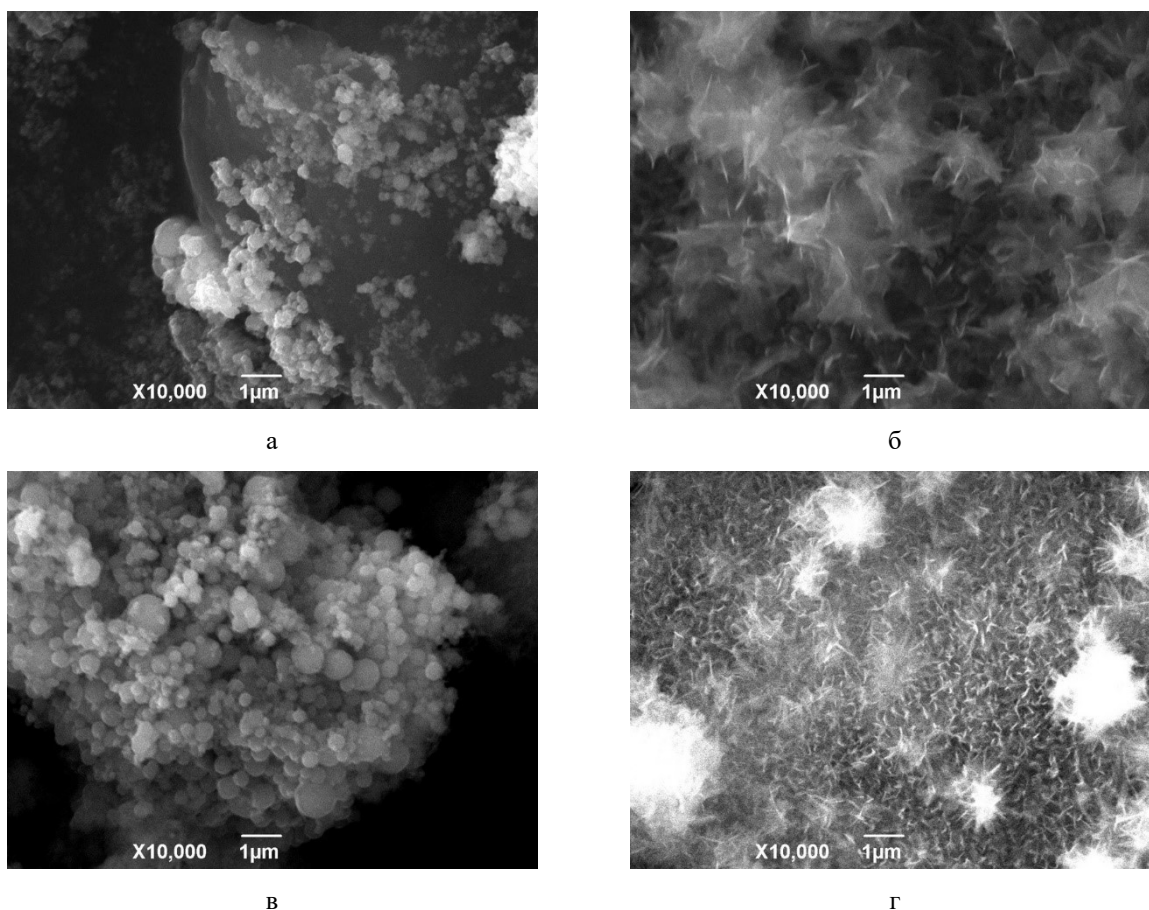


Рис. 4 – СЕМ зображення структур, утворених при контакті сталі з розчинами платини: а – фази поверхневого шару; б – фази плівки приповерхневого шару; і паладію: в - фази ПШ; г – фази ППШ.

Атомно-силової і магнітно-силової мікроскопія.

