ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2022, том 86, № 5, с. 614–620

УДК 537.528:53.097:546.05:546.02

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ В КОНТАКТЕ С ЖИДКОСТЬЮ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2022 г. А. В. Хлюстова[1], М. Н. Шипко[2,] *, Н. А. Сироткин[1], А. В. Агафонов[1], М. А. Степович[3]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук”, Иваново, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина”, Иваново, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского”, Калуга, Россия*

**E-mail: michael-1946@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.
После доработки 24.12.2021 г.
Принята к публикации 21.01.2022 г.

Методом безреагентного синтеза в низкотемпературной плазме электрического разряда в контакте с жидкостью получены различные структуры оксидов железа. Экспериментальные результаты интерпретированы в рамках геометрической модели, построенной на основе данных о слоистой структуре оксидов железа. Предложен механизм трансформации решетки FeO в одну из полиморфных модификаций Fe_3O_4 или Fe_2O_3.

DOI: 10.31857/S0367676522050106

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многочисленные исследования наночастиц оксидов железа, они до сих пор вызывают повышенный интерес в связи с их применением в биомедицинских препаратах, используемых при доставке лекарственных средств, в качестве сорбентов, в магнитной сепарации [1–6]. Широкое варьирование их магнитных свойств и, как следствие, их практическое применение определяется соотношением кислорода и железа, структурным состоянием, размерами наночастиц или кластеров, спецификой межкластерного взаимодействия [7]. В свою очередь структурное состояние оксидов железа зависит от методики синтеза наноструктур, специфики внешних физико-химических воздействий на атомы железа и кислорода при их гомогенной нуклеации. В настоящее время механизм формирования и трансформации наночастиц оксидных фаз FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 рассмотрен во многих работах [8–13]. Показано, что трансформация фаз друг в друга реализуется в результате их взаимодействия с кислородом и бездиффузионного смещения катионов и их вакансий относительно друг друга [9–11, 14]. Однако единого ключа к расшифровке механизма атомной нуклеации при безреактивном методе образования наночастиц или нанокластеров оксидов железа и их трансформации друг в друга до сих пор не существует. Допускается превалирующее влияние диффузии кислорода на превращение $FeO \leftrightarrow Fe_2O_3$ вследствие удаления или притока ионов кислорода с образованием или аннигиляцией кислородных вакансий. При этом игнорируются особенности межатомных взаимодействий, которые лимитируются внутренними электрическими и магнитными полями [15]. Вместе с тем, для построения модели, трактующей изменение наноструктуры оксидов железа, представляет интерес изучение гомогенной нуклеации наночастиц оксидов железа в низкотемпературной плазме, содержащей ионы кислорода и железа с применением безреагентного метода их образования и в присутствии значительных градиентов электрических полей [16].

Целью настоящей работы являлось получение нанокластеров оксидов железа, а также изучение особенностей атомной нуклеации их нанокластерной структуры при воздействии внешнего электрического поля $(1–5) \cdot 10^6$ В/м, построение модели, обеспечивающей понимание вариации магнитных свойств полученных оксидов железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксидов железа осуществляли при действии низкотемпературной плазмы электрического разряда в дистиллированной воде. Блок-

