

В.О. Коцюбинський¹, В.В. Мокляк², А.Б. Груб'як¹

Синтез мезопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. I. Гідроліз та поліконденсація

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, v.kotsuybynsky@mail.ru

²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, mvvmcv@mail.ru

В роботі проведено аналіз процесів, що відбуваються підчас золь-гель цитратного синтезу оксидів заліза, зокрема досліджено етапи формування та поліконденсації гідрокомплексів Fe (III) та вплив цитрат-аніонів на ці процеси. Встановлено, що при значеннях $\text{pH} = 2-3$ формуються нестійкі моноядерні бідентатні гідрокомплекси цитрату заліза, тоді як при $\text{pH} > 7-8$ формуються тридентатні моноядерні йони. Здійснено модифікацію методу Остромисленського-Жоба для встановлення константи реакції формування бідентантних моноядерних комплексів цитрату заліза.

Ключові слова: оксид заліза, цитрат заліза, гідроліз, гідрокомплекс, поліконденсація, золь-гель метод.

Стаття поступила до редакції 05.07.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Нанопористі та високодисперсні оксиди заліза знаходять сьогодні практичне застосування в різних галузях медицини та промисловості як каталізatori, фотоактивні речовини, електродні матеріали, носії ліків, контрасти для МРТ, магнітні рідини. При цьому ефективно застосування матеріалу в тій чи іншій галузі визначається в першу чергу його морфологічними особливостями та електронною структурою. Важливими залишаються питання фазового складу, особливостей кристалічної та магнітної мікроструктури матеріалу. Таким чином, актуальним є розробка та вдосконалення науково-обґрунтованих методів синтезу магнітних наноструктурованих та нанодисперсних оксидних систем, оскільки при цьому відкриваються можливості отримання матеріалів з наперед заданими властивостями.

I. Синтез нанодисперсних та наноструктурованих оксидів заліза

Можна виділити наступні методи отримання нанодисперсних оксидів заліза: золь-гель синтез, хімічне осадження, термічний розклад металоорганічних сполук, сольвотермальний синтез.

Ефективним методом є золь-гель метод, який дозволяє контролювати і цілеспрямовано змінювати фазовий склад та морфологію матеріалу. В його основі лежать реакції гідролітичної поліконденсації

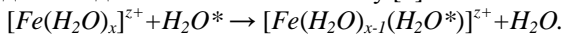
комплексних іонів в розчинах солей. При цьому зародки нової фази формуються в результаті агрегації багатоядерних гідрокомплексів з наступним утворенням золя, оляційно-оксоляційні процеси в якому ведуть до побудови тримірної сітки гідрокомплексів оксидів заліза [1]. Фазовий склад, розміри, форма та морфологія поверхні частинок визначаються типом солі, температурою, молярною концентрацією та величиною pH реакційного середовища, умовами термічної обробки [2].

Одним з варіантів цього методу можна вважати метод Печіні, який передбачає формування на початковому етапі процесу метал-органічних комплексів, що нівелює різницю в індивідуальній поведінці катіонів у розчині, сприяє його гомогенізації і дозволяє уникнути сепарації компонентів на наступних стадіях синтезу [3]. Як органічні прекурсори застосовуються лимонна, винна, глюконова кислоти, гліцин, а також етиленгліколь. Недоліком методу Печіні при отриманні наноматеріалів можна вважати неконтрольовану температуру термообробки в результаті загоряння ефірів та органічної складової. Цим методом отримуються мікроструктуровані складні оксиди з широкою областю гомогенності, зокрема зі структурою шпінелі та гранату. Метод застосовується для синтезу оксидів заліза – гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетиту Fe_3O_4 або їх композитів з іншими оксидами [4]. Повідомлення про синтез методом метастабільних фаз, зокрема магеміту $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$, відсутні.

II. Етапи гідролізу та поліконденсації золь-гель синтезу оксидів заліза

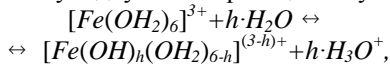
Золь-гель синтез оксидів заліза передбачає декілька етапів [5]: гідроліз неорганічних солей $Fe(III)$ з формуванням мономерів та олігомерних комплексів (1), перебіг реакцій оляції та осячення між сформованими гідрокомплексами (2), старіння неорганічного полімеру (3), осадження оксидних фаз (4).