Результати атомно-силової мікроскопії підтверджують дані СЕМ щодо сферичної форми частинок магнетиту, утворених на поверхні сталі при контакті попередньо сформованого на ній шару гідроксикарбонатного Green Rust, з розчинами платини (рис. 5 а) і паладію (рис. 5 б). Дані магнітно-силової мікроскопії вказують на те, що магнітний відгук фаз поверхневого шару асоціюється із частинками і агрегатами магнетиту, допованого катіонами платини (рис. 6 а) і паладію (рис. 6 б).

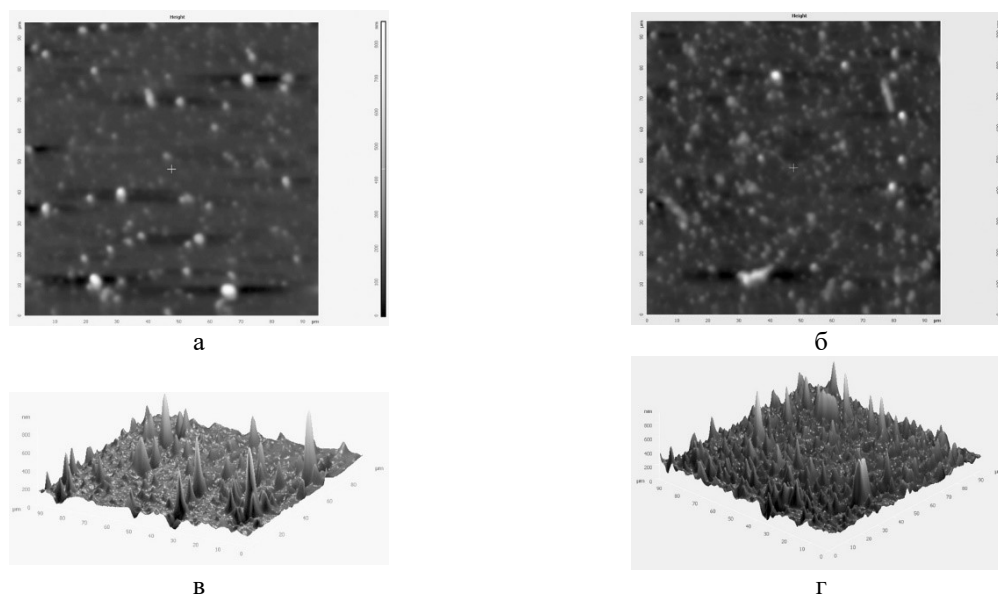


Рис. 5 – Зображення ACSM частинок, отриманих при перетворенні фази Green Rust корозійного походження в присутності акваформ: платини – 2D-зображення (а), 3D-зображення (в); паладію – 2D-зображення (б), 3D-зображення (г).

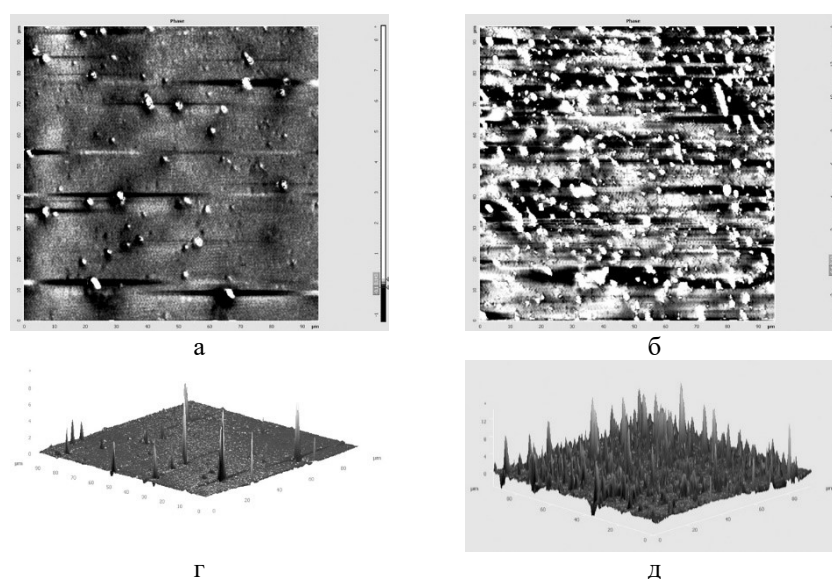


Рис. 6 – Зображення MCM частинок, отриманих при перетворенні фази Green Rust корозійного походження в присутності акваформ: платини – 2D-зображення (а), 3D-зображення (в); паладію – 2D-зображення (б), 3D-зображення (г).