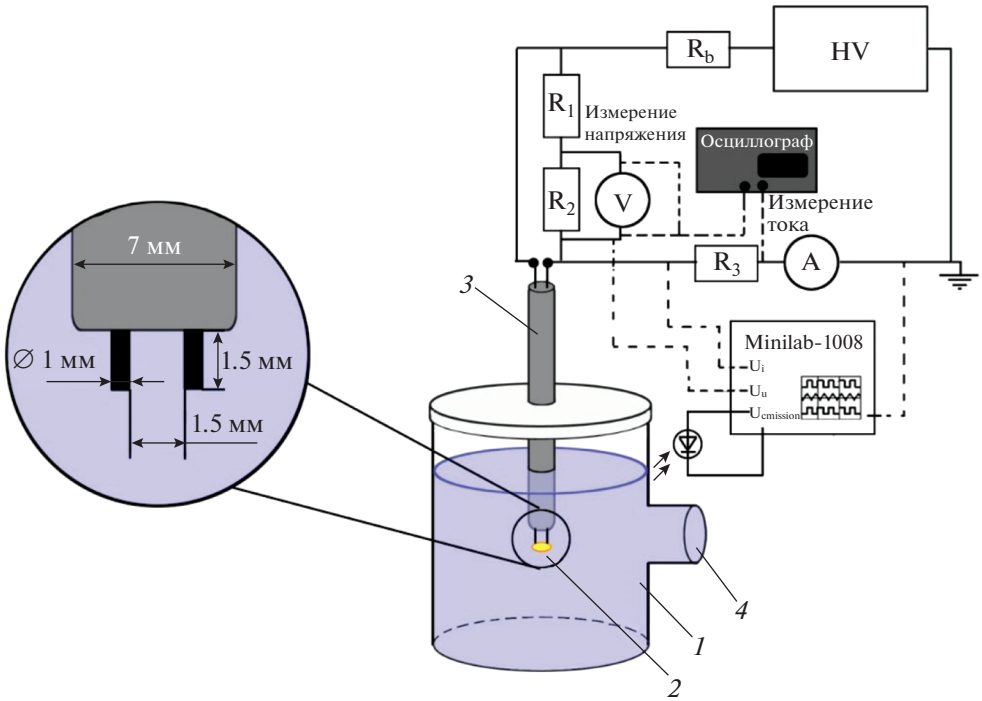

Рис. 1. Блок-схема установки безреагентного метода формирования оксидов железа: *1* – разрядная ячейка с дистиллированной водой, *2* – область разряда, *3* – керамическая трубка с железными стержнями, *4* – кварцевое окно.

схема экспериментальной установки безреагентного метода формирования оксидов железа представлена на рис. 1. Плазма возникает внутри газового пузыря, образующегося в дистиллированной воде при возбуждении электрического разряда между двумя железными электродами диаметром 1 мм, находящимися на расстоянии 1.5 мм друг от друга. Разряд инициировался источником высокого напряжения БП-0.25-2, включающим дополнительную схему стабилизации и позволяющим поддерживать напряжение до 5 кВ. Разность потенциалов между электродами варьировали от 0.5 до 1.5 кВ, а силу тока – в пределах 0.25–0.8 А. Параметры разряда регистрировали с помощью цифрового осциллографа ADS-2072, а его внешний вид детектировали фотокамерой (4) и визуализировали на экране компьютера. Разряд, используемый для синтеза наночастиц оксидов железа, горит в импульсном режиме. Средняя частота импульсов составляет 4–6 Гц, длительность одного разрядного импульса около 1.5 мс. Образовавшийся после действия плазмы раствор с осадком из оксидов железа анализировали методом динамического рассеяния света (Malvern Zetasizer Nano), что позволило определить размер частиц и ζ-потенциал их поверхности. После центрифугирования и фильтрации осадка его высушивали при 150°С в течение 2 ч. Структуру поверхности частиц и их размеры анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3SBH. Магнитные свойства частиц: удельную намагниченность насыщения σ_s, коэрцитивную силу ν_c, поле анизотропии H_A, остаточную намагниченность, форму петли магнитного гистерезиса – измеряли при 300 К на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

Для изучения особенностей структуры и состава оксидов железа использовали результаты рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием дифрактометра Д2РН и SEP. Мессбауэровские спектры получены на спектрометре MS 1104-EM при температуре 300 К. Их обработку осуществляли по программе Univem MS. Изомерный сдвиг спектров определяли относительно α-Fe.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронномикроскопические изображения частиц порошков оксидов железа, полученных при действии плазмы при токах 0.25 и 0.8 А после высушивания осадка приведены на рис. 2. Видно, что частицы представляют собой агрегаты различной морфологии и имеют размеры 300–350 нм. При этом по данным метода динамического рассеяния света размеры частиц этих оксидов железа в растворе составляли 100–120 нм и были несоизмеримы с размерами газовых пу-