При дисоціації $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ на першому етапі процесу формуються гідрокомплекси $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$, в яких іон Fe^{3+} перебуває в октаедричній координації. Тип симетрії ближнього лігандного оточення визначатиметься різницею енергій Δ між t_{2g} та e_g групами d -орбіталей. Для такого комплексу $\Delta = 165$ кДж/моль, що менше в порівнянні з енергією спарювання електронів ($P = 286$ кДж/моль); як результат спостерігатиметься високоспіновий стан йона заліза. Для гідрокомплексу характерним є швидкий обмін (частота близько 160 s^{-1} при температурі $25^\circ C$) молекул води лігандного оточення та об'єму [6]:



Зміна енергії Гібса для цієї реакції становить (квантово-механічні розрахунки авторів [7]) 244 кДж/моль. Відстань $Fe-O$, експериментально визначена авторами [8], становить $0,199$ нм. Близькі теоретичні значення ($0,206$ нм) були отримані в роботі [7] при застосуванні моделювання методом теорії функціонала електронної густини.

В результаті депротонізації первинного гідрокомплексу відбувається реакція типу:



де ступінь гідролізації h мономерів є функцією pH реакційного середовища. Застосувавши теорію часткового заряду Генрі для опису перебігу депротонізації [9], нами була отримана залежність $h(pH)$ (рис.1).

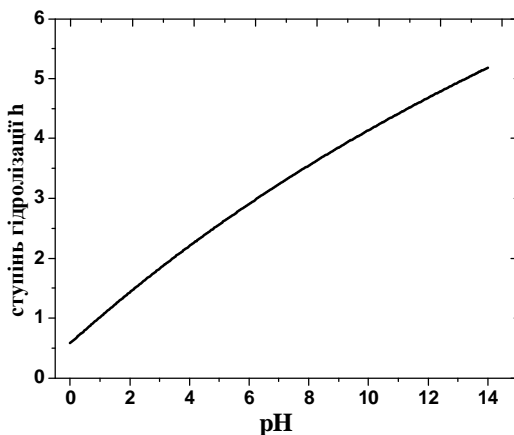
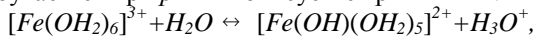


Рис. 1. Залежність ступеня гідролізації h мономерів $[Fe(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$ від величини pH реакційного середовища (температура $25^\circ C$).

Таким чином, початковий етап депротонізації відбувається при $pH \approx 2$ і описується рівнянням:



зміна вільної енергії Гібса для цієї реакції становить $0,725$ кДж/моль [5]. Важливим питанням при цьому є

локалізація OH -груп в такому мономері. Згідно [7] *trans*-координація $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ у водних розчинах володіє незначною термодинамічною перевагою ($\Delta G = 3,85$ кДж/моль) порівняно з *cis*-формою ($\Delta G = 4,37$ кДж/моль).

Використавши дані про величину констант рівноваги процесів, що відбуваються у водному розчині $Fe(III)$ наведені в [10] та [11] було розраховано залежність рівноважних концентрацій гідрокомплексів $[Fe(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$ від величини pH реакційного середовища, причому розглянуто два варіанти депротонізації прямий і ступінчастий (рис. 2, а та б).

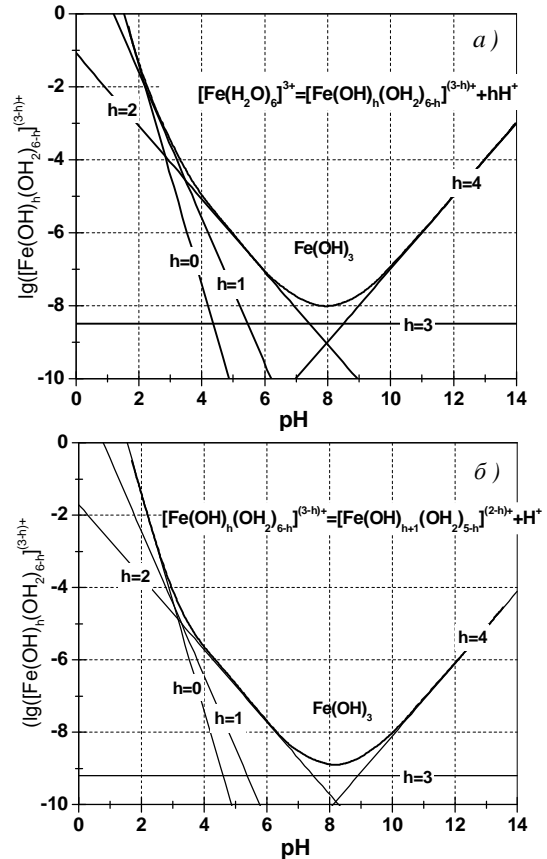
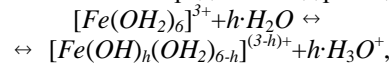


Рис. 2. Залежність концентрації комплексів $[Fe(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$ від величини pH розчину для двох можливих механізмів депротонізації.

