

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОЙ «ЖЕЛЕЗНОЙ СЛЮДКИ» ИЗ ЖЕЛТОГО ЖЕЛЕЗОКИСНОГО ПИГМЕНТА

*Д.А. Жеребцов, В.Ш. Мирасов, Д.Г. Клещев, Л.Н. Зарипова*  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Изучено влияние температуры предварительной термообработки на воздухе желтого железистоокисного пигмента (фаза  $\alpha$ -FeOOH) в интервале температур  $t$  от 150 до 200 °С на дисперсный состав «железной слюдки» (фаза  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с пластинчатой формой кристаллов), которая образуется при гидротермальной обработке (230±5 °С) образцов желтого железистоокисного пигмента в водном растворе гидроксида калия с концентрацией 3,5 моль/л. Установлено, что с увеличением температуры предварительной термообработки от 150 до 200 °С размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный из данных рентгенофазового анализа и средний размер кристаллов  $d$  «железной слюдки» (в плоскости пластины), наблюдаемый с помощью растрового электронного микроскопа, уменьшаются по сравнению с образцами, не прошедшими предварительную термообработку, соответственно в ~2 и ~20 раз. Существенное изменение формы кристаллов исходной ( $\alpha$ -FeOOH – игольчатая форма кристаллов) и образующейся фаз ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – пластинчатая форма кристаллов) при фазовом превращении свидетельствует о том, что превращение  $\alpha$ -FeOOH →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает по механизму «растворение – осаждение» путем растворения кристаллов неравновесной в данных термодинамических условиях фазы ( $\alpha$ -FeOOH), образования зародышей и роста кристаллов равновесной фазы ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Сделан вывод об образовании зародышей  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности кристаллов желтого железистоокисного пигмента в процессе предварительной термообработки. Количество образовавшихся зародышей тем больше, чем выше температура  $t$  и продолжительность  $\tau$  предварительной термообработки. Эти параметры ( $t$  и  $\tau$ ) позволяют целенаправленно варьировать количество зародышей  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, как следствие, дисперсный состав «железной слюдки».

*Ключевые слова:* «железная слюдка», гетит, гидротермальная обработка.

### Введение

Нанодисперсные оксиды 3d-металлов широко используются в различных областях науки и техники [1–3]. В частности, оксиды железа(III) нашли применение в качестве сорбентов тяжелых металлов, компонентов магнитных жидкостей, катализаторов химических реакций, неорганических пигментов, полирующих средств, компонентов керамики и др. [3–6]. Кроме того, оксид железа(III)  $\alpha$ -модификации с пластинчатым габитусом кристаллов, известный под названием «железная слюдка» (ЖС), применяется в качестве термостойкого пигмента в грунтовках и красках для защиты от коррозии металлических конструкций [4]. Различают природную и синтетическую ЖС. Природная ЖС характеризуется высокой полидисперсностью. Синтетическая ЖС более однородна по дисперсному составу и обладает более высокими функциональными свойствами. Известно, что физико-химические свойства дисперсных материалов в значительной степени зависят от среднего размера кристаллов  $d$  [1, 4]. Особый интерес представляют нанодисперсные образцы ЖС, которые могут использоваться в лакокрасочных рецептурах с низкой вязкостью связующего. Поэтому поиск методов, позволяющих целенаправленно варьировать дисперсный состав ЖС, представляет собой важную научную и практическую задачу.

В последние двадцать лет большое развитие получил гидротермальный способ получения нанодисперсных оксидов 3d-металлов [1, 2, 7–9], в том числе его модификации с наложением внешних воздействий (ультразвук, микроволновое излучение) [10–14], позволяющий: а) существенно сократить продолжительность синтеза; б) получать высокодисперсные материалы с узким

распределением частиц по размерам. Известно [3, 8], что нанодисперсные оксигидроксиды железа(III), например  $\gamma$ - и  $\delta$ -FeOОН, при термообработке в растворах могут испытывать превращения в фазы  $\alpha$ -FeOОН или  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем кинетика превращений, средний размер и морфология кристаллов формирующихся фаз зависят от температуры, фазового и дисперсного состава FeOОН и ионного состава раствора. По данным [15, 16], при гидротермальной обработке (ГТО)  $\alpha$ - и  $\gamma$ -FeOОН в растворах NaOH с концентрацией  $\sim 5$  моль/дм<sup>3</sup> образуется микродисперсная ЖС со средним размером кристаллов  $d$  в плоскости пластины 3–10 мкм.