Магнітометрія. Для використання частинок магнетиту, отриманих при перетворенні фази Green Rust в присутності акваформ платину і паладію, в медико-біологічних дослідженнях є важливим визначити їх головні магнітні характеристики. На рис. 7 представлені типові петлі гістерезису частинок поверхневого шару, утворених в присутності платини (рис. 7 а) і паладію (рис. 7 б). Для всіх зразків, отриманих у широкому діапазоні вихідних концентрацій благородних металів характерна відсутність залишкової намагніченості і

коерцитивності. Хід кривої намагніченості вказує на те, що частинки магнетиту мають нанометрові розміри, належать до суперпарамагнетиків і, в цілому, характеризуються як магнітом'який матеріал. Намагніченість насичення за температури 300 К платиновмісних зразків, в середньому, становить $61 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, а паладійвмісних – змінюється від 60 до $53 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при збільшенні вихідної концентрації (Pd^{2+}) від 2 до $5 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Отже, можна припустити, що входження в структур магнетиту катіонів благородних металів знижує значення намагніченості насичення. Слід зазначити, що аналогічну закономірність було отримано нами для частинок магнетиту, формування якого проходило в розчинах нітрату аргентуму [19].

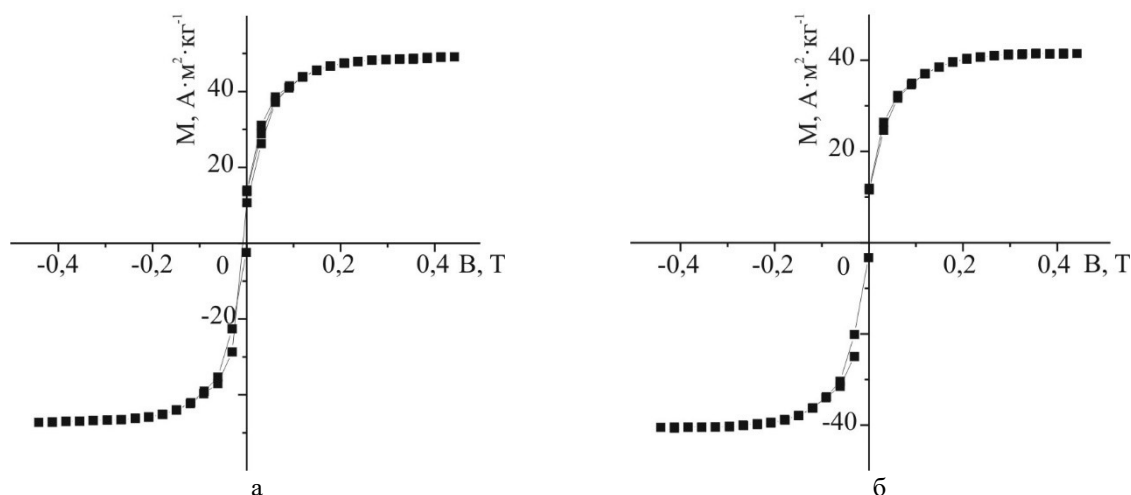


Рис. 7 – Криві намагніченості наночастинок магнетиту, утворених при контакті шару Green Rust корозійного походження з розчинами: а – платини; б – паладію.