Перший механізм передбачає хід реакції виду:



тобто комплекс зі ступенем гідролізації $h=1, 2, 3, 4$ формується безпосередньо в результаті дисоціації первинного мономера $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. Другий, більш імовірний, варіант ходу реакції передбачає формування комплексу зі ступінню гідролізації $(h+1)$ в результаті депротонізації мономера, для якого ця характеристика на одиницю менша.

Таким чином, якщо pH середовища лежить в околі 2, продуктами гідролізу є мономери $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$, оляційна взаємодія між якими може призвести до динамічного формування димерів $[Fe_2(OH)_3(OH_2)_7]^0$. Процес формування саме таких частинок спостерігався авторами [12] методом *in-situ* EXAFS-спектроскопії.

Результати теоретичних розрахунків підтверджуються даними хімічного титрування 0,001 М розчину нітрату заліза аміачною водою (рис. 3).

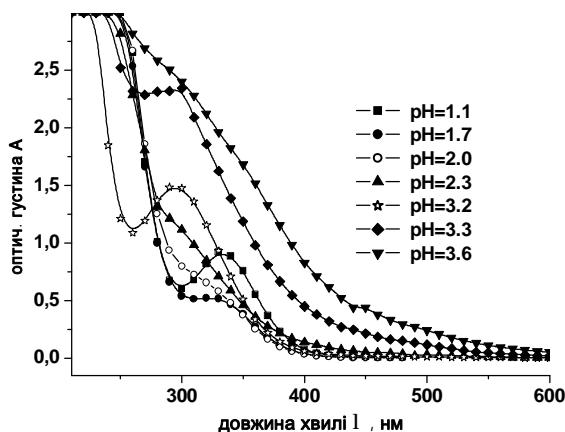


Рис. 3. Спектри пропускання розчинів нітрату заліза (0,001М) для різних значеннях їх рН.

Зсув максимуму області поглинання з 340 нм до 300 нм відбувається в інтервалі рН=1,1-3,2, що відповідає переходу від домінування комплексів $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ до переважання в розчині іонів $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^+$.

Водночас необхідною умовою опису етапів гідролізу та поліконденсації є врахування властивостей водних розчинів лимонної кислоти. Тут і далі лимонна кислота позначається як H_3L . Використавши значення констант її дисоціації (при температурі 25 °С $pK_{a1} = 3,128$, $pK_{a2} = 4,761$, $pK_{a3} = 6,396$) було розраховано залежності концентрації іонів $(H_{3-h}L)^{h-}$ ($h=1, 2, 3$) в водному середовищі від величини його рН. Для рН в діапазоні 2-3 в 0,01 М розчині домінують іони $(H_2L)^{1-}$, що підтверджується експериментальними значеннями рН розчинів (2,62 для 0,01М розчину).

III. Вплив цитрат-аніонів на перебіг нуклеації оксидів заліза в водних розчинах

Критично аналізуючи наявні розрізнені літературні дані можна виділити два механізми впливу лимонної кислоти на процеси нуклеації оксидів заліза. По перше, відбувається комплексоутворення за їх участі, причому в цьому випадку реакції поліконденсації мономерів будуть просторово обмежені, ймовірність формування полімерних ланцюгів зменшується. Формується велике число дрібних зародків, які агломерують між собою. На даному етапі домінуватиме вже інший механізм впливу. Адсорбція аніонів лимонної кислоти на поверхні зародків стабілізуватиме їх, зменшуючи ймовірність коалесценції.

Загалом можна виділити наступні типові структури комплексів цитрату заліза в водному розчині – $[FeL]^0$, $[FeL_2]^3-$, $[Fe_2L_2]^0$ та $[Fe_3L_3]^0$, тобто можуть формуватися нейтральні чи негативно заряджені

моно- та поліядерні комплекси [13]. У водному середовищі відбуватиметься депротонізація та гідроліз таких комплексів, і відповідно до даних [14], можна стверджувати, що при рН=2-4 домінуватиме комплекс $[Fe^{3+}(OH)_2L]^{2-}$.

