

УДК 669.1:621.762.24

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.290920.65.670

## ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ НАНОПОРОШКІВ МАГНЕТИТУ ТА ЗАЛІЗА ВОДНЕВИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ГІДРОКСИДНОЇ СПОЛУКИ

ТІЄН ХІЄП НГУЄН<sup>1\*</sup>, *аспір.*,  
ТА ДІНЬ СУАН<sup>2</sup>, *аспір.*,  
НГУЄН ТХАНЬ ХУНГ<sup>3</sup>, *аспір.*,  
НГУЄН ДІНЬ ЧІЄН<sup>4</sup>, *маг.*,  
ЛЕ МІНЬ ДИК<sup>5</sup>, *маг.*

<sup>1\*</sup> Кафедра функціональних наносистем і високотемпературних матеріалів, Національний дослідний технологічний університет «Московський інститут сталі та сплавів (МІСіС)», Ленінський пр., 4, 119049, Москва, Росія, тел. +7 (968) 868-13-68; Державний технічний університет ім. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, В'єтнам, e-mail: [htnru7@yandex.ru](mailto:htnru7@yandex.ru), ORCID ID: 0000-0002-3023-556X

<sup>2</sup> Державний технічний університет ім. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, В'єтнам, тел. +84 (983) 59-92-82, e-mail: [dinhxuanta@gmail.com](mailto:dinhxuanta@gmail.com)

<sup>3</sup> Державний технічний університет ім. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, В'єтнам, тел. +84 (983) 82-08-53, e-mail: [thanhhunghvktqs@gmail.com](mailto:thanhhunghvktqs@gmail.com)

<sup>4</sup> Державний технічний університет ім. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, В'єтнам, тел. +84 (975) 32-23-52, e-mail: [nguyendinhchien030687@gmail.com](mailto:nguyendinhchien030687@gmail.com)

<sup>5</sup> Державний технічний університет ім. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, В'єтнам, тел. +84 (985) 59-95-16, e-mail: [minhduclek52@gmail.com](mailto:minhduclek52@gmail.com)

**Анотація.** *Мета роботи* – дослідження основних характеристик процесів отримання нанопорошків магнетиту і заліза водневим відновленням гідроксидної сполуки ( $\alpha$ -FeOOH). *Матеріали і методика.* Нанопорошок гідроксиду  $\alpha$ -FeOOH отриманий хімічним осадженням із водних розчинів нітрату заліза (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (10 мас. %) і лугу NaOH (10 мас. %) за кімнатної температури, pH = 11, в умовах безперервного перемішування. Процеси отримання нанопорошків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe водневим відновленням гідроксиду  $\alpha$ -FeOOH проведені в трубчастій печі «SNOL 0,2/1250». Кристалічну структуру і склад порошкових зразків вивчали методом рентгенофазового аналізу. Розміри і морфологію частинок нанопорошків – сканувальним і просвічувальним електронномікроскопічними методами. Питому поверхню зразків вимірювали методом BET за низькотемпературною адсорбцією азоту. Середній розмір частинок порошків визначали за даними вимірювання величини питомої поверхні. *Результат.* Установлено, що оптимальні температури, які відповідають значенням максимальної питомої швидкості для проведення процесів отримання нанопорошків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та Fe водневим відновленням, дорівнюють 340 та 500 °C відповідно. Отримані продукти являють собою нанопорошки чистих  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та Fe при відновленні після двох годин витримки. Показано, що наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  складаються з частинок невизначеної форми, які схильні до утворення пластівців, вони мають нанометровий розмір (порядку десятків нм) і перебувають у спеченому стані, кожна з них з'єднана з декількома сусідніми частинками перешийками. Наночастинки Fe, головним чином, мають округлу і сферичну форму; їх розмір складає до 100 нм і вони розподіляються роздільно. *Наукова новизна.* Вперше встановлено оптимальні температури для проведення процесів отримання нанопорошків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та Fe водневим відновленням гідроксидної сполуки. *Практична значимість.* Отримані результати досліджень слугуватимуть ля синтезу нанопорошків на основі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe, гарантують прискорення процесів, забезпечення необхідних властивостей нанопорошків, і можуть використовуватися в різних галузях науки, техніки, екології тощо.

**Ключові слова:** нанопорошок; магнетит; залізо; хіміко-металургійний метод; водневе відновлення

## ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ МАГНЕТИТА И ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ГИДРОКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ

ТИЕН ХИЄП НГУЄН<sup>1\*</sup>, *аспір.*,  
ТА ДІНЬ СУАН<sup>2</sup>, *аспір.*,  
НГУЄН ТХАНЬ ХУНГ<sup>3</sup>, *аспір.*,

НГУЕН ДИНЬ ЧИЕН<sup>4</sup>, *маг.*,  
ЛЕ МИНЬ ДЫК<sup>5</sup>, *маг.*

<sup>1\*</sup> Кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов (МИСиС)», Ленинский пр., 4, 119049, Москва, Россия, тел. +7 (968) 868-13-68; Государственный технический университет им. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, Вьетнам, e-mail: [htnru7@yandex.ru](mailto:htnru7@yandex.ru), ORCID ID: 0000-0002-3023-556X