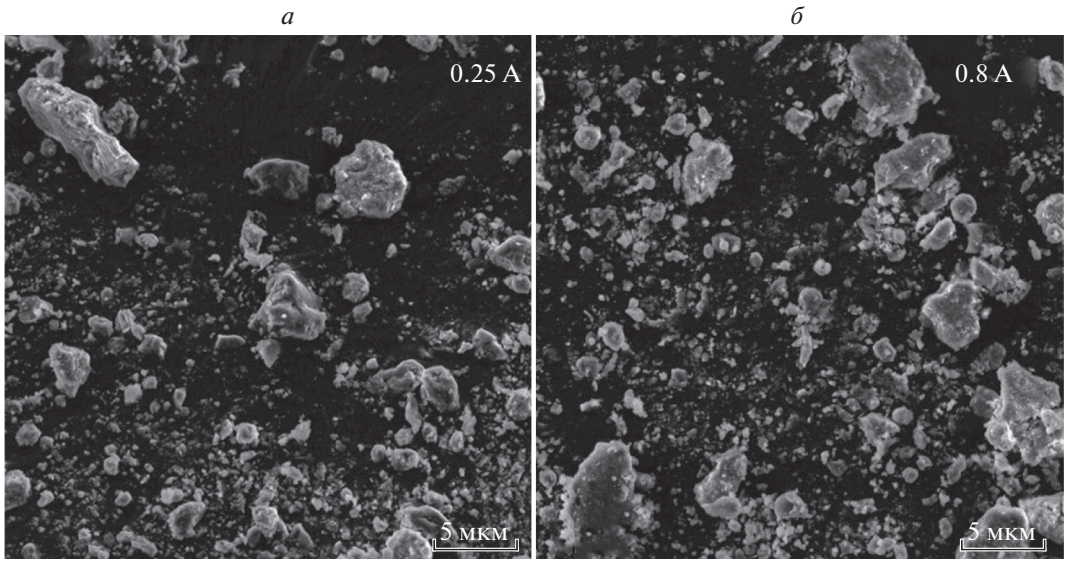

Рис. 2. Электронные микрофотографии нанокластеров оксидов, полученных в низкотемпературной плазме после высушивания осадка.

зырьков. Поэтому процесс формирования кластеров оксидов железа можно представлять как их зародышеобразование из отдельных атомов железа и кислорода, их рост в объеме пузырька до размера кластеров 50–120 нм. Увеличение размеров кластеров и образование их агрегатов происходит при высушивании осадка в результате контакта соседних кластеров, инициирующего агрегирование. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) образующиеся агрегаты представляют собой сложные агломераты, соответствующие оксидам железа FeO–Fe_3O_4 после их синтеза при силе тока 0.25 А и

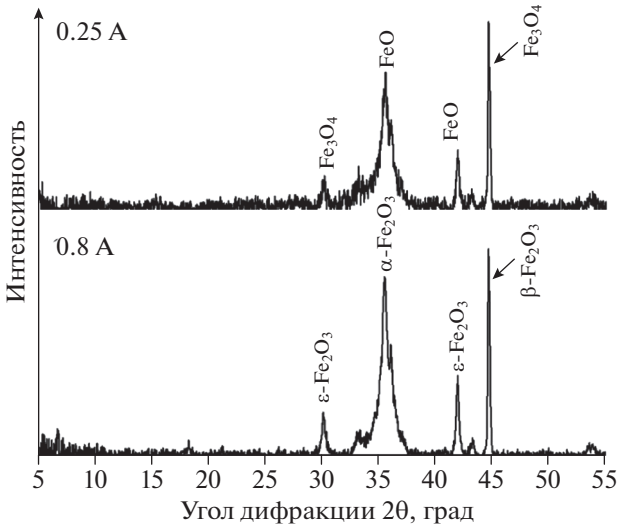

Рис. 3. Рентгенограммы агрегатов оксидов железа после их синтеза при силе тока 0.25 и 0.8 А и последующей сушки осадка.