Таким чином, при змішуванні водних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти в результаті гідролізу та комплексоутворення, перебіг яких залежить від рН середовища та концентрації розчинів, формуються комплекси цитрату заліза різного складу.

IV. Спектрофотометричні дослідження кінетики формування цитрату заліза

Для з'ясування кінетичних характеристик реакцій формування комплексних іонів цитрату заліза при дослідженнях взаємодії водних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти було застосовано метод оптичної спектрофотометрії. Порівнювалися спектри поглинання розчинів в яких концентрація йонів металу була фіксована ($C_m = const$), а молярний вміст лимонної кислоти C_R змінювався (рис. 4).

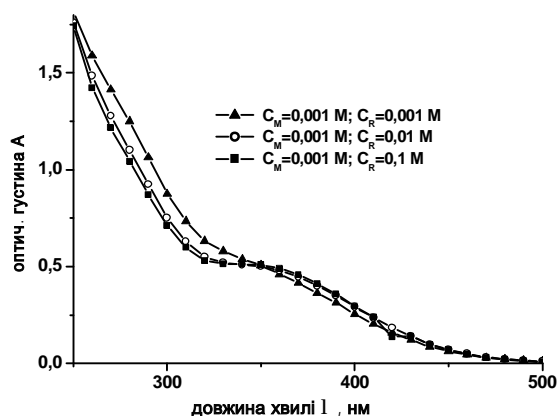


Рис. 4. Оптичні спектри поглинання водних розчинів комплексів цитрату заліза, отриманих за умови різних молярних концентрацій нітрату заліза та лимонної кислоти.

Значення рН розчинів знаходилося в діапазоні 1,8 - 2,5. Встановлено, що отримані спектри поглинання є дуже близькими, тобто в результаті комплексоутворюючої реакції формується тільки один тип частинок [15].

В загальному випадку реакція утворення комплексу описується рівнянням: $Me + nR = MeR_n$, де Me – іон металу, R – ліганд, n – стехіометричний коефіцієнт. Константа рівноваги визначається як: $K = [MeR_n]/([Me][R]^n)$. Оптична густина середовища $A = \lg I_0/I$ на заданій довжині хвилі прямо пропорційна до концентрації комплексу за умови, що поглинанням світла на розчинах вихідних речовин можна знехтувати: $A_1 = const \cdot [MeR_n]$. Як показали додаткові

дослідження вихідних прекурсорів, розчин лимонної кислоти (0,001 М) прозорий у видимому діапазоні, тоді як область поглинання для розчину нітрату заліза (0,001 М) з максимумом в околі 300 нм не простягається далі $\lambda=450$ нм (рис. 5).

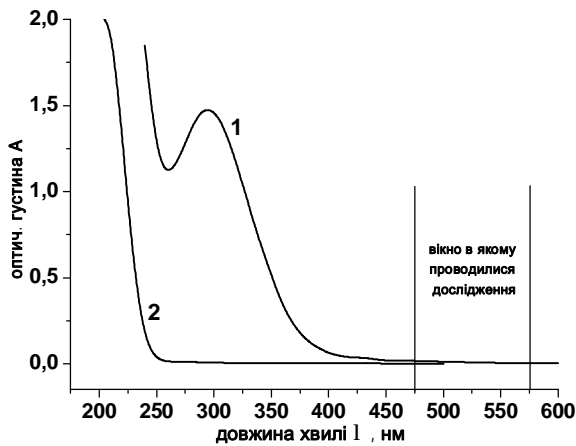


Рис. 5. Оптичні спектри поглинання водних розчинів лимонної кислоти (1) концентрацією 0,001М та нітрату заліза (2) концентрацією 0,001М.

Дослідження проводилися в вікні довжин хвиль (475 ≤ λ ≤ 575) нм. Для встановлення стехіометричного складу комплексу використовувався метод Остромисленського-Жоба. Готувалися серії розчинів з різними відношеннями об'ємів нітрату заліза та лимонної кислоти при фіксованому значенні загального об'єму системи. Кожен розчин характеризувався параметром $b = V_R/V_{Me}$ – відношенням між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза. На залежностях логарифма оптичної густини розчинів комплексів цитрату заліза від $\lg(b)$ фіксуються максимуми для значень b близьких до 1, тобто можна стверджувати, що стехіометричний коефіцієнт $n = 1$ (рис.6).