<sup>2</sup> Государственный технический университет им. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, Вьетнам, тел. +84 (983) 59-92-82, e-mail: [dinhxuanta@gmail.com](mailto:dinhxuanta@gmail.com)

<sup>3</sup> Государственный технический университет им. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, Вьетнам, тел. +84 (983) 82-08-53, e-mail: [thanhhungvktqs@gmail.com](mailto:thanhhungvktqs@gmail.com)

<sup>4</sup> Государственный технический университет им. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, Вьетнам, тел. +84 (975) 32-23-52, e-mail: [nguyendinhchien030687@gmail.com](mailto:nguyendinhchien030687@gmail.com)

<sup>5</sup> Государственный технический университет им. Ле Куй Дона, 100000, Ханой, Вьетнам, тел. +84 (985) 59-95-16, e-mail: [minhduclek52@gmail.com](mailto:minhduclek52@gmail.com)

**Аннотация.** *Цель работы* – исследование основных характеристик процессов получения нанопорошков магнетита и железа водородным восстановлением гидроксидного соединения ( $\alpha$ -FeOOH). *Материалы и методика.* Нанопорошок гидроксида  $\alpha$ -FeOOH получен химическим осаждением из водных растворов нитрата железа (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (мас. доля, 10 %) и щелочи NaOH (мас. доля, 10 %) при комнатной температуре, pH = 11, в условиях непрерывного перемешивания. Процессы получения нанопорошков  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe водородным восстановлением гидроксида  $\alpha$ -FeOOH проведены в трубчатой печи «SNOL 0,2/1250». Кристаллическую структуру и состав порошковых образцов изучали методом рентгенофазового анализа. Размер и морфологию частиц нанопорошков изучали сканирующим и просвечивающим электронно-микроскопическими методами. Удельную поверхность образцов измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Средний размер частиц порошков определяли по данным измерения величины удельной поверхности. *Результаты.* Установлено, что оптимальные температуры, соответствующие значениям максимальной удельной скорости для проведения процессов получения нанопорошков  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe водородным восстановлением, равны 340 и 500 °C соответственно. Полученные продукты представляют собой нанопорошки чистых  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe при восстановлении после двух часов выдержки. Показано, что наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  состоят из частиц неопределенной формы, которые склонны к образованию хлопьев, они имеют нанометровый размер (порядка десятков нм) и находятся в спеченном состоянии, каждая из них соединена с несколькими соседними частицами перешейками. Наночастицы Fe главным образом имеют округлую и сферическую форму; их размер составляет до 100 нм и они распределяются раздельно. *Научная новизна.* Впервые установлены оптимальные температуры для проведения процессов получения нанопорошков  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe водородным восстановлением гидроксидного соединения. *Практическая значимость.* Полученные результаты исследований послужат основой для синтеза нанопорошков на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe, гарантируют ускорение процессов, обеспечение необходимых свойств нанопорошков и могут использоваться в различных областях науки, техники, экологии и др.

**Ключевые слова:** нанопорошок; магнетит; железо; химико-металлургический метод; водородное восстановление

## MAIN CHARACTERISTICS OF SYNTHESIZING PROCESSES OF MAGNETITE AND IRON NANOPOWDERS BY HYDROGEN REDUCTION FROM HYDROXIDE COMPOUND

TIEN HIEP NGUYEN<sup>1\*</sup>, *Postgrad. Stud.*,  
TA DINH XUAN<sup>2</sup>, *Postgrad. Stud.*,  
NGUYEN THANH HUNG<sup>3</sup>, *Postgrad. Stud.*,  
NGUYEN DINH CHIEN<sup>4</sup>, *Master of Engineering*,  
LE MINH DUC<sup>5</sup>, *Master of Engineering*

<sup>1\*</sup> Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, National University of Science and Technology "MISIS", 4, Leninskiy Ave., 119049, Moscow, Russia, tel. +7 (968) 868-13-68; Le Quy Don Technical University, 100000, Hanoi, Vietnam, e-mail: [htnru7@yandex.ru](mailto:htnru7@yandex.ru), ORCID ID: 0000-0002-3023-556X

<sup>2</sup> Le Quy Don Technical University, 100000, Hanoi, Vietnam, tel. +84 (983) 59-92-82, e-mail: [dinhxuanta@gmail.com](mailto:dinhxuanta@gmail.com)

<sup>3</sup> Le Quy Don Technical University, 100000, Hanoi, Vietnam, tel. +84 (983) 82-08-53, e-mail: [thanhhungvktqs@gmail.com](mailto:thanhhungvktqs@gmail.com)

<sup>4</sup> Le Quy Don Technical University, 100000, Hanoi, Vietnam, tel. +84 (975) 32-23-52, e-mail: [nguyendinhchien030687@gmail.com](mailto:nguyendinhchien030687@gmail.com)

<sup>5</sup> Le Quy Don Technical University, 100000, Hanoi, Vietnam, tel. +84 (985) 59-95-16, e-mail: [minhduclek52@gmail.com](mailto:minhduclek52@gmail.com)