В работах [17, 18] рассмотрены основные закономерности способа получения нанодисперсной ЖС с величиной  $d \sim 100$  нм, включающие стадии окисления водного раствора сульфата железа(II) пероксидом водорода с получением нанодисперсных образцов FeOОН, отмывки осадка от сульфата калия, последующей ГТО FeOОН в растворе KOH, отмывки ЖС от водорастворимых солей и сушки пигмента. Однако из-за низкой скорости фильтрации суспензии FeOОН, применения в качестве окисляющего агента пероксида водорода, а также необходимости утилизировать образующийся на стадии окисления водный раствор сульфата щелочного металла данный способ характеризуется низкой рентабельностью.

Известно, что фазы  $\alpha$ -FeOОН и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют близкие структурные мотивы, причем при термообработке на воздухе фаза  $\alpha$ -FeOОН при температурах выше 200 °С испытывает превращение в фазу  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19]. Можно ожидать, что предварительная термообработка  $\alpha$ -FeOОН в интервале 150–200 °С может инициировать формирование зародышей фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и, как следствие, приведет к уменьшению размера кристаллов ЖС. Проверка данной гипотезы и составило задачу данной работы.

### Объекты и методы исследования

В качестве исходного образца  $\alpha$ -FeOОН использовали желтый железокислый пигмент марки Ж-1 по ГОСТ 18172-80 «Пигмент желтый железокислый» производства ОАО «Сумыхимпром» (Украина). Навески образца в количестве 25 г подвергли изотермической термообработке на воздухе в течение 1 часа при температурах 150, 175 и 200 °С (тигли с образцами ставили в разогретый до заданной температуры сушильный шкаф). Далее исходный (Ж-1<sub>исх</sub>) и подвергнутые термообработке образцы (Ж-1<sub>t</sub>,  $t$  – температура термообработки) репульпировали в водном растворе KOH с концентрацией 3,5 моль/л и получали суспензии с концентрацией твердой фазы  $\sim 50$  г/л в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Суспензии загружали в стальные автоклавы емкостью 70 мл, футерованные изнутри фторопластом (коэффициент заполнения автоклава 0,8). Автоклавы помещали в предварительно нагретый термощкаф типа СНОЛ. ГТО проводили при температуре  $230 \pm 5$  °С в течение 4 ч. Время нагрева автоклавов до заданной температуры не превышало 0,5 ч. Образцы отмывали водой от щелочи и высушивали до постоянной массы при 105 °С.

Состав образцов определяли из данных термогравиметрии и масс-спектрологии (синхронный термический анализатор Netzsch STA 449C Jupiter, совмещенный с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos для анализа выделяющихся газов; запись термоаналитических кривых проводили в интервале температур 20–1000 °С в корундовых тиглях со скоростью нагрева 10 К/мин в токе воздуха 20 мл/мин), а их фазовый состав – методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР)  $\alpha$ -FeOОН и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитывали по формуле Дебая, исходя из физического уширения рефлексов. Элементный (метод рентгенофлуоресцентного спектрального анализа – РСА) и дисперсный (метод растровой электронной микроскопии – РЭМ) составы образцов определяли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F, оборудованном рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

### Результаты и их обсуждение

По данным РФА (рис. 1, а) и РЭМ (рис. 2, а) образец Ж-1<sub>исх</sub> является однофазным (фаза  $\alpha$ -FeOОН) с характерными для этой фазы кристаллами игольчатой формы размером 600–1000 нм в длину и 60–120 нм в поперечнике, размер ОКР – 30–34 нм. Образец содержит примесь серы в количестве 0,38 масс. % (см. таблицу), являющуюся следствием получения желтого железокислого пигмента из раствора FeSO<sub>4</sub>. По данным термогравиметрии изменение (уменьшение) массы