Висновки. В результаті проведення комплексного дослідження процесу фазових перетворень гідроксикарбонатного Green Rust корозійного походження в присутності акваформ платини і паладію було встановлено, що в системі обертового сталевого електроду проходить формування відмінних за морфологією шарів: 1. магнетиту, допованого катіонами благородних металів (поверхневий шар) і 2. оксигідроксидів феруму з частинками відновлених благородних металів (плівка приповерхневого шару). Магнетит характеризується сферичною формою частинок і агрегатів, а реліктові фази Green Rust і оксигідроксидів феруму – ламелярною. Проходження процесу формування фаз на поверхні сталі супроводжується активуванням анодного розчинення залізної складової та накопиченням у дисперсійному середовищі катіонів Fe^{2+} до концентрацій десятки $\text{мг}/\text{дм}^3$. Катодна напівреакція відновлення кисню сприяє підвищенню значення рН середовища від 2,5 до 5,3. Термогравіметричні дослідження довели типовий перебіг екзогенного окисного процесу з проявом відповідних екзо ефектів, які відносяться до ланцюжка фазових перетворень: *оксигідроксиди феруму – магнетит – магеміт – гематит*. Втрата маси зразків відповідає видаленню адсорбційно зв'язаної води та дегідроксилації кристалічної решітки оксигідроксидів. Входження катіонів платини і паладію в структуру магнетиту призводить до відмінності заряду поверхні частинок магнетиту, допованого благородними металами, від заряду частинок хімічно чистого магнетиту і магеміту. Дослідження магнітних властивостей магнетиту, допованого катіонами платиноїдів, свідчать про нанометрові розміри частинок, їх суперпарамагнітні властивості і відносно високу намагніченість насичення (до $60 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$), що відкриває перспективи практичного використання наноструктур такого типу при проведенні медико-біологічних досліджень.

Перспективи подальших досліджень. Перспективою подальшого дослідження у цьому напрямку може стати вивчення процесів розвитку мінеральних фаз за умов контакту структури Fe(II)-Fe(III) ШПГ з розчинами, які містять одночасно два благородних метали, наприклад, платину і срібло, золото і паладій тощо. Ускладнення системи може стати підґрунтям отримання біологічно сумісних композиційних структур

із розширеним комплексом «корисних» властивостей: суперпарамагнітних, плазмонних, каталітичних, сорбційних, бактерицидних та інших.