**Abstract. Purpose.** Study of the main characteristics of synthesizing processes of magnetite and iron nanopowders by hydrogen reduction from hydroxide compound ( $\alpha$ -FeOOH). **Materials and methods.**  $\alpha$ -FeOOH hydroxide nanopowder was obtained by chemical precipitation from aqueous solutions of iron (III) nitrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (10 wt. %) and alkali NaOH (10 wt. %) at room temperature, pH = 11, under the condition of continuous stirring. Synthesizing processes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Fe nanopowders by hydrogen reduction of hydroxide  $\alpha$ -FeOOH were carried out in a tubular furnace "SNOL 0.2/1250". The study of the crystal structure as well as the composition of the powder samples was performed by X-ray phase analysis. The size and morphology of nanopowder particles were investigated by scanning and transmission electron microscopes. The specific surface area of the powders was measured by using BET method by low-temperature nitrogen adsorption. The average size of the powders articles was determined *via* the measured value of specific surface area. **Results.** It has been established that the optimal temperatures corresponding to the values of the maximum specific rate for carrying out the synthesizing processes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Fe nanopowders by hydrogen reduction are 340 and 500 °C, respectively. The resulting products are nanopowders of pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Fe after being through hydrogen reduction process for 2 hours. It was shown that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles consist of particles with indefinite shape, which are prone to the formation of flakes. They have a nanometer size (about tens of nm) and are in a sintered state with connections to several neighboring particles by isthmuses. Fe nanoparticles are mainly rounded and spherical, up to one hundred nm in size and distributed separately. **Originality.** For the first time, the optimal temperatures have been established for synthesizing processes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Fe nanopowders by hydrogen reduction from hydroxide compound. **Practical value.** The research results will serve as a basis for the synthesis of nanopowders based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Fe, guarantee the acceleration of processes, ensure the necessary properties of nanopowders and can be used for various fields of science, technology, ecology and oth.

**Keywords:** nanopowder; magnetite; iron; chemical-metallurgy method; hydrogen reduction

**Вступ.** Наразі матеріали на основі заліза і магнетиту, зокрема, нанопорошки (НП) знайшли широке застосування в різних галузях науки, техніки, екології, в медицині тощо [1–4]. Наприклад, НП Fe часто застосовують як активні магнітні адсорбенти для очищення ґрунтів і стічних вод від забруднень і токсичних сполук [5–8]. Крім того, НП Fe і також володіють відмінними магнітними властивостями і можуть легко керуватися в магнітному полі [9; 10]. А наночастинки (НЧ)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , функціоналізовані біомолекулами (антитілами, ферментами, нуклеотидами та ін.) для націлювання або впізнання біологічних систем можуть бути використані як матеріали для адресної доставки лікарських препаратів. Сферою застосування наночастинок магнетиту постає також магнітна гіпертермія з метою знищення пухлинних клітин [3; 10; 11]. Тому синтез НП Fe і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  відіграє важливу роль, оскільки має широкі галузі їх застосування.

Синтез НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe здійснюється різними способами, більшість з яких характеризується низкою недоліків, як от: знижена продуктивність, високі витрати енергії [3; 12–14]. Хіміко-металургійний

метод, який включає етапи хімічного осадження кисневмісних сполук металів і водневого відновлення отриманих сполук, являє собою високоефективний метод із точки зору економії енергії, можливості утилізації промислових відходів як вихідної сировини і можливості регулювати розмірні характеристики наночастинок у ході отримання [15–18].

Великий недолік хіміко-металургійного методу синтезу НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe полягає у низькій продуктивності у зв'язку з низькою швидкістю процесу водневого відновлення гідроксидної сполуки за умов витримки за низьких температур. У той же час надмірне збільшення температури відновлення не рекомендується, оскільки це зумовлює інтенсивний перебіг процесів агрегації і спікання НЧ та, відповідно, формування частинок розміром поза нанометровим діапазоном [19; 20].

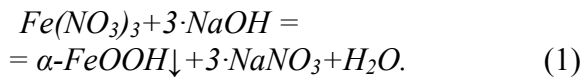
Тому вивчення основних характеристик процесів синтезу НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe хіміко-металургійним методом для встановлення оптимальних тимчасово-температурних параметрів із гарантією необхідних властивостей отриманих продуктів – це важливе науково-практичне завдання.

Метою роботи стало визначення

основних параметрів процесів синтезу НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{Fe}$  водневим відновленням гідроксидної сполуки для встановлення оптимальних режимів проведення процесів, а також вивчення властивостей отриманих продуктів.

#### Матеріал та методики експерименту.

НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{Fe}$  отримані з НП гідроксиду  $\alpha\text{-FeOOH}$  шляхом прямого водневого відновлення. До цього НП  $\alpha\text{-FeOOH}$  синтезували методом хімічного осадження з водних розчинів нітрату заліза (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (мас. частка, 10 %) і лугу  $\text{NaOH}$  (мас. частка, 10 %) в умовах безперервного перемішування, контролю температури  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$  і величини кислотності  $\text{pH} = 11$ . Реакція осадження гідроксиду описується так:



Контроль  $\text{pH}$  здійснювали  $\text{pH}$ -метром марки «Експерт 001», похибка вимірювань становила  $\pm 0,03$ . За допомогою колби Бунзена і воронки Бюхнера отриманий осад  $\alpha\text{-FeOOH}$  промивали до повного відмивання іонів розчиненої солі, яку контролювали по  $\text{pH}$  розчину над осадом. Потім осад сушили за  $40\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 48 годин і висушений  $\alpha\text{-FeOOH}$  подрібнювали за допомогою лабораторного млина «Fritsch Pulverisette 2».