Fe_2O_3 различных полиморфных модификаций после их синтеза при силе тока 0.8 А. Эти данные не совсем коррелируют с результатами мессбауэровских исследований, которые позволяют “заглянуть” внутрь кластерных агрегатов и проанализировать особенности ближнего порядка в расположении ионов железа (рис. 4). В результате предоставляется возможность оценить локальную структуру нанокластеров и, как следствие, состояние оксидов. Из рис. 4 видно, что в мёссбауэровском спектре порошков, синтезированных при силе тока 0.25 А (рис. 4*а*), наблюдается интенсивный парамагнитный дублет D_1 и три секстиплета малой интенсивности. Параметры секстиплетов C_1 и C_2 характерны для суперагрегатов частиц Fe_3O_4 с высокой концентрацией катионных вакансий в октаэдрических узлах его кристаллической структуры, образующих поверхностный слой частиц. Параметры секстиплета C_3: $H_A = 330$ кЭ, $\delta = 0$ мм/с – указывают на его соответствие ближайшему порядку, характерному α-Fe (табл. 1). В свою очередь, как видно из табл. 1, параметры дублета D_1 ($\Delta = 0.71 \pm 0.01$ мм/с, $\delta = 0.36 \pm 0.01$ мм/с) указывают на его соответствие оксиду железа γ-Fe_2O_3, находящемуся в парамагнитном состоянии. Обработка мёссбауэровского спектра порошков оксидов железа, синтезированных при силе тока 0.8 А (рис. 4*б*), приводит к четырем сверхтонким магнитным структурам СТС, соответствующим двум модификациям Fe_2O_3: секстиплеты C_1 и C_2 со значениями локальных магнитных полей 487 ± 1 и 451 ± 1 кЭ соответствуют магнитоупорядоченной структуре γ-Fe_2O_3 и секстиплет C_3 с более низким значением $H_A = 404 \pm$

± 1 кЭ и более высоким значением квадрупольного расщепления Δ = 0.07 ± 0.01 мм/с соответствует ближнему порядку в расположении ионов железа и кислорода с более заметным искажением кислородных полиэдров, не характерных для α-Fe_2O_3 и γ-Fe_2O_3. По данным рентгенофазового анализа, это может быть магнитоупорядоченная фаза ε-Fe_2O_3 [17]. Параметры сверхтонкой магнитной структуры секстиплета C_4 соответствуют ближнему порядку, характерному для α-Fe, количество которого в два раза больше, чем при синтезе оксидов при силе тока 0.25 А. Изменение напряженности электрического поля в межэлектродном пространстве в результате повышения силы тока сказывается не только на химическом составе оксидов, но и на концентрации дефектов в их структуре, что обуславливает повышение ширины компонентов мессбауэровских спектров. В частности, в суперагрегатах оксидов, синтезированных при силе тока 0.8 А, ширина линий дублета D_2, характерного для FeO, увеличивается в два раза, в сравнении с шириной линий дублета D_2, в спектре порошка, синтезированного при силе тока 0.25 А. Одновременно с этим увеличивается количество FeO и уменьшается количество суперпарамагнитных частиц γ-Fe_2O_3 (табл. 2). В таблице 2 представлено процентное содержание железа в кластерах оксидов железа, синтезированных в низкотемпературной плазме электрического разряда при силе тока 0.25 и 0.8 А. Видно, что изменение силы тока электрического разряда способствует ускорению процесса доставки железа и кислорода в разрядный промежуток. Это способствует изменению состава и структурного состояния наночастиц оксидов железа, а также их размеров. Такие изменения сказываются на магнитных свойствах нанокластеров, что отчетливо проявляется на форме петли магнитного гистерезиса и ее параметрах (рис. 5). Из рис. 5 видно, что увеличение силы разрядного тока при синтезе оксидов железа приводит к увеличению площади петли и коэффициента ее прямоугольности. Увеличиваются такие