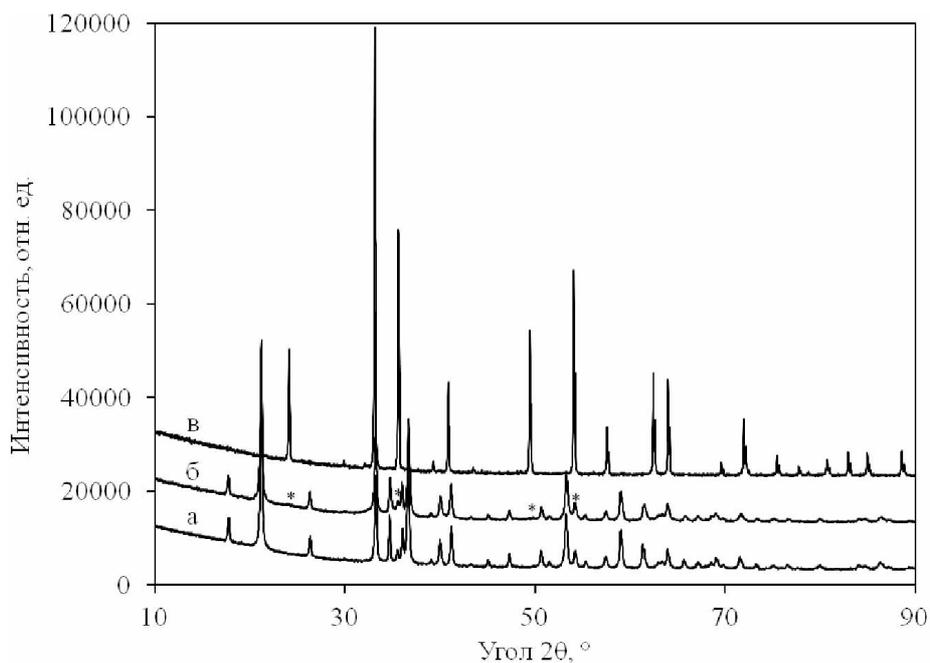


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Ж-1<sub>исх</sub> (а) и Ж-1<sub>200</sub> (б), а также «железной слюдки», полученной при ГТО образца Ж-1<sub>исх</sub> (в). Звездочками обозначены слабые рефлексы, соответствующие наноразмерным зародышевым кристаллам  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