Отриманий НП  $\alpha\text{-FeOOH}$  використовували для подальшого дослідження.

Для вибору температурних умов проведення процесу водневого відновлення, НП  $\alpha\text{-FeOOH}$  досліджено термогравіметричним (ТГ) методом на установці SDT Q600 (США) за режиму лінійного нагріву зі швидкістю  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  в атмосфері водню в інтервалі температур від  $25$  до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Фазовий склад отриманих зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі «Дифрей-401» (Росія), використовуючи  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Морфологія і розмірні характеристики НЧ зразків досліджені методом СЕМ на мікроскопі TESCAN VEGA 3B (Чехія) і ПЕМ на мікроскопі LEO 912 AB OMEGA (Німеччина). Величину питомої поверхні ( $S_{\text{num}}$ ) зразків визначали методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією азоту за допомогою аналізатора NOVA 1200e (США). Середній розмір частинок порошків  $D_{\text{сер}}$  (м) розраховували за формулою:

$$D_{\text{сер}} = 6/(\rho \cdot S_{\text{num}}), \quad (2)$$

де  $\rho$  – щільність матеріалу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

#### Результати та їх обговорення.

Результати РФА і СЕМ вихідного зразка НП  $\alpha\text{-FeOOH}$  наведені на рисунку 1.

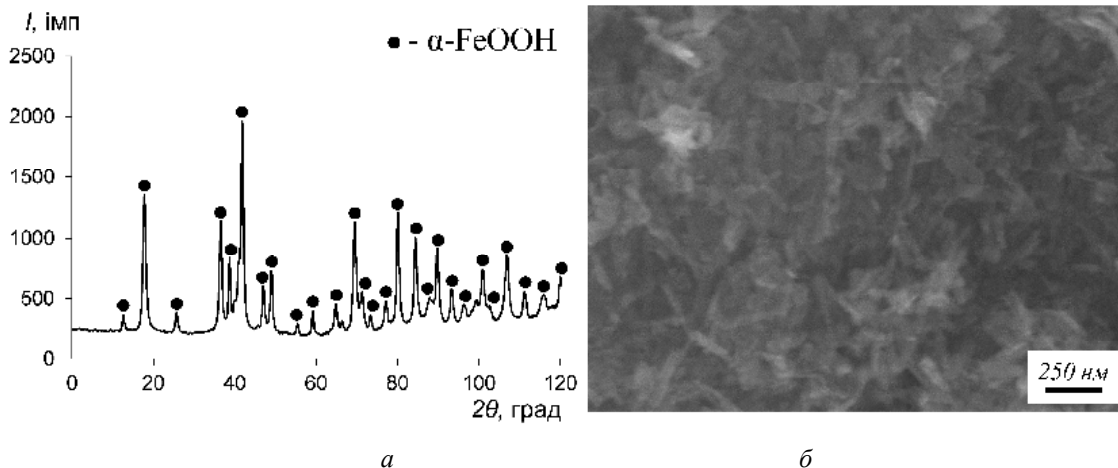


Рис. 1. Рентгенограма (а) і СЕМ-зображення (б) вихідного зразка НП  $\alpha\text{-FeOOH}$

Результат РФА (рис. 1 а) показує, що матеріал досліджуваного зразка однофазний і містить тільки фазу  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Аналіз СЕМ-зображення (рис. 1 б) показує, що НЧ

$\alpha\text{-FeOOH}$  в основному мають щільногочасту форму розміром близько десятків нанометрів за діаметром та до  $200\text{ нм}$  за довжиною.

На рисунку 2 наведено ТГ криві, отримані в ході водневого відновлення НП  $\alpha$ -FeOOH.

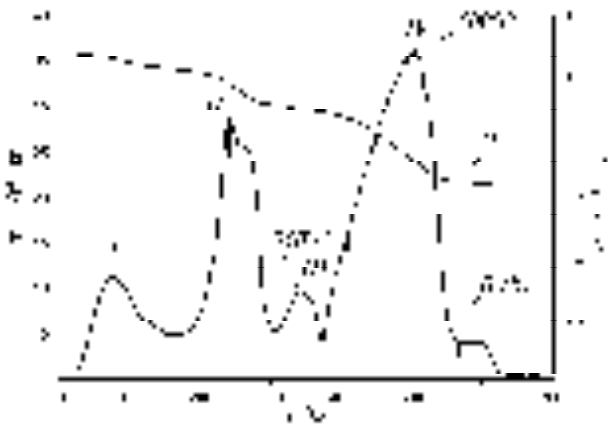
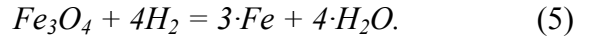
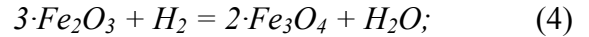
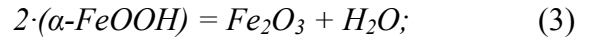