Список використаної літератури

1. Genin J.-M. R., Abdelmoula M., Ruby Ch., Upadhyay Ch. Speciation of iron; characterization and structure of green rusts and FeII–III oxyhydrocarbonate fougérite // *C. R. Geosci.* 2006. V. 338. P. 402–419.
2. Zegeye A., Mustin C., Jorand F. Bacterial and iron oxide aggregates mediate secondary iron mineral formation: green rust versus magnetite // *Geobiology.* 2010. V. 8. P. 209–222.
3. Waseda Y., Suzuki Sh. Characterization of corrosion products on steel surfaces / Y. Waseda. Springer, 2006. 297 p.
4. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses / R. M. Cornell // 2th ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003. 703 p.
5. Berthelin J., Ona-Nguema G., Stemmler S., Quantin C., Abdelmoula M., Jorand F. Bioreduction of ferric species and biogenesis of green rusts in soils // *C. R. Geoscience.* 2006. P. 338447–455.
6. Miot J., Li J., Benzerara K., Sougrati M. T., Ona-Nguema G., Bernard S., Jumas J.-C., Guyot F. Formation of single domain magnetite by green rust oxidation promoted by microbial anaerobic nitrate-dependent iron oxidation // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca>.
7. Лавриненко О. М. Одержання композиційних структурованих систем на основі ферум-оксигенвмісних мінералів, їх структура та властивості // Автореферат дис. на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія, 2013. 40 с.
8. Долинський Г. А., Лавриненко О. М., Носов В. В. Протизапальні властивості нанокompозиту FeFe₂O₄ & Ag⁰ при експериментальному перитоніті // *Одеський медичний журнал.* 2014. №2 (141). С. 10–14.
9. Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)₂, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh-pH Pourbaix diagrams / Genin J.-M. R., Ruby Ch., Gehin A., Refait Ph. // *C. R. Geoscience.* 2006. V. 338. P. 433–446.
10. Tamura H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel // *Corros. Sci.* 2008. V. 50. P. 1872–1883.
11. Lavrynenko O. M., Shchukin Yu. S. Development of the hydroxycarbonate Green Rust on the steel surface contacting with water dispersion medium in the temperature range from 3 to 70°C // *Мінералогічний журнал.* 2015. Т. 37, № 1. С. 22–33.
12. Ayadi S., Perca C., Legrand L. New one-pot synthesis of Au and Ag nanoparticles using green rust reactive particle as a micro-reactor // *Nanoscale Research Letters.* 2013. 8: 95.
13. Chen H.-F., Hung M.-J., Hung T.-H., Tsai Y.-W., Su Ch.-W., Yang J., Huang G.G. Single-Step Preparation of Silver-Doped Magnetic Hybrid Nanoparticles for the Catalytic Reduction of Nitroarenes // *ACS Omega.* 2018. 3. P. 3340–3347.
14. He Q., Wu Zh., Zeng L., Huang Ch. One-Pot Synthesis and Characterization of Platinum-Coated Magnetite Nanoparticles for Magnetosensitive Catalyst // *Sensors and Materials.* 2012. 24(5). P. 233–244.
15. Xu Z., Hou Y. and Sun Sh. Magnetic Core&Shell Fe₃O₄/Au and Fe₃O₄/Au/Ag Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. 129. P. 8698–8699.
16. Muniz-Miranda M., Gellini C., Giorgetti E., Margheri G. Bifunctional Fe₃O₄/Ag nanoparticles obtained by two-step laser ablation in pure water // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2017. 489. P. 100–105.
17. Лавриненко Е. Н., Долинский Г. А. Наноразмерные композиты core & shell (оксид железа – благородный металл): получение, структура, свойства, перспективы медико-биологического применения // *Наноструктурное материаловедение.* 2011. № 3. С. 3–34.
18. Лавриненко О. М., Вембер В. В., Щукін Ю. С. Створення оболонкових нанокompозитів на основі Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження».* 2019. 1(18). С. 86–92. DOI: 10.20535/2617-9741.1.2019.171190.
19. Lavrynenko O. M. Physicochemical properties of the FeFe₂O₄&Ag⁰ nanocomposites formed on the steel surface contacting with AgNO₃ water solutions in open-air system // *Nanostudies.* 2012. № 5. P. 27–40.

Надійшла до редакції 26.03.2020

Lavrynenko O. M., Vember V. V.

PHASE TRANSFORMATIONS OF Fe(II)-Fe(III) LAYERED DOUBLE HYDROXIDES OF CORROSION ORIGIN IN THE AQUEOUS SOLUTIONS OF PLATINUM AND PALLADIUM

One of the urgent scientific problems is the development of new or alternative to the well-known methods of the synthesis of biocompatible substances and composites with unique complexes of physicochemical properties (optical, magnetic, catalytic, electrical, bactericidal). Promising substances for the production of compounds of this class are Fe (II)-Fe (III) layered double hydroxides (LDHs) or Green Rust.

At present, Green Rust suspensions are already used as nanoreactors for the one stage reduction of precious metal particles (gold and silver), the production of magnetite doped with precious metals and the synthesis of shell nanocomposites. The advantages of using Fe(II)-Fe(III) LNG structures as a reducing agent are the absence of the need to introduce into the system foreign components, such as anions of iron salts, organic substances, including surfactants, as well as the simplicity of the synthesis procedure, carried out without the use of expensive equipment.

While the processes of formation of shell nanocomposites $Fe_3O_4 \& Ag^0$ and $Fe_3O_4 \& Au^0$ in Green Rust suspensions, their physicochemical properties, experience and prospects for practical use in biomedical research are covered in the literature in detail, the lack of comprehensive data on the structure and properties of shell composites based on particles of magnetite of corrosion origin and clusters of platinum and palladium, or magnetite doped with platinum group metals, still remain an unsolved part of this scientific problem.