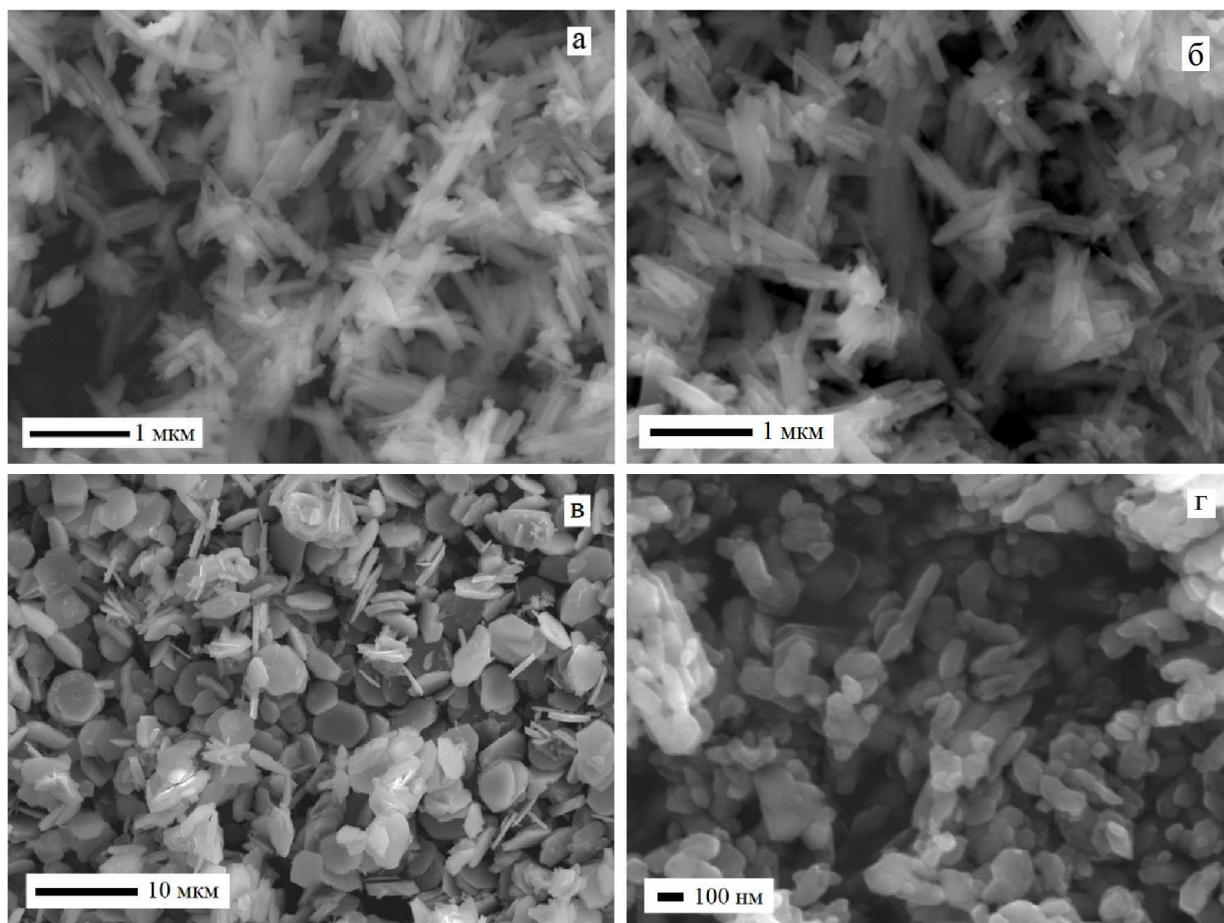


Рис. 2. Морфология образцов гетита Ж-1<sub>исх</sub> (а) и Ж-1<sub>200</sub> (б) и «железной слюдки», полученной после ГТО образцов Ж-1<sub>исх</sub> (в) и Ж-1<sub>200</sub> (г)

образца Ж-1<sub>исх</sub> происходит в несколько этапов в широком температурном интервале от 60 до 1000 °С (рис. 3). Относительное общее уменьшение массы образца в этом температурном интервале составляет 12,31 %. Теоретическое значение для стехиометрического FeOOH равно 10,14 %, что согласуется с экспериментом при учете потерь адсорбированной воды ниже 203 °С и SO<sub>3</sub> выше 632 °С. На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) фиксируются два эндоэффекта и три ступени потери массы с началом превращения при температурах 203, 289 и 632 °С.

Примеси в образцах Ж-1<sub>исх</sub>, Ж-1200 и ЖС по данным РСА

Образец	Содержание примесных элементов, % масс.	
	S	K
Ж-1 <sub>исх</sub>	0,38	0
Ж-1 <sub>200</sub>	0,40	0
ЖС (Ж-1 <sub>исх</sub> )	0	0,07
ЖС (Ж-1 <sub>200</sub> )	0	0,08

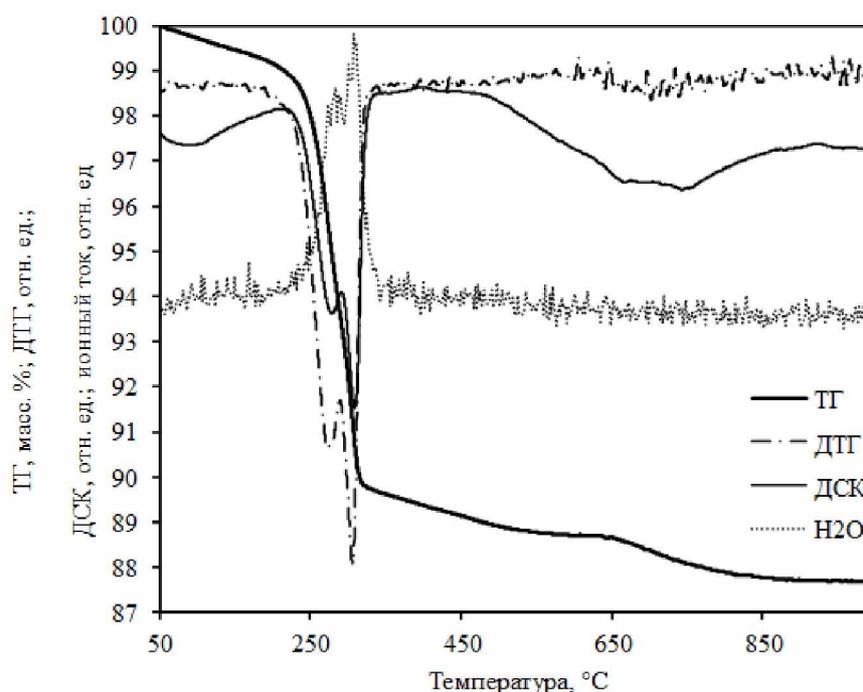
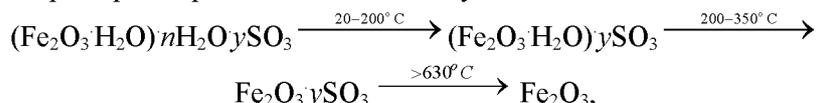


Рис. 3. Термогравиметрические и масс-спектрометрические данные процесса термолитиза образца Ж-1<sub>исх</sub>: ТГ – уменьшение массы образца, ДТГ – скорость уменьшения массы, ДСК – тепловой поток; H<sub>2</sub>O – кривая ионного тока воды