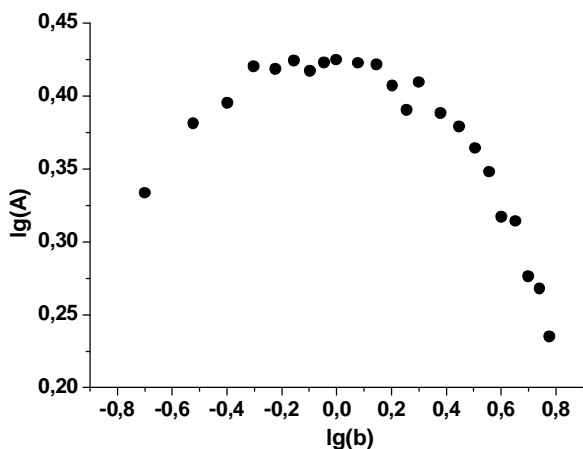


Рис. 6. Залежність логарифма оптичної густини розчинів цитрату заліза виміряної при $\lambda=475$ нм від логарифма співвідношення між об'ємами змішуваних розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза.

Цей висновок прямо підтверджується залежностями логарифма значень pH розчинів комплексів цитрату заліза від логарифма параметра b (рис. 7).

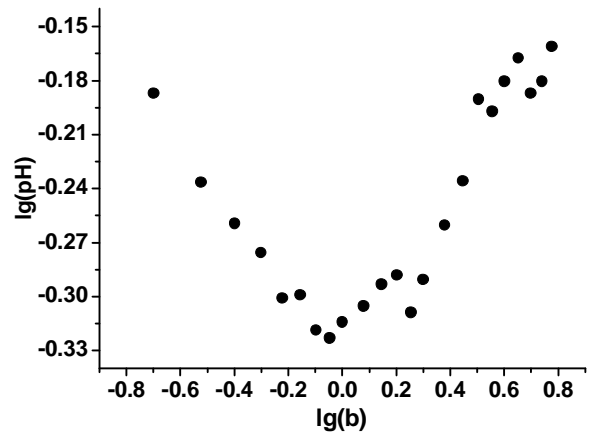
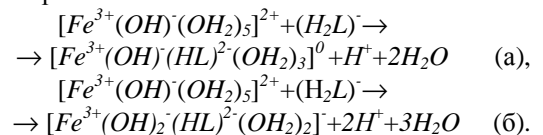


Рис. 7. Залежність $\lg(pH)$ розчинів комплексів цитрату заліза від логарифма співвідношення між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза.

Отримані результати інтерпретуються наступним чином: мінімальні значення pH спостерігаються для значень b близьких до 1, що відповідає максимальній інтенсивності реакцій депротонізації і максимальній концентрації вмісту комплексу $[MeR_n]$ в розчині. Оскільки значення pH для вихідного 0,01 М розчину нітрату заліза становило 2,31, то в розчині домінували комплекси $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ при умові наявності комплексів $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^{1+}$. Зважаючи на дисоціацію лимонної кислоти за цих умов до $(H_2L)^-$, ймовірним є наступний хід реакцій комплексоутворення:



Варіант (б) має термодинамічні переваги, оскільки передбачає ріст симетрії структури – в екваторіальній площині гідроккомплексу формуються два зв'язки $Fe-OH$ та приєднується ліганд, тоді як молекули води координуються в аксіальних положеннях. При цьому формуватиметься просторова структура, модель якої представлено на рис. 8, а [16]. Доказом перебігу таких реакцій можна вважати експериментальний результат зменшення pH реакційного середовища в процесі комплексоутворення. Якщо взаємодіють рівні об'єми 0,01М розчину лимонної кислоти ($pH=2,62$) та 0,01М розчину нітрату заліза ($pH=2,31$) то pH результату реакції становить 1,76.

Утворений бідентатний комплекс нестійкий і з ростом pH реакційного середовища росте ймовірність його руйнування з появою вільних мономерних гідроккомплексів заліза, ступінь гідролізації яких визначатиметься законом Генрі. Основною причиною руйнування можна вважати ріст ймовірності обриву зв'язків $Fe-L$ з ростом pH реакційного середовища.