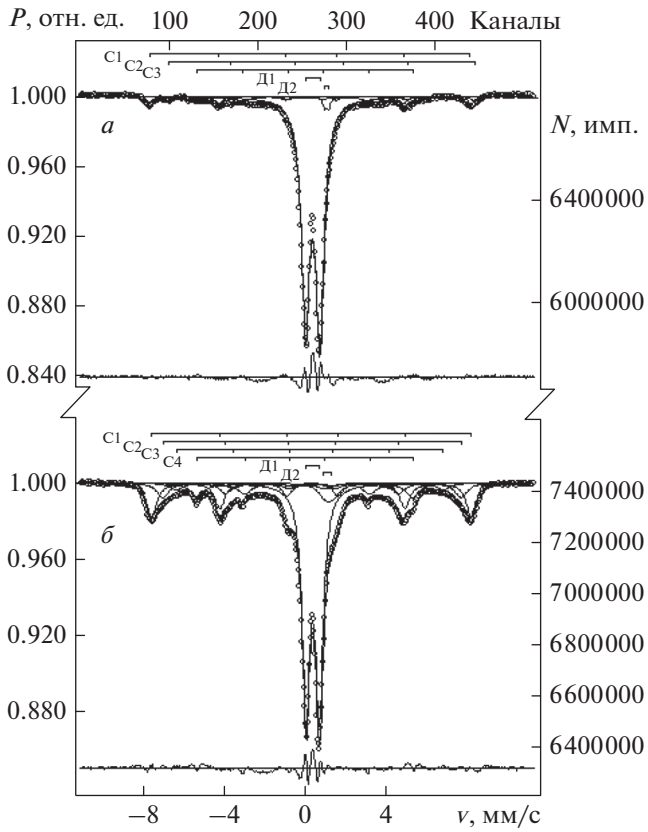

Рис. 4. Мёссбауэровские спектры агрегатов оксидов железа после их синтеза при силе тока 0.25 (*а*) и 0.8 А (*б*).

Таблица 1. Параметры мёссбауэровских спектров агрегатов оксидов железа, синтезированных в плазме электрического разряда

Сила тока, А	Компоненты спектра	Изомерный сдвиг δ, мм/с	Квадрупольный сдвиг Δ, мм/с	Локальное магнитное поле на ядрах Fe^{57} $H_л$, кЭ	Интегральная интенсивность (площадь) спектра *S*, %	Ширина резонансной линии Г, мм/с
0.25	C_1	0.24	-0.04	487	7.1	0.46
	C_2	0.75	–0.13	467	3.3	0.45
	C_3	0	–0.01	330	7.4	0.78
	D_1	0.36	0.71	0	80.5	0.48
	D_2	1.05	0.20	0	1.7	0.23
0.8		0.32	0.03	487	22.4	0.58
	C_2	0.32	0.02	452	9.1	0.58
	C_3	0.24	0.07	404	5.0	0.78
	C_4	0.01	0.01	329	11.3	0.77
	D_1	0.36	0.66	0	49.8	0.45
	D_2	1.15	0.39	0	3.6	0.58

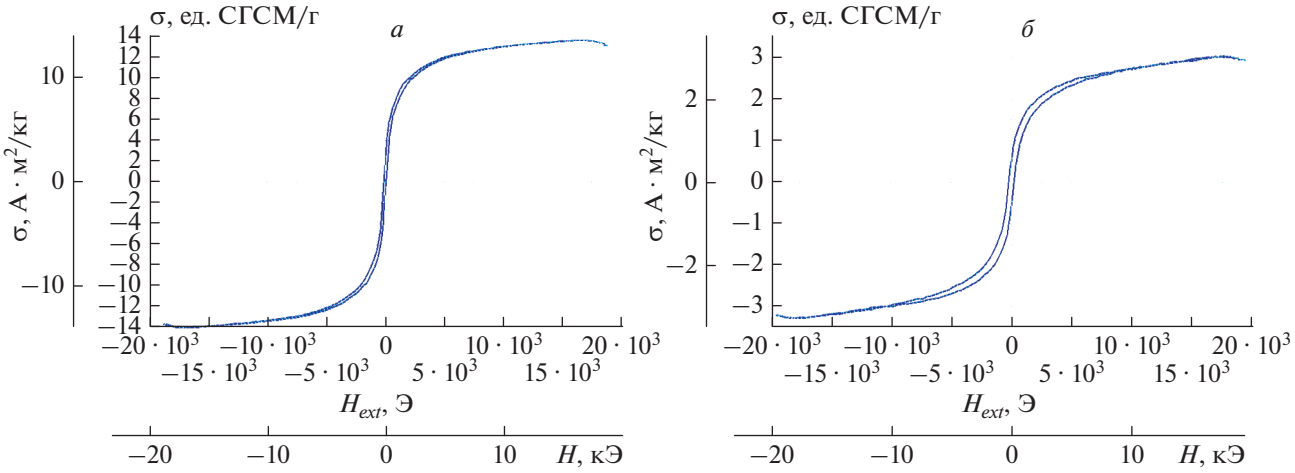

Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса агрегатов оксидов железа, синтезированных в плазме электрического разряда при силе тока 0.25 (*а*) и 0.8 А (*б*).