Масс-спектрометрические исследования состава газовой фазы показали, что первый и второй эндоэффекты обусловлены дегидратацией (рис. 3), а третий – процессом разложения сульфатионов. По данным РФА, образец Ж-1<sub>исх</sub>, прокаленный при температурах выше 300 °С, испытывает превращение в α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из сопоставления полученных данных с литературными [8] можно заключить, что при первом и втором эндоэффектах удаляется конституционная вода (ОН-группы), а при температурах ниже 200 °С – физически адсорбированная вода. Тогда эмпирическую формулу образца Ж-1<sub>исх</sub> можно представить в виде (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)*n*H<sub>2</sub>O·ySO<sub>3</sub>, а его термические превращения при термообработке – в виде следующей схемы:



где *n* и *y* – содержание в образце адсорбированной воды и оксида серы, в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из данных термогравиметрии определены величины *n* и *y*: *n* = 0,14 и *y* = 0,024. Наличие двух ступеней потери массы в диапазоне температур 200–350 °С и заметной потери массы (1 масс. %) в диапазоне 350–630 °С свидетельствует о сложном трехэтапном превращении α-FeOOH в α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рентгенограммы образцов Ж-1<sub>150</sub> и Ж-1<sub>175</sub> по сравнению с Ж-1<sub>исх</sub> не имеют существенных отличий, а на рентгенограмме образца Ж-1<sub>200</sub> наблюдаются дополнительные слабые рефлексы при углах дифракции, соответствующих наиболее интенсивным пикам фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1). Размер ОКР фазы  $\alpha$ -FeOOH практически не зависит от температуры термообработки: 30–34 нм (Ж-1<sub>исх</sub>) и 31–33 нм (Ж-1<sub>200</sub>). Методами РЭМ и РСА также не выявлено существенных отличий в элементном составе и морфологии кристаллов  $\alpha$ -FeOOH образцов Ж-1<sub>t</sub>, подвергнутых предварительной термообработке (рис. 2, б). Средний размер игольчатых кристаллов  $\alpha$ -FeOOH образца Ж-1<sub>200</sub> по данным электронной микроскопии составляет ~700 нм в длину и ~100 нм в поперечнике.

По данным РФА все образцы, подвергнутые ГТО в растворе КОН, испытали превращение в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1, в) с пластинчатым габитусом кристаллов. При этом средний размер ОКР и кристаллов в значительной степени зависят от температуры предварительной термообработки образца гетита. В частности, при ГТО образцов Ж-1<sub>исх</sub> и Ж-1<sub>150</sub> образуется ЖС с размером ОКР ~65 нм и линейным размером кристаллов 1–2 мкм в плоскости пластины (рис. 2, в). При увеличении температуры предварительной термообработки уменьшается как размер ОКР (50 и 33 нм у образцов ЖС, полученных из Ж-1<sub>175</sub> и Ж-1<sub>200</sub>, соответственно), так и средний размер кристаллов ЖС – до 70–150 нм в плоскости пластины у образца ЖС, полученного из Ж-1<sub>200</sub> (рис. 2, г).

Согласно общепринятым представлениям превращения неравновесных оксигидроксидов железа (III) в растворах реализуются по механизму «растворения – осаждения» (РОМ), путем растворения кристаллов неравновесной в данных термодинамических условиях фазы, образования зародышей и роста кристаллов равновесной фазы. Этим, в частности объясняются существенные различия в морфологии и линейном размере кристаллов  $\alpha$ -FeOOH и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Лимитирующей стадией превращений, протекающих по механизму РОМ, как правило, выступает стадия образования зародышей новой фазы [20]. Можно допустить, что в процессе предварительной термообработки на воздухе образца Ж-1<sub>исх</sub> в результате частичной дегидратации на поверхности кристаллов  $\alpha$ -FeOOH появляются наноразмерные зародыши фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В пользу такого предположения свидетельствует наличие слабых рефлексов этой фазы на рентгенограмме Ж-1<sub>200</sub>, а также изменение массы образца Ж-1<sub>исх</sub> при температуре выше 200 °С, соответствующее началу термолиза  $\alpha$ -FeOOH (рис. 3). Естественно, что количество зародышей фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тем больше, чем выше температура  $t$  и продолжительность  $\tau$  предварительной термообработки. При фиксированном дисперсном составе  $\alpha$ -FeOOH эти параметры ( $t$  и  $\tau$ ) позволяют целенаправленно варьировать количество зародышей  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и дисперсный состав ЖС.