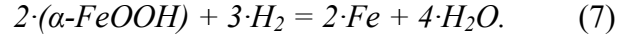
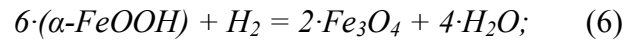
Рис. 2. ТГ криві водневого відновлення НП  $\alpha$ -FeOOH: а – зміна маси, б – швидкість зміни маси

На основі аналізу ТГ-даних (рис. 2) показано, що процес водневого відновлення  $\alpha$ -FeOOH відбувається в чотири етапи. На першому етапі (I) зразок  $\alpha$ -FeOOH втрачає адсорбовану вологу в інтервалі температур від 25 до 180 °С. Другий етап (II) відповідає процесу термічного розкладання  $\alpha$ -FeOOH в інтервалі температур 180...300 °С за реакцією (3), максимальна питома швидкість процесу досягнута за температури 240 °С. Третій етап (III) відповідає перебігу відновлення  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в інтервалі температур 300...375 °С за реакцією (4), питома швидкість процесу досягає максимуму за 340 °С з величиною  $0,298 \cdot 10^{-8}$  кг/с.

У четвертому етапі (IV) відбувається відновлення магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до Fe в інтервалі температур 375...550 °С згідно з реакцією (5), максимальна питома швидкість процесу досягається за температури 500 °С з величиною  $1,079 \cdot 10^{-8}$  кг/с.



Аналіз ТГ-даних дозволяє вибирати оптимальні температури для проведення процесів отримання НП Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Fe водневим відновленням, які відповідають значенням максимальної питомої швидкості в етапах III і IV. Ці температури дорівнюють 340 і 500 °С для отримання НП Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Fe відповідно. Процеси водневого відновлення НП  $\alpha$ -FeOOH за оптимальних температур (340 і 500 °С) проведені в трубчастій печі «SNOL 0,2/1250», час витримки склав 2 години. Хімічні реакції для отримання НП Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Fe такі:



Після відновлення в трубчастій печі отримані НП пасивовані в атмосфері рідкого азоту і використовуються в подальших дослідженнях.

На рисунку 3 показано результати РФА продуктів відновлення  $\alpha$ -FeOOH за температури 340 і 500 °С.

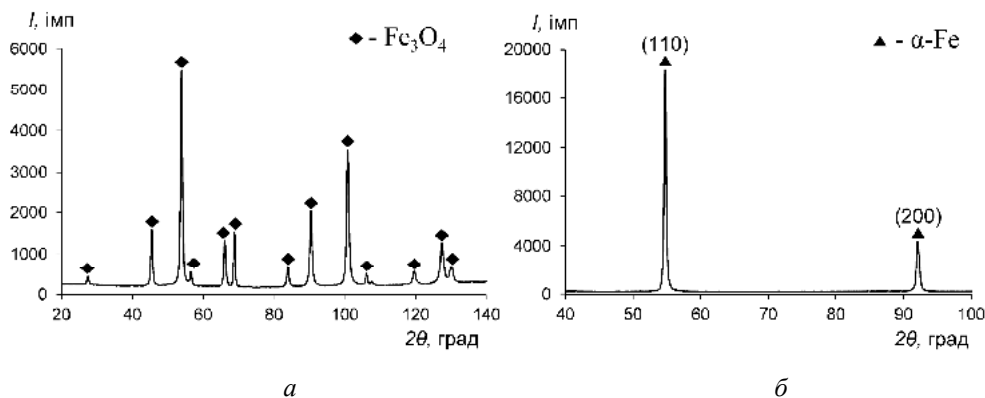


Рис. 3. Рентгенограми продуктів водневого відновлення НП  $\alpha$ -FeOOH за  $T = 340$  °С (а) і  $500$  °С (б)

РФА продукту водневого відновлення за температури 340 °С (рис. 3 а) показав, що зразок містить тільки кристалічну фазу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , інших фаз не виявлено, тобто отриманий продукт являє собою НП чистого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , відновлення НП  $\alpha\text{-FeOOH}$  за 340 °С було повним після 2 годин витримки.

РФА продукту водневого відновлення за температури 500 °С після 2 годин витримки

(рис. 3 б) виявив, що матеріал досліджуваного зразка однофазний, і складається тільки з частинок НП  $\alpha\text{-Fe}$  з ОЦК кристалічною ґраткою.

На рисунку 4 наведено результати СЕМ і ПЕМ-зображень отриманих продуктів відновлення  $\alpha\text{-FeOOH}$  за температур 340 і 500 °С.