параметры, характеризующие анизотропию формы частиц и ближнего порядка в расположении ионов железа и кислорода, а также симметрию их кристаллической решетки: поле анизотропии H_k, коэрцитивную силу H_c (табл. 3). Из табл. 3 видно, что намагниченность насыщения наночастиц оксидов железа обусловлена преимущественно присутствием магнетита Fe_3O_4 или магнитоупорядоченного оксидом ε-Fe_2O_3. В то же время анизотропия свойств связана с наличием модификаций оксидов Fe_2O_3, а также с особенностями дефектной структуры [18].

Отмеченные особенности параметров мёссбауэровских спектров и магнитных свойств нанокластеров оксидов железа, синтезированных в плазме электрического разряда, позволяют описать механизмы их взаимных превращений в процессе зародышеобразования и роста наночастиц.

Согласно рентгеноструктурным данным, кристаллические решетки оксидов железа в ряду Fe–FeO–Fe_3O_4–Fe_2O_3 могут быть описаны на базе решеток α-Fe или FeO. Действительно, в решетке FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 имеются общие структурные мотивы, характерные для FeO, а также свойственно слоистое распределение ионов O^{2-} и $Fe^{2+(3+)}$ вдоль определенных направлений. Отдельные плоскости с наиболее плотной упаковкой ионов железа остаются такими же, как в решетке α-Fe. Например, плоскость (111) в α-Fe остается такой же и в FeO, в Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3 [19]. Это позволяет

Таблица 2. Содержание железа в наночастицах оксида железа при их гомогенной нуклеации в плазме электрического разряда при силе тока 0.25 и 0.8 А

Сила тока, А	Наименование оксида					
	α-Fe	FeO	Fe_3O_4	γ-Fe_2O_3 парамагн.	γ-Fe_2O_3 ферро.	ε-Fe_2O_3 ферро.
0.25	7.4	1.7	10.4	80.5	0	0
0.8	11.0	3.2	0	49.8	31.0	5.0

Таблица 3. Магнитные свойства наночастиц оксидов железа, синтезированных в плазме электрического разряда при силе тока 0.25 и 0.8 А

Сила разрядного тока, А	Напряженность поля анизотропии H_k, А/м	Намагниченность насыщения σ_s, А · м²/кг	Остаточная намагниченность σ_z, А · м²/кг	Коэрцитивная сила H_c, кА/м	Коэффициент прямоугольности M_z/M_s
0.25	7808	13.9	1.4	8.3	0.101
0.8	8939	3.02	0.49	17.3	0.161

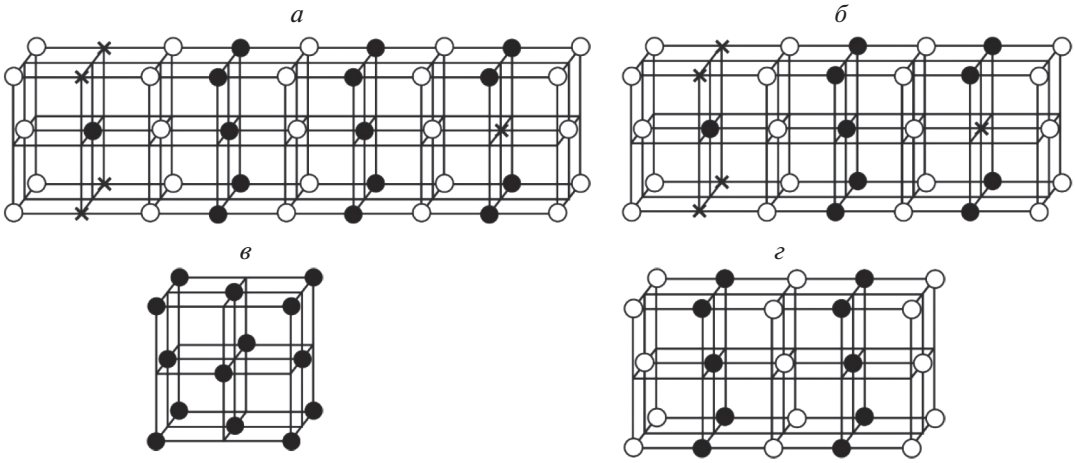

Рис. 6. Чередование плоскостей ионов $Fe^{2+(3+)}$ и O^{2-} в оксидах железа: α-Fe (*а*), FeO (*б*), Fe_3O_4 (*в*), Fe_2O_3 (*г*).