## Выводы

Установлена зависимость дисперсного состава «железной слюдки», образующейся при гидротермальной обработке желтого железокисного пигмента в водном растворе КОН, от температуры предварительной термообработки (интервал 150–200 °С) пигмента на воздухе. С увеличением температуры термообработки вплоть до 200 °С средний размер кристаллов «железной слюдки» по сравнению с образцом, не подвергнутым термообработке, уменьшается в ~20 раз, что объясняется образованием зародышей  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности кристаллов фазы  $\alpha$ -FeOOH в процессе термообработки.

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашения № 02.А03.21.0011 и Министерства образования и науки РФ в рамках ГЗ № 4.5749.2017/7.8. Рентгенофазовый анализ, а также электронномикроскопические исследования проведены в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» ЮУрГУ.

## Литература

1. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – М.: АгроПрессДизайн, 2007. – 102 с.
2. Алымов, М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, В.А. Зеленский. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.

3. Cornell, R.M. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses / R.M. Cornell, U. Schwertmann. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 694 p.
4. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 448 с.
5. Magnetic nanocomposites for sorbents and glue layers / K. Kekalo, V. Agabekov, G. Zhavnerko // *J. Magn. Mag. Mat.* – 2007. – V. 311, Is. 1. – P. 63–67. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.1159.
6. Некоторые аспекты выбора состава железооксидных каталитических систем для дегидрирования углеводородов / А.А. Емекеев, О.И. Ахмеров, Г.И. Федоров, Х.Э. Харлампида // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2008. – № 2. – С. 61–63.
7. Byrappa, K. Hydrothermal technology for nanotechnology / K. Byrappa, T. Adschiri // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Material.* – 2007. – V. 53, № 2. – P. 117–120.
8. Клещев, Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке / Д.Г. Клещев // *Неорганические материалы.* – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 46–53.
9. Гидротермальный синтез нанокристаллического анатаза из водных растворов сульфата титанила для фотокаталитических применений / В.Д. Максимов, А.С. Шапорев, В.К. Иванов и др. // *Химическая технология.* – 2009. – Т. 10, № 2. – С. 70–75.
10. Зима, Т.М. Гидротермальный синтез наноструктурированного материала на основе TiO<sub>2</sub> в присутствии хитозана / Т.М. Зима, Н.И. Бакланова, А.В. Уткин // *Неорганические материалы.* – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 935–940.
11. Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния / П.Е. Мескин, А.И. Гаврилов, В.Д. Максимов и др. // *Журнал неорганической химии.* – 2007. – Т. 52, № 11. – С. 1755–1764.
12. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в присутствии гексаметилентетрамина / Е.А. Долгополова, О.С. Иванова, В.К. Иванов и др. // *Журнал неорганической химии.* – 2012. – Т. 57, № 10. – С. 1387–1390.
13. Максимов, В.Д. Синтез высокодисперсных порошков цирконата и гафната бария гидротермально-микроволновым методом / В.Д. Максимов, П.Е. Мескин, Б.Р. Чурагулов // *Неорганические материалы.* – 2007. – Т. 43, № 9. – С. 1102–1108.
14. Максимов, В.Д. Гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков простых и сложных оксидов циркония и гафния / В.Д. Максимов, П.Е. Мескин, Б.Р. Чурагулов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2008. – № 2. – С. 76–82.
15. Толчев, А.В. Кристаллохимический аспект фазообразования в системе  $\gamma$ -FeOOH – H<sub>2</sub>O – NaOH / А.В. Толчев, Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев // *Журнал прикладной химии.* – 2001. – Т. 74, № 3. – С. 353–356.
16. Толчев, А.В. Гидротермальный синтез антикоррозионного пигмента «железная слюдка». / А.В. Толчев, Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев // *Лакокрасочные материалы и их применение.* – 2001. – № 1. – С. 13–15.
17. Гидротермальный метод получения нанодисперсной «железной слюдки» / В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов, Д.Г. Клещев, Г.Г. Михайлов // *Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология».* – 2014. – Т. 57, № 2. – С. 33–38.
18. Гидротермальный синтез нанодисперсного  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с пластинчатой формой кристаллов / В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов, Д.Г. Клещев и др. // *Журнал неорганической химии.* – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 1–8. DOI: 10.7868/S0044457X14060142.
19. A kinetic study of the thermal decomposition of iron(III) hydroxide oxides. Part 1.  $\alpha$ -FeOOH in banded iron formations / N. Koga, Sh. Takamoto, S. Okada, H. Tanaka // *Thermochimica Acta.* – 1995. – V. 254, № 1. – P. 193–206.
20. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 3. Образование кристаллов / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. – М.: Наука, 1980. – 408 с.