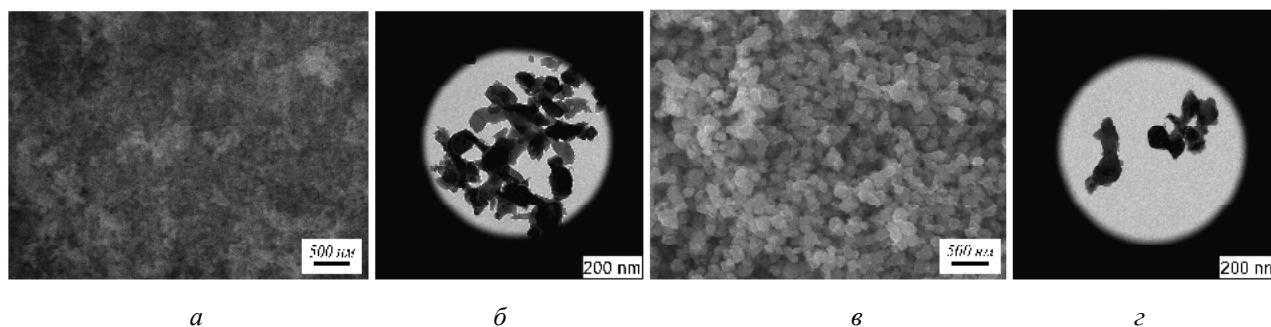


Рис. 4. СЕМ і ПЕМ-зображення НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а, б) і Fe (в, г)

З рисунка 4 а, б видно, що НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  складається з частинок невизначеної форми, які схильні до утворення пластівців. НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  головним чином мають нанометровий розмір (близько десятків нм) і перебувають у спеченому стані, кожна з них з'єднана з декількома сусідніми частинками перешийками.

Аналіз СЕМ і ПЕМ-зображень зразка НП Fe (рис. 4 б г) показує, що НЧ Fe в основному мають округлу і сферичну форму, їх розмір складає близько 100 нм і вони розподіляються роздільно.

Результат вимірювання  $S_{num}$  і розрахунку середнього розміру частинок  $D_{сер}$  отриманих порошкових зразків наведено в таблиці.

Таблиця

Результат вимірювання  $S_{num}$  і  $D_{сер}$  частинок порошкових зразків

№ п/п	Зразок	Спосіб отримання	$S_{num}$ , (м <sup>2</sup> /г)	$D_{сер}$ , (нм)
1	НП $\alpha\text{-FeOOH}$	хімічне осадження	39,5	44
2	НП $\text{Fe}_3\text{O}_4$	водневе відновлення за 340 °С	21,7	53
3	НП Fe	водневе відновлення за 500 °С	15,8	48

Результат вимірювання величин питомої поверхні  $S_{num}$  підтверджує, що процеси спікання і агрегування утворених НЧ за водневого відновлення викликають зменшення величини питомої поверхні отриманих продуктів (НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe) порівняно з вихідним зразком НП  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Розрахунок середнього розміру частинок порошоків  $D_{сер}$  за даними  $S_{num}$  і формулою (2) показує, що всі отримані НП мають нанометровий розмір (менше 60 нм), результати цього добре узгоджуються з результатом дослідження розміру зразків (НП  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe) методом СЕМ і ПЕМ.

**Висновок.** Вивчено основні характеристики процесів отримання НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe водневим відновленням гідроксидної сполуки. На підставі аналізу ТГ-даних встановлено оптимальні температури для проведення процесів отримання НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe водневим відновленням, які відповідають значенням максимальної питомої швидкості (340 і 500 °С) відповідно. Отримані продукти являють собою НП чистих  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe за відновлення після 2 годин витримки.

Досліджено розмір та морфологію вихідного матеріалу (НП  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) та отриманих зразків (НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і Fe).

Показано, що НЧ  $\alpha$ -FeOОН в основному володіють щільногочастою формою розмірами:  $D_{сер}$  близько десятків нанометрів по діаметру та довжиною до 200 нм. Установлено форму, розміри та інші

особливості частинок, з яких складаються НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Fe.