Therefore, the aim of this study was to determine the composition and physicochemical properties of the products of phase transformations of hydroxycarbonate Green Rust of corrosion origin in its contact with aqua forms of platinum and palladium under conditions of free air in the reaction zone.

To obtain the primary phase of hydroxycarbonate Green Rust, a disk device was used, the working part of which is made of steel 3. During the synthesis procedure, the steel disk was alternately in contact with aqueous solution and air. Before the start of each experiment, the disk was treated mechanically and chemically to remove the oxide layer and activate the surface of the carbon alloy. The build-up of the $GR(CO_3)^{2-}$ layer was performed under conditions of contact of the steel surface with distilled water for an hour, after which the dispersion medium was changed to aqueous solutions of noble metals.

Six aqueous sodium chlorine platinate $Na_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ in the concentration range (Pt^{4+}) from 0.5 to 10 mg/dm^3 was used to obtain platinum-containing solutions, and $H_2[PdCl_4]$ and $PdCl_2$ with concentrations (Pd^{2+}) from 0.1 to 10 mg/dm^3 were selected to obtain palladium-containing solutions, respectively. The synthesis was performed before the transition of the system to a steady state (70 hours). The studies were based on the following methods: X-ray phase analysis and X-ray fluorescence spectroscopy (X-ray diffraction), thermogravimetry (TG-DTA), photocalorimetry, electrokinetic studies, scanning electron microscopy (SEM), magnetic field and force microscopy, magnetometry.

As a result of the conducted experiments, the processes of phase transformations of Fe(II)-Fe(III) LNG of hydroxycarbonate composition of corrosion origin in the presence of aquaforms of platinum and palladium were investigated. The formation of nanosized particles of magnetite on the surface of steel and oxyhydroxides of iron, relics of Fe(II)-Fe(III) LNG and particles of reduced noble metals - in the film of its near-surface layer have been established. It is determined that the phase formation in the system is accompanied by the activation of electrode processes on the steel surface, which lead to the accumulation of Fe^{2+} cations and hydroxyl anions in the dispersion medium. The typical course of exogenous oxidation of iron-containing compounds is elucidated by thermogravimetry. It is shown that the entry of platinum and palladium cations into the structure of magnetite significantly affects the value of its electrokinetic potential. The method of magnetometry proved that the particles of platinum-doped magnetite have nanometer sizes and belong to superparamagnetic, which opens up prospects for their practical use in biomedicine.

Keywords: *hydroxycarbonate Green Rust, corrosion of steel, platinum, palladium, nanosized magnetite particles, superparamagnetics.*

References

1. Genin, J.-M. R., Abdelmoula, M., Ruby, Ch., Upadhyay, Ch. (2006), "Speciation of iron; characterization and structure of green rusts and FeII-III oxyhydrocarbonate fougérite", *C. R. Geosci.*, no 338., pp. 402–419.
2. Zegeye, A., Mustin, C., Jorand, F. (2010), "Bacterial and iron oxide aggregates mediate secondary iron mineral formation: green rust versus magnetite", *Geobiology*, no 8, pp. 209–222.