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, кафедра материаловедения и физикохимии материалов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zherebtcovda@susu.ru

Мирасов Вадим Шафикович – кандидат химических наук, диспетчер, Производственное отделение «Челябинские городские электрические сети» филиала ОАО «Межрегиональная распределительная сетевая компания Урала» – «Челябэнерго». 454091, г. Челябинск, ул. III Интернационала, 114. E-mail: mirasov@gmail.com

Клещев Дмитрий Георгиевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической электроники, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: kleshchevdg@susu.ru

Зарипова Лилия Наильевна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: liliya-zaripova@mail.ru

Поступила в редакцию 16 февраля 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190205

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NANODISPERSED “IRON MICA” FROM YELLOW IRON OXIDE PIGMENT

D.A. Zherebtsov, zherebtcovda@susu.ru

V.Sh. Mirasov, mirasov@gmail.com

D.G. Kleshev, kleshchevdg@susu.ru

L.N. Zaripova, liliya-zaripova@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The temperatures within the 150–200 °C interval of preliminary heat treatment of yellow iron oxide pigment (the  $\alpha$ -FeOOH phase) influence the disperse composition of “iron mica” (the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase with platelet crystals), which is formed at hydrothermal treatment (230±5 °C) of the samples of yellow iron oxide pigment in aqueous solution of potassium hydroxide with 3.5 M concentration. It has been found that increasing temperature of preliminary heat treatment from 150 to 200 °C leads to decreasing sizes of coherent scattering regions, calculated from the X-ray phase analysis data, as well as the mean size of the d crystals of “iron mica” (in the plate plane), observed with the use of scanning electron microscope, by ~ 2 and ~ 20 times, respectively, compared to the samples without preliminary heat treatment. Significant change in the form of the crystals of initial ( $\alpha$ -FeOOH has needle-like crystals) and resultant phases ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has platelet crystals) during phase transition testifies that the transformation of  $\alpha$ -FeOOH into  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proceeds according to the “dissolution – precipitation” mechanism, by way of dissolution of the phase that is nonequilibrium at the given thermodynamic conditions ( $\alpha$ -FeOOH), formation of nuclei and growth of the equilibrium phase crystals ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The conclusion has been made concerning formation of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nuclei on the surface of the yellow iron oxide crystals in the process of preliminary heat treatment. The number of the formed nuclei is greater at higher temperature  $t$  and duration  $\tau$  of the preliminary heat treatment. These parameters ( $t$  and  $\tau$ ) let intentionally vary the number of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nuclei, and, consequently, the disperse composition of “iron mica”.

*Keywords:* “iron mica”, gothite, hydrothermal treatment.

### References

1. Baloyan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M. *Nanomaterialy. Klassifikatsiya, osobennosti svoystv, primeneniye i tekhnologii polucheniya* [Nanomaterials. Classification, Features of Properties, Application and Technology of Production]. Moscow, AgroPressDizayn, 2007. 102 p.

2. Alymov M.I., Zelenskiy V.A. *Metody polucheniya i fiziko-mekhanicheskiye svoystva ob'yemnykh nanokristallicheskiykh materialov* [Methods of Obtaining and Physico-mechanical Properties of Bulk Nanocrystalline Materials]. Moscow, MEFPI, 2005. 52 p.