Таблиця 1

Параметри отримані при аналізі залежностей оптичної густини розчинів комплексів цитрату заліза від співвідношення між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза

<i>b</i>	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
[Fe], мМ	0,828	0,919	0,969	1,000	1,196	1,128	0,984	0,985
<i>P</i>	5,99	6,04	5,92	5,59	5,36	5,68	6,11	6,17
lg <i>K</i>	12,85	12,64	12,35	11,89	11,43	11,73	12,22	12,22
<i>b</i>	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,4	2,8
[Fe], мМ	1,000	0,968	0,964	0,862	0,836	1,028	0,921	0,875
<i>P</i>	6,06	6,27	6,26	6,59	6,55	5,92	6,08	6,21
lg <i>K</i>	12,06	12,22	12,15	12,52	12,45	11,60	11,77	11,88

Водночас в діапазоні значень $pH=4-5$ відбувається повна дисоціація лимонної кислоти, що веде до росту ймовірності формування моноядерного тридентатного комплексу цитрату заліза (рис. 8, б). Ці міркування пояснюють експериментальну залежність оптичної густини розчину цитрату заліза від pH реакційного середовища (рис. 9). Можна зробити висновок, що в розчині при значеннях $pH=2-4$, переважають нестійкі моноядерні бідентатні йони октакоординованого Fe^{+3} . При значеннях $pH > 7-8$ формуються тридентатні комплекси цитрату заліза.

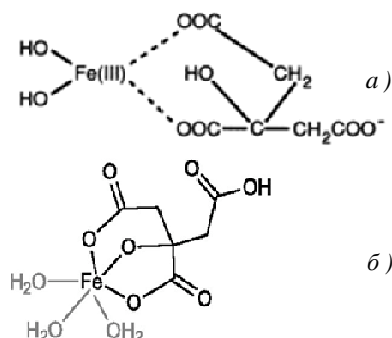


Рис. 8. Структури моноядерних бідентатного (а) та тридентатного (б) цитрату заліза.

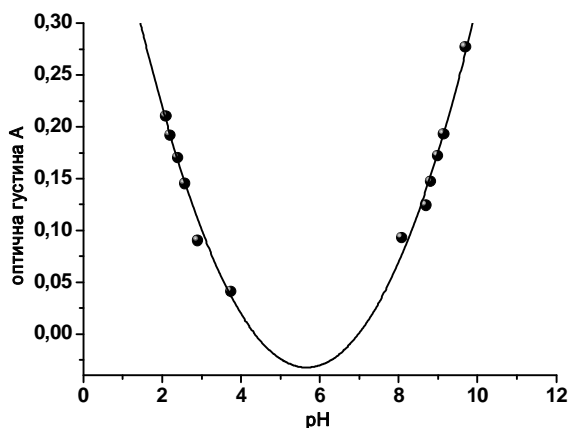


Рис. 9. Залежність оптичної густини розчину цитрату заліза від pH реакційного середовища.

Важливим питанням є встановлення константи реакції формування бідентатних комплексів. Для цього був застосований оригінальний метод, який можна розглядати як вдосконалену модифікацію методу Остромисленського -Жоба. Оптична густина розчину цитратних комплексів описується як:

$A_l = \varepsilon_l l K [Me][R]^n = S(\lambda) K [Me][R]^n = S(\lambda) K [Me]^{n+1} b^n$, де $S(\lambda)$ – функція, що визначає залежність оптичної густини від довжини хвилі. Логарифмуючи вираз для A_l отримуємо:

$$\lg A_l = \lg(S(\lambda)) + \lg K + (n+1)\lg[Me] + n\lg b$$

Для кожного значення параметру b було побудовано залежності $\lg A(\lg b)$ при умові $n=1$ і апроксимовано лінійними функціями. Встановлено, що сума $P = \lg K + (n+1)\lg[Me] + n\lg b$ для всієї сукупності даних варіює в межах похибки вимірювань значень A_l та апроксимації (табл. 1).

Вважалось, що при $b=1$ вихідні прекурсори повністю реагують між собою з формуванням цитратного комплексу, тобто $[Me]_{b=1}$ – концентрація йонів металу в реакційному середовищі. У всіх інших випадках $[Me]_b$ розраховувалося як:

$$[Me]_b = [Me]_{b=1} A_b / A_{b=1}$$

Використовуючи отримані дані та отриманий вище масив значень $P(b)$, розраховувалася константа реакції утворення цитрату заліза $\lg K$. Достовірність отриманих числових значень забезпечується можливістю провести статистичний аналіз отриманої сукупності даних. Відповідно до розрахунків, константа реакції становить $\lg K = 12,12 \pm 0,39$. Це значення близьке до даних, отриманих авторами [17], визначена якими константа рівноваги для реакції формування цитратного комплексу заліза: $\lg K = 11,4$.