3. Waseda, Y., Suzuki Sh. (2006), *Characterization of corrosion products on steel surfaces* / Y. Waseda. Springer, 297 p.
4. Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003), *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses* / R. M. Cornell // 2th ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 703 p.
5. Berthelin, J., Ona-Nguema, G., Stemmler, S., Quantin, C., Abdelmoula, M., Jorand, F. (2006), “Bioreduction of ferric species and biogenesis of green rusts in soils”, *C. R. Geoscience*, pp. 338447–455.
6. Miot, J., Li J., Benzerara, K., Sougrati, M. T., Ona-Nguema, G., Bernard, S., Jumas, J.-C., Guyot, F. (2014), “Formation of single domain magnetite by green rust oxidation promoted by microbial anaerobic nitrate-dependent iron oxidation”, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca>.
7. Lavrynenko, O. M. (2013), *Oderzhannia kompozytsiinykh strukturovanykh system na osnovi ferum-oksyhenvmisykh mineraliv, yikh struktura ta vlastyvoli* [Obtaining composite structured systems based on iron-oxygen-containing minerals, their structure and properties], Abstract of the dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences in the specialty 02.00.11 – colloidal chemistry, 40 p.
8. Dolynskyi, H. A., Lavrynenko, O. M., Nosov, V. V. (2014), “Protyzapalni vlastyvoli nanokompozytu $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Ag}^0$ pry eksperymentalnomu perytoniti” [Anti-inflammatory properties of $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Ag}^0$ nanocomposite in experimental], *Одеський медичний журнал* [Odessa Medical Journal], no 2(141), pp. 10–14.
9. Genin J.-M. R., Ruby Ch., Gehin A., Refait Ph. (2006), “Synthesis of green rusts by oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh-pH Pourbaix diagrams”, *C. R. Geoscience*, no 338, pp. 433–446.
10. Tamura, H. (2008), “The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel”, *Corros. Sci.*, no 50, pp. 1872–1883.
11. Lavrynenko, O. M., Shchukin, Yu. S. (2015), “Development of the hydroxycarbonate Green Rust on the steel surface contacting with water dispersion medium in the temperature range from 3 to 70°C”, *Мінералогічний журнал*, no 37(1), pp. 22-33.
12. Ayadi S., Perca C., Legrand L. (2013), “New one-pot synthesis of Au and Ag nanoparticles using green rust reactive particle as a micro-reactor”, *Nanoscale Research Letters*, no 8, 95 p.
13. Chen, H.-F., Hung, M.-J., Hung, T.-H., Tsai, Y.-W., Su, Ch.-W., Yang, J., Huang, G.G. (2018), “Single-Step Preparation of Silver-Doped Magnetic Hybrid Nanoparticles for the Catalytic Reduction of Nitroarenes”, *ACS Omega*, no 3, pp. 3340–47.
14. He, Q., Wu, Zh., Zeng, L., Huang, Ch. (2012), “One-Pot Synthesis and Characterization of Platinum-Coated Magnetite Nanoparticles for Magnetosensitive Catalyst”, *Sensors and Materials*, no 24(5), pp. 233–4.
15. Xu, Z., Hou, Y. and Sun, Sh. (2007), “Magnetic Core&Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Ag}$ Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, no 129, pp. 8698-99.
16. Muniz-Miranda, M., Gellini, C., Giorgetti, E., Margheri, G. (2017), “Bifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanoparticles obtained by two-step laser ablation in pure water”, *Journal of Colloid and Interface Science*, no 489, pp. 100–105.
17. Lavrynenko, E. N., Dolynskyi, H. A. (2011), “Nanorazmernye kompozity core & shell (oksid zheleza – blagorodnyj metall): poluchenie, struktura, svoystva, perspektivy mediko-biologicheskogo primenenija” [Nanosized composites core & shell (iron oxide - noble metal): production, structure, properties, prospects of biomedical application], *Nanostrukturnoe materialovedenie* [Nanostructured materials science], no 3, pp. 3–34.
18. Lavrynenko, O. M., Vember, V. V., Shchukin, Yu. S. (2019), “Stvorennia obolonkovykh nanokompozytiv na osnovi $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})$ sharuvatykh podviinykh hidroksydiv” [Formation of core&shell nanocomposites based on the $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})$ layered double hydroxides], *Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*, Series «Chemical engineering, ecology and resource saving» [Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu Ukrainy «Kyivskiy politekhnichnyi instytut imeni Ihoria Sikorskoho», Seriya «Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia»], no 1(18), pp. 86–92, DOI: 10.20535/2617-9741.1.2019.171190.
19. Lavrynenko, O. M. (2012), “Physicochemical properties of the $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Ag}^0$ nanocomposites formed on the steel surface contacting with AgNO_3 water solutions in open-air system”, *Nanostudies*, no 5, pp. 27–40.