3. Cornell R.M., Schwertmann U. *Oksidy zheleza. Struktura, svoystva, reaktsii, poyavleniye i ispol'zovaniye* [The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 694 p.
4. Yakovlev A.D. *Khimiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytiy* [Chemistry and Technology of Paint and Varnish Coatings]. St. Petersburg, KhIMIZDAT, 2008, 448 p.
5. Kekalo K., Agabekov V., Zhavnerko G., Shutava T., Kutavichus V., Kabanov V., Goroshko N. [Magnetic Nanocomposites for Sorbents and Glue Layers]. *J. Magn. Mag. Mat.*, 2007, vol. 311, iss. 1, pp. 63–67. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.1159.
6. Emekeev A.A., Akhmerov O.I., Fedorov G.I., Kharlampidi Kh Eh. [Some Aspects of the Choice of the Composition of Iron Oxide Catalytic Systems for the Dehydrogenation of Hydrocarbons]. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2008, no. 2, pp. 61–63. (in Russ.)
7. Byrappa K., Adschiri T. [Hydrothermal Technology for Nanotechnology]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007, vol. 53, no. 2, pp. 117–120. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
8. Kleshchev D.G. [Production of Nanocrystalline Oxides of Ti, Mn, Co, Fe, and Zn in Aqueous Solutions During Heat Treatment]. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 1, pp. 42–49. DOI: 10.1007/s10789-005-0009-0.
9. Maksimov V.D., Churagulov B.R., Tret'yakov Yu.D., Shaporev A.S., Ivanov V.K. [Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Anatase from Aqueous Solutions of Titanyl Sulfate for Photocatalytic Applications]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2009, vol. 43, no. 5, pp. 713–718. DOI: 10.1134/S0040579509050169.
10. Zima T.M., Baklanova N.I., Utkin A.V. [Hydrothermal Synthesis of a Nanostructured TiO<sub>2</sub>-Based Material in the Presence of Chitosan]. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, no. 8, pp. 821–826. DOI: 10.1134/S0020168512080171.
11. Meskin P.E., Gavrilov A.I., Maksimov V.D., Ivanov V.K., Churagulov B.R. [Hydrothermal/Microwave and Hydrothermal/Ultrasonic Synthesis of Nanocrystalline Titania, Zirconia, and Hafnia]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 11, pp. 1648–1656. DOI: 10.1134/S0036023607110022.
12. Dolgoplova E.A., Ivanova O.S., Ivanov V.K., SHarikov F.YU., Baranchikov A.E., Shcherbakov A.B., Tret'yakov Yu.D. [Microwave-hydrothermal Synthesis of Gadolinium-doped Nanocrystalline Ceria in the Presence of Hexamethylenetetramine]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 57, no. 10, pp. 1303–1307. DOI: 10.1134/S003602361210004X.
13. Maksimov V.D., Meskin P.E., CHuragulov B.R. [Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis of Fine BaZrO<sub>3</sub> and BaHfO<sub>3</sub> Powders]. *Inorganic Materials*, 2007, vol. 43, no. 9, pp. 988–993. DOI: 10.1134/S0020168507090142.
14. Maksimov V.D., Meskin P.E., CHuragulov B.R. [Hydrothermal-microwave Synthesis of Fine Disperse Powders of Simple and Complex Zirconium and Hafnium Oxides]. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2008, vol. 2, no. 1, pp. 146–151. DOI: 10.1007/s11700-008-1023-z.
15. Tolchev A.V., Bagautdinova R.R., Kleshchev D.G. [Crystallochemical Aspect of Phase Formation in the  $\gamma$ -FeOOH-H<sub>2</sub>O-NaOH System]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, no. 3, pp. 359–362. DOI: 10.1023/A:1012727718713.
16. Tolchev A.V., Bagautdinova R.R., Kleshchev D.G. [Hydrothermal Synthesis of Anticorrosive Pigment “Iron Mica”]. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2001, no 1, pp. 13–15. (in Russ.)
17. Mirasov V.Sh., Zherebtsov D.A., Kleschyov D.G., Mikhaylov G.G. [Hydrothermal Method of Synthesis of Nano Disperse “Iron Mica”]. *Russian journal of chemistry and chemical technology*, 2014, vol. 57, no. 2, pp. 33–38.
18. Mirasov V.Sh., Zherebtsov D.A., Kleshchev D.G., Krivtsov I.V., Ryabkov Yu.I., German V.A. [Hydrothermal Synthesis of Nanodispersed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Lamellar Shape of Crystals]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 59, no. 6, pp. 529–535. DOI: 10.1134/S003602361406014X.
19. Koga N., Takamoto Sh., Okada S., Tanaka H. [A Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Iron(III) Hydroxide Oxides. Part 1.  $\alpha$ -FeOOH in Banded Iron Formations]. *Thermochimica Acta*, 1995, vol. 254, no. 1, pp. 193–206.

20. Chernov A.A., Givargizov E.I., Bagdasarov Kh.S., Dem'yanets L.N., Kuznetsov V.A., Labochev A.N. *Sovremennaya kristallografiya (v chetyrekh tomakh). T. 3. Obrazovaniye kristallov* [Modern Crystallography (in 4 Volumes). V. 3. Formation of Crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1980, 408 p.

*Received 16 February 2019*

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Гидротермальный синтез нанодисперсной «железной слюдки» из желтого железокисного пигмента / Д.А. Жеребцов, В.Ш. Мирасов, Д.Г. Клещев, Л.Н. Зарипова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 49–57. DOI: 10.14529/chem190205

**FOR CITATION**

Zherebtsov D.A., Mirasov V.Sh., Kleshev D.G., Zaripova L.N. Hydrothermal Synthesis of Nanodispersed “Iron Mica” from Yellow Iron Oxide Pigment. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 49–57. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190205

---