Отримані результати досліджень мають наукове та практичне значення.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bhushan B. (Ed.). *Springer Handbook of Nanotechnology*. 4th edition. Berlin : Springer-Verlag Heidelberg, 2017. 1500 p.
2. Внуков А. А., Рослик И. Г., Головачев А. Н., Белая А. В., Черанев Р. М. Влияние технологических параметров электролиза и состава электролита на физические свойства дисперсного железа. *Металлознавство та термічна обробка металів*. 2016. № 4. С. 15–21.
3. Каргин Д. Б., Конюхов Ю. В., Бисекен А. Б., Лилеев А. С., Карпенков Д. Ю. Структура, морфология и магнитные свойства нанопорошков гематита и маггемита, полученных из прокатной окалины. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 2. С. 146–154. URL: <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-2-146-154>
4. Nguyen V. M., Karunakaran G., Nguyen T. H., Kolesnikov E. A., Alymov M. I., Levina V. V., Konyukhov Yu. V. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe + 0.5 %C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles. *Letters on Materials*. 2020. Vol. 10 (2). Pp. 174–178. URL: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-174-178>
5. Конохов Ю. В. Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод от ионов свинца, меди и цинка. *Сталь*. 2018. № 2. С. 62–68.
6. Schrick B., Hydutsky B.W., Blough J. L., Mallouk T. E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*. 2004. № 16. Pp. 2187–2193. URL: <https://doi.org/10.1021/cm0218108>
7. Crane R. A., Scott T. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. № 211. Pp. 112–125. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
8. Huber D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*. 2005. № 1. Pp. 482–501. URL: <https://doi.org/10.1002/sml.200500006>
9. Нгуен Т. Х., Конюхов Ю. В., Нгуен В. М., Левина В. В., Карпенков Д. Ю. Магнитные свойства нанопорошков Fe, Co, Ni, полученных химико-металлургическим методом. *XXII Международная конференция по постоянным магнитам*. 2019. С. 104.
10. Каргин Д. Б., Мухамбетов Д. Г., Конюхов Ю. В., Алтынов Е. А., Азнабакиев К. Р. Магнитные свойства нанопорошков железа и его оксидов, полученных из прокатной окалины. *XXII Международная конференция по постоянным магнитам*. 2019. С. 106.
11. Рудаковская П. Г., Белоглазкина Е. К., Мажуга А. Г., Клячко Н. Л., Кабанов А. В., Зык Н. В. Синтез наночастиц магнетит – золото, имеющих структуру типа ядро – оболочка. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2015. Т. 56. № 3. С. 181–189.
12. Нгуен Т. Х., Нгуен В. М. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля. *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. № 1. С. 22–28. URL: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-22-28>
13. Конюхов Ю. В., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л., Кузнецов Д. В., Хрустов Е. Н. Дисперсность и морфология ультрадисперсных порошков железа, полученных золь – гель методом. *Физика и химия обработки материалов*. 2005. № 4. С. 77–80.
14. Конюхов Ю. В., Нгуен В. М. Кинетические закономерности водородного восстановления нанопорошка железа в различных слоях. *XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике*. 2018. С. 53–54.
15. Конюхов Ю. В., Нгуен В. М., Рыжонков Д. И. Кинетические закономерности процессов водородного восстановления нанопорошка  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при энерго-механической обработке в электромагнитном поле. *Физика и химия обработки материалов*. 2018. № 1. С. 66–74.
16. Кушнир Ю. А., Внуков А. А., Головачев А. Н., Ковзик А. Н. Оценка коррозионной стойкости химических осадочных покрытий на основе меди и олова для защиты сварочной проволоки. *Металлознавство та термічна обробка металів*. 2018. № 3. С. 47–53. URL: <https://doi.org/10.30838/J.PMHTM.2413.250918.47.398>
17. Ryzhonkov D. I., Konyukhov Yu. V., Nguyen V. M. Kinetic Regularities and Mechanisms of Hydrogen Reduction of Nanosized Oxide Materials in Thin Layers. *Nanotechnologies in Russia*. 2017. Vol. 12, № 11–12. Pp. 620–626. URL: <https://doi.org/10.1134/S1995078017060076>
18. Конюхов Ю. В., Левина В. В., Рыжонков Д. И., Пузик И. И. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ. *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3, № 5–6. С. 158–163.
19. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. Москва : Мир, 1983. 360 с.

20. Ръжонков Д. И., Арсентьев П. П., Яковлев В. В. Теория металлургических процессов. Москва : Металлургия, 1989. 392 с.