представить идеализированную геометрическую модель упаковки ионов в решетке оксидов железа в виде совокупности чередующихся в направлении [111] кислородных и металлических слоев (рис. 6). Более того, по данным рентгеноструктурных исследований в решетке FeO, γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4 при комнатной температуре присутствуют вакансии [20]. Поэтому в плоскостях ионов железа будут присутствовать вакантные места. В результате в решетке FeO могут встречаться плоскости ионов железа двух типов: содержащие и не содержащие вакансии. Именно вакансии и предоставляют благоприятные условия для ее трансформации в решетку другого типа при незначительном смещении ионов железа к ближайшей кислородной плоскости. Наличие дополнительных катионных вакансий в решетке Fe_3O_4 или Fe_2O_3 обеспечивает различие в чередовании кислородных и металлических плоскостей, способствующих стабилизации их полиморфных модификаций. В соответствии с геометрической моделью различие между структурами Fe_3O_4 и Fe_2O_3 и их полиморфными модификациями заключается в неодинаковой заселенности плоскостей ионами железа, а также их чередования и направлениями их смещения, что обеспечивает специфику отклонения локальной симметрии кислородных полиэдров от кубической. Обнаруженное сходство структурных мотивов оксидов железа в рамках такой модели позволяет объяснить механизм трансформации наноструктуры оксидов в процессе зародышеобразования и роста наночастиц. Исходя из геометрической модели превращение γ-Fe_2O_3 в Fe_3O_4 или γ-Fe_2O_3 может происходить либо в результате внедрения дополнительного кислорода в структуру FeO, либо удаления из нее ионов железа. Уход малых по размеру ионов железа из решетки FeO не вызывает значительных изменений симметрии кристаллической структуры в превращении FeO → Fe_3O_4 или FeO → γ-Fe_2O_3. В случае диффузии кислорода происходит формирование дополнительных кислородных плоскостей, разделяющих слои ионов железа и обеспечивающих сдвиг ионов железа и кислорода из первоначальных положений. Такой процесс в присутствии вакансий, как правило, сопровождается изменением химической связи $Fe^{2+(3+)}$ и вызывает деформацию кристаллической решетки, свойственную, например, оксиду α-Fe_2O_3, не регистрируемого методом мессбауэровской спектроскопии. Более того, высокая скорость трансформации FeO в Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3 связана с высокой диффузионной подвижностью ионов железа, с одной стороны, и с их бездиффузионным смещением, с другой стороны, под влиянием сильного электрического поля в межэлектродном пространстве. Повышение концентрации кислорода с увеличением сила тока в плазме электрического разряда, способного диффундировать вдоль плотноупакованных слоев железа и кислорода, облегчает процесс разрушения структуры FeO и обеспечивает появление структурных элементов, свойственных ближнему порядку в магнитоупорядоченной структуре оксида ε-Fe_2O_3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании низкотемпературной плазмы электрического разряда в объеме жидкости получены различные структуры оксидов железа. В жидкой фазе образуются кластерные агрегаты размером 100–120 нм, которые в процессе высушивания формируют более крупные сверхагрегаты размером 300–350 нм. По данным рентгенофазового анализа, образовавшиеся агрегаты представляли собой агломераты, соответствующие оксидам железа FeO–Fe_3O_4 после их синтеза при силе тока разряда 0.25 А и Fe_2O_3 различных модификаций при силе тока 0.8 А. По данным мессбауэровской спектроскопии в нанокластерах наблюдается ближний порядок в расположении атомов, соот-