Висновки

В роботі проведено детальний аналіз перебігу початкових етапів золь-гель цитратного синтезу мезопористих оксидів заліза – гідролізу вихідних прекурсорів (нітрату заліза та лимонної кислоти), утворення гідрокомплексів цитрату заліза та їх поліконденсації. Отримано залежність, що пов'язує тип домінуючого гідрокомплексу з величинами pH реакційного середовища та молярної концентрації прекурсорів. Показано, що при значеннях $pH = 2-3$

формується нестійкі моноядерні бідентатні гідрокомплекси цитрату заліза, тоді як при $pH > 7-8$ формуються тридентатні моноядерні йони. Здійснено модифікацію методу Остромисленського-Жоба та встановлено константу реакції формування бідентатних комплексів цитрату заліза. Отримані результати є основою для пояснення перебігу процесів нуклеації фаз гідроксидів та оксидів заліза при термообробці ксерогелю цитрату заліза, отриманого в результаті золь-гель синтезу.

Коцюбинський В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;

Груб'як А.Б. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris. *Inter. Maters. Rev.* 49(3), 125 (2004).
- [2] D. Thapa, V.R. Palkar, M.B. Kurup, S.K. Malik. *Mater. Lett.* 58(22-23), 2692 (2004).
- [3] S. G. Rudisill, N. M. Hein, D. Terzic, A. Stein. *Chem. Mater.* 25(5), 745 (2013).
- [4] T.P. Braga, A.N. Pinheiro, W.T. Herrera, Y.T. Xing, E. Baggio-Saitovitch. *J. Materials Science* 46(3), 766 (2011).
- [5] В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як. *Наноструктурное материаловедение* 1, 3 (2013).
- [6] J. Francis, J. Dodge. *Appl. Environ. Microbiol.* 59(1), 109 (1993).
- [7] C. M. Flynn, Jr. *Chem. Rev.* 84, 31(1984).
- [8] L. Helm, A. E. Merbach. *Chemical Reviews* 105, 1923 (2005).
- [9] R.L. Martin, P.J. Hay, L.R. Pratt. *J. Phys. Chem. A* 102, 3565 (1998).
- [10] T.K. Sham, J.B. Hastings, M.L. Perlman. *J. Am. Chem. Soc.* 102(18), 5904 (1980).
- [11] M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage. *Struct. Bonding*, 77, 153 (1992).
- [12] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003).
- [13] Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов, *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. («Академкнига», Москва, 2006).
- [14] M. Zhu, B.W. Puls, C. Frandsen, J.D. Kubicki, H. Zhang, G.A. Waychunas. *Inorg. Chem.* 52(12), 6788 (2013).
- [15] A.M. Silva, X. Kong, M.C. Parkin, R. Cammack, R.C. Hider. *Dalton Trans.* 40, 8616 (2009).
- [16] М.С. Новаковский, *Лабораторные работы по химии комплексных соединений* (Издательство Харьковского университета, Харьков, 1972).
- [17] G.S.R. Krishnamurti, P.M. Huang. *Clays and Clay Minerals* 39(1), 28 (1991).

V.O. Kotsyubynsky¹, V.V. Moklyak², A.B. Hrubciak¹

Sol-Gel Citrate Synthesis of Mesoporous Iron Oxides. I. Hydrolysis and Polycondensation

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, v_kotsyubynsky@mail.ru*

²*Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, mvvmcv@mail.ru*

The detailed analysis of the citrate sol-gel synthesis progress of iron oxides was made. The stages of Fe (III) hydrocomplexes formation and polycondensation was studied and citrate anions influence on these processes was discussed. It was found that at $pH = 2-3$ unstable mononuclear bidentate iron citrate complexes are formed, whereas at $pH > 7-8$ the tridentate mononuclear complex ions are dominated. The improving of Ostromyslensko-Zhoba method are presented and a equilibrium constant of bidentate iron citrate complexes formation reaction was obtained.

Keywords: iron oxide, iron citrate, hydrolysis, the hydrocomplexes, polycondensation, the sol-gel method.