## REFERENCES

1. Bhushan B. (Ed.). Springer Handbook of Nanotechnology: 4th edition. Berlin : Springer-Verlag Heidelberg, 2017, 1500 p.
2. Vnukov A.A., Roslik I.G., Golovachev A.N., Belaya A.V. and Cheranov R.M. *Vliyaniye tehnologicheskikh parametrov `elektroliza i sostava `elektrolita na fizicheskie svoystva dispersnogo zheleza* [Influence of technological parameters of electrolysis and the composition of the electrolyte on the physical properties of the dispersed iron]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Physical Metallurgy and Heat Treatment of Metals]. 2016, no. 4, pp. 15–21. (in Russian).
3. Kargin D.B., Konyukhov Yu.V., Biseken A.B., Lileev A.S. and Karpenkov D.Yu. *Struktura, morfologiya i magnitnye svoystva nanoporoshkov gematita i maghemita, poluchennykh iz prokatnoy okaliny* [ Structure, morphology and magnetic properties of hematite and maghemite nanopowders produced from rolling scale]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya. Ferrous Metallurgy]. 2020, vol. 63, no. 2, pp. 146–154. (in Russian). URL: <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-2-146-154>
4. Nguyen V.M., Karunakaran G., Nguyen T.H., Kolesnikov E.A., Alymov M.I., Levina V.V. and Konyukhov Yu.V. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe + 0.5 %C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles. *Letters on Materials*. 2020, vol. 10 (2), pp. 174–178. URL: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-174-178>
5. Konyukhov Yu.V. *Primeneniye nanoporoshkov zheleza dlya ochistki stochnykh vod ot ionov svinca, medi i cinka* [Heavy-metal extraction from wastewater by means of iron nanopowder]. *Stal'* [Steel]. 2018, vol. 48, no. 2, pp. 135–141. URL: <https://doi.org/10.3103/S0967091218020080>
6. Schrick B., Hydutsky B.W., Blough J.L. and Mallouk T.E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*. 2004, no. 16, pp. 2187–2193. URL: <https://doi.org/10.1021/cm0218108>
7. Crane R.A., Scott T. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, no. 211, pp. 112–125. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
8. Huber D.L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*. 2005, no. 1, pp. 482–501. URL: <https://doi.org/10.1002/sml.200500006>
9. Nguyen T.H., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Levina V.V. and Karpenkov D.Yu. *Magnitnye svoystva nanoporoshkov Fe, Co, Ni, poluchennykh himiko-metallurgicheskim metodom* [Magnetic properties of Fe, Co, Ni nanopowders produced by chemical-metallurgy method]. *XXII Mezhdunarodnaya konferenciya po postoyannym magnitam* [XXII-th International conference on permanent magnets]. 2019, p. 105. (in Russian).
10. Kargin D.B., Mukhambetov D.G., Konyukhov Y.V., Altynov E.A. and Aznabakiev K.R. *Magnitnye svoystva nanoporoshkov zheleza i ego oksidov, poluchennykh iz prokatnoy okaliny* [Magnetic properties of iron and iron oxide nanopowders produced from rolling mill scale]. *XXII Mezhdunarodnaya konferenciya po postoyannym magnitam* [XXII-th International conference on permanent magnets]. 2019, pp. 107. (in Russian).
11. Rudakovskaya P.G., Beloglazkina E.K., Mazhuga A.G., Klyachko N.L., Kabanov A.V. and Zyk N.V. *Sintez nanochastich magnetit – zoloto, imeyushchikh strukturu tipa yadro – obolochka* [Synthesis of magnetite-gold nanoparticles with core-shell structure]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya* [Moscow University Chemistry Bulletin. Series 2 : Chemistry]. 2015, vol. 56, no. 3, pp. 181–189. (in Russian).
12. Nguyen T.H. and Nguyen V.M. *Vliyaniye poverhnostno-aktivnykh veschestv na dispersnost' nanoporoshkov zheleza, kobal'ta i nikel'ya* [The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya* [Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings]. 2020, no. 1, pp. 22–28. (in Russian). URL: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-22-28>
13. Konyukhov Yu.V., Levina V.V., Dzidziguri E.L., Kuznetsov D.V. and Khrustov Ye.N. *Dispersnost' i morfologiya ul'tradispersnykh poroshkov zheleza, poluchennykh zol'-gel' metodom* [Dispersion and morphology of ultradispersed iron powders produced by sol-gel method]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and chemistry of materials treatment], 2005, no. 4, pp. 77–80. (in Russian).
14. Konyukhov Yu.V. and Nguyen V.M. *Kineticheskie zakonomernosti vodorodnogo vosstanovleniya nanoporoshka zheleza v razlichnykh sloyakh* [Kinetic regularities of hydrogen reduction of iron nanopowder in various layers]. *XXXV Vserossiyskiy simpozium molodykh uchenykh po khimicheskoy kinetike* [XXXV Russian symposium of young scientists on chemical kinetics]. 2018, pp. 53–54. (in Russian).
15. Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M. and Ryzhonkov D.I. *Kineticheskie zakonomernosti processov vodorodnogo vosstanovleniya nanoporoshka  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri `energo-mehanicheskoj obrabotke v `elektromagnitnom pole* [Kinetics of reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Inorganic Materials: Applied Research]. 2019, vol. 10, no. 3, pp. 706–712. URL: <https://doi.org/10.1134/S2075113319030171> (in Russian).



16. Kushnir Yu. A., Vnukov A.A., Golovachev A.N. and Kovzik A.N. *Ocenka korrozionnoj stojkosti himicheski osazhdennykh pokrytij na osnove medi i olova dlya zaschity svarochnoj provoloki* [Estimation of corrosion stability of chemically deposited coatings on the basis of copper and tin for protection of welding wire]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Physical Metallurgy and Heat Treatment of Metals]. 2018, no. 3, pp. 47–53. (in Ukrainian). URL: <https://doi.org/10.30838/J.PMHTM.2413.250918.47.398> (in Russian).

17. Ryzhonkov D.I., Konyukhov Yu.V. and Nguyen V.M. Kinetic Regularities and Mechanisms of Hydrogen Reduction of Nanosized Oxide Materials in Thin Layers. *Nanotechnologies in Russia*. 2017, vol. 12, no. 11–12, pp. 620–626. URL: <https://doi.org/10.1134/S1995078017060076>

18. Konyukhov Yu.V., Levina V.V., Ryzhonkov D.I. and Puzik I.I. *Svoistva nanorazmernykh poroshkov zheleza, poluchennykh khimiko-metallurgicheskim metodom s primeneniem poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Properties of nanosized iron powders produced by chemical-metallurgy method using surfactants]. *Rossiiskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia]. 2008, vol. 3, no. 5–6, pp. 158–163. (in Russian).

19. Braun M., Dollimore D. and Galvei A. *Reaktsii tverdykh tel* [Solid reactions]. Moscow : Mir Publ., 1983, 360 p. (in Russian).

20. Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P. and Yakovlev V.V. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow : Metallurgiya Publ., 1989, 392 p. (in Russian).

Надійшла до редакції: 31.08.2020 р.