ветствующий α-Fe, FeO, Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3 в различном количественном соотношении, зависящем от силы тока разряда. Экспериментальные результаты, полученные при анализе параметров мессбауэровских спектров и магнитных свойств сверхагрегатов оксидов железа, объяснялись в рамках геометрической модели, построенной на основе данных о слоистой структуре оксидов железа. Исходя из наличия в кристаллической структуре оксидов общих структурных мотивов, характерных для FeO и представляющих чередование плоскостей, содержащих ионы кислорода или ионы железа, представлен механизм трансформации решетки FeO в одну из полиморфных модификаций Fe_3O_4 или Fe_2O_3. Каждая из таких модификаций может быть получена в результате различных сочетаний двух типов плоскостей, содержащих ионы железа: с вакансиями и без вакансий. Высокая скорость превращений, с одной стороны, связана с высокой диффузионной подвижностью ионов железа, а с другой стороны, с бездиффузионным смещением под влиянием сильного электрического поля в межэлектродном пространстве.

Исследования проведены при использовании оборудования центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований” при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giakisikli G., Anthemidis A.N.* // Analyt. Chim. Acta. 2013. V. 789. P. 1.
2. *Rusevova K., Kopinke F.D., Georgi A.* // J. Hazard. Mater. 2012. V. 241–242. P. 433.
3. *Magro M., Baratella D., Bonaiuto E. et al.* // Curr. Med. Chem. 2018. V. 25. No. 4. P. 540.
4. *Vallabani N.V.S., Singh S.* // Biotech. 2018. V. 8. No. 6. P. 1.
5. *Liu Y.L., Chen D., Shang P., Yin D.C.* // J. Controlled Release. 2019. V. 302. P. 90.
6. *Nisticò R., Cesano F., Garello F.* // Inorganics. 2020. V. 8. No. 1. P. 6.
7. *Суздалев И.П., Максимов Ю.В., Имшеник В.К. и др.* // Росс. нанотехнол. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 134.
8. *Бенар Ж.* Окисление металлов. Т. 2. М.: Металлургия, 1968. 427 с.
9. *Летюк Л.М., Шипко М.Н., Тихонов В.С.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 4. С. 812.
10. *Lin L., Starostin S.A., Hessel V., Wang Q.* // Chem. Engin. Sci. 2017. V. 168. P. 360.
11. *Shahbazi F., Noghani M., Ahmadi R.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 536. Art. No. 168090.
12. *Степович М.А., Шипко М.Н., Костишин В.Г., Коровушкин В.В.* // Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 2. С. 32; *Stepovich M.A., Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. No. 1. P. 194.
13. *Степович М.А., Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Костишин В.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 8. С. 1152; *Stepovich M.A., Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 8. P. 1037.
14. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 391 с.
15. *Seifert H.* // Kristallogr. 1940. V. 102. P. 181.
16. *Zborie R., Mashlan M., Petridis D.* // Chem. Mater. 2009. No. 3. P. 969.
17. *Kluchova R., Zboril R., Tucek J. et al.* // Biomaterials. 2009. V. 30. P. 2855.
18. *Вирюс А.А., Шипко М.Н., Степович М.А. и др.* // Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 3. С. 55; *Viryus A.A., Shipko M.N., Stepovich M.A. et al.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. No. 2. P. 215.
19. *Степович М.А., Шипко М.Н., Костишин В.Г., Коровушкин В.В.* // Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 2. С. 32; *Stepovich M.A., Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. No. 1. P. 194.
20. *Вирюс А.А., Шипко М.Н., Степович М.А., Коровушкин В.В.* // Прикл. физ. 2018. № 1. С. 63.

On the usage of low-temperature plasma in contact with a liquid to obtain nanostructured iron oxides

A. V. Khlyustova[a], M. N. Shipko[b, *], N. A. Sirotkin[a], A. V. Agafonov[a], M. A. Stepovich[c]

[a] *Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

[b] *Lenin Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia*

[c] *Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia*

**e-mail: michael-1946@mail.ru*

Various structures of iron oxides were obtained by the method of non-chemical synthesis in a low-temperature plasma of an electric discharge in contact with a liquid. The experimental results are interpreted within the framework of a geometric model based on data on the layered structure of iron oxides. A mechanism is proposed for the transformation of the FeO lattice into one of the polymorphic modifications Fe_3O_4 or Fe_2O_3.