ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 1050–1055

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 620.22:544,621.3.049.77

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© 2023 г. А. М. Николаев[a,b,*], А. С. Коваленко[a], К. В. Фролов[c], Г. П. Копица[a,d], А. Е. Баранчиков[e], О. А. Шилова[a,f]

[a] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

[b] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[c] *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия*

[d] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Гатчина, Россия*

[e] *Институт общей и неорганической химии, Москва, Россия*

[f] *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, Россия*

**e-mail: floijan@gmail.com*

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.
После доработки 07.10.2022 г.
Принята к публикации 07.02.2023 г.

Методом химического осаждения были синтезированы нанопорошки оксидов железа. Показано, что в результате синтеза образуется, в зависимости от условий ультразвуковой обработки, фаза оксида железа со структурой магнетита (твердый раствор магнетита-маггемита, либо смесь этого твердого раствора и гетита). Размер ОКР и размер частиц для основной фазы соответствует ~10–20 нм. Синтезированные порошки оксидов железа обладают развитой поверхностью и имеют значения удельной площади поверхности $S_{BET} \approx 92$ и 117 м^2/г, а также одинаковый, достаточно большой, удельный объем пор ($V_{P/P_0 \to 0.99} = 0.35$ см^3/г). Показано, что дополнительное ультразвуковое воздействие in situ на находящиеся в маточном растворе магнитные наночастицы оксидов железа приводит к резкому окислению ионов железа (II) и появлению немагнитной примесной фазы гетита.

Ключевые слова: химическое соосаждение, магнетит, маггемит

DOI: 10.31857/S0044453723070191, **EDN:** SLPMSS

Магнитные наночастицы оксидов железа (магнетита и маггемита) вызывают непреходящий интерес ученых из разных областей науки [1–3]. Данный интерес связан с уникальными магнитными свойствами этих материалов, которые в большой степени зависят от фазового состава, структуры и морфологии (размера и формы) частиц. Существенное влияние на эти характеристики оказывают условия получения наночастиц. Синтез магнитных наночастиц оксидов железа осуществляют различными химическими методами, такими как совместное осаждение, совместная кристаллизация, золь-гель и гидротермальный синтез [4], метод термического разложения и др. Одним из наиболее простых в технологическом отношении является метод совместного осаждения из водных растворов солей железа. Однако, несмотря на кажущуюся простоту, условия проведения синтеза данным методом оказывают существенное влияние на фазовый состав и морфологию частиц, что, в конечном итоге, влияет на их целевые свойства. Поэтому интерес к изучению факторов, характеризующих условия синтеза магнитных наночастиц оксидов железа, и поиску путей управления ими, не ослабевает, что проявляется в большом количестве публикаций и обзоров на эту тему [5–7]. В последние годы все большее внимание исследователи уделяют точному определению фазового состава получаемых магнитных наночастиц оксидов железа. Поскольку маггемит и магнетит изоструктурны, определение фазового состава именно наночастиц связано с необходимостью расчета параметров кристаллической решетки, а также с привлечением целого комплекса других физико-химических методов исследования, прежде всего Мессбауэровской и ИК-спектроскопии. Помимо выбора исходных компонентов и их концентраций, на фазовый состав и другие характеристики нанопорошков существенное влияние оказывают факторы, характеризующие условия протекания химических процессов, лежащих в основе синтеза наночастиц, – температура и другие внешние воздействия (ультразвук,

магнитное поле, механическое воздействие и др.). Так, в работе [8] установлено влияние длительности процесса химического осаждения на преимущественное формирование наночастиц маггемита или магнетита. В работах [9, 10] установлена взаимосвязь между условиями синтеза (использование ультразвукового воздействия и барботаж аргоном, варьирование длительностью выдержки в маточном растворе и методами извлечения из него) и фазовым составом магнитных наночастиц, их размером, формой, текстурными характеристиками и магнитными свойствами.

Синтез наночастиц под воздействием ультразвука называется сонохимическим методом синтеза. Использование сочетания методов синтеза совместным осаждением из растворов солей железа с сонохимическим методом расширяет возможности управления свойствами и структурой наночастиц [11, 12]. Однако влияние ультразвука на фазовый состав и другие характеристики образующихся наночастиц оксидов железа, как в процессе их осаждения, так и при нахождении в маточном растворе, изучено недостаточно хорошо.

Целью данной работы являлось подробное изучение фазового состава и структуры магнитных наночастиц оксидов железа, полученных методом совместного осаждения из водных растворов хлоридов железа (II, III) при использовании ультразвукового воздействия на разных этапах синтеза с использованием методов рентгенофазового анализа, мессбауэровской спектроскопии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок оксида железа получали методом химического осаждения из водных растворов хлоридов железа (II, III) при использовании ультразвукового воздействия на разных этапах синтеза. Для приготовления нанопорошка оксида железа (образец № 1) были приготовлены 0.5 М водные растворы $FeCl_3$ и $FeCl_2$, которые затем были смешаны с учетом заданного стехиометрического соотношения $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 2$. Емкость с полученным раствором устанавливали в ультразвуковую ванну (240 Вт, 40 кГц) и проводили процесс осаждения водным раствором гидроксида аммония концентрацией 12.5%, покапельно (через бюретку) вводя его в исходный раствор хлоридов железа при постоянном ультразвуковом воздействии. Синтез проводили до достижения pH реакционного раствора = 11 (~20 мин). Образец № 2 получали по аналогичной методике, однако после окончания процесса осаждения свежеполученный осадок был подвергнут дополнительной ультразвуковой обработке в маточном растворе в течение 20 минут в ультразвуковой ванне. Оба осадка извлекали из маточного раствора посредством магнитной сепарации (с использованием неодимового магнита), затем промывали 5 раз дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали при 100°C в сушильном шкафу в воздушной атмосфере.

Фазовый состав и кристаллическая структура порошков были исследованы методом порошковой рентгенографии (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600. Параметры решетки рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием программного комплекса PDWin. Размер ОКР рассчитывали по формуле Шеррера по пику 220.

Микроструктуру образцов анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения CarlZeissNVision 40 с детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм^2) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Анализ текстурных характеристик нанопорошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Quantachrome Nova 1200e. Перед измерениями осуществляли дегазацию образцов при 100°C в вакууме в течение 15–17 ч. Удельную площадь поверхности образцов ($S_{уд}$) определяли с использованием модели Brunauer–Emmett–Teller (BET) – по 7-ми точкам в диапазоне парциальных давлений азота $P/P_0 = 0.07–0.25$. Удельный объем пор измеряли в области больших парциальных давлений азота $P/P_0 \cong 0.995$. Расчет распределения пор по размерам проводили, анализируя ветви десорбции полных изотерм адсорбции-десорбции (в диапазоне парциальных давлений азота 0.01–0.99) с использованием модели Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

Мессбауэровские спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe были получены без приложения внешнего магнитного поля при атмосферном давлении при комнатной температуре $T = 295$ K в геометрии пропускания с помощью стандартного мессбауэровского спектрометра МС-1104Ем, работавшего в режиме постоянных ускорений. Использовался источник гамма-квантов ^{57}Co(Rh) (МСо 7.114 АО “РИТВЕРЦ”). Изомерные сдвиги измерялись относительно стандартного поглотителя α-Fe (железная фольга толщиной 30 мкм MRA 2.6 АО “РИТВЕРЦ”). Компьютерный анализ экспериментальных спектров проведен в рамках модели магнитной динамики наночастиц с обменным взаимодействием ферримагнитного типа в двухподрешеточном приближении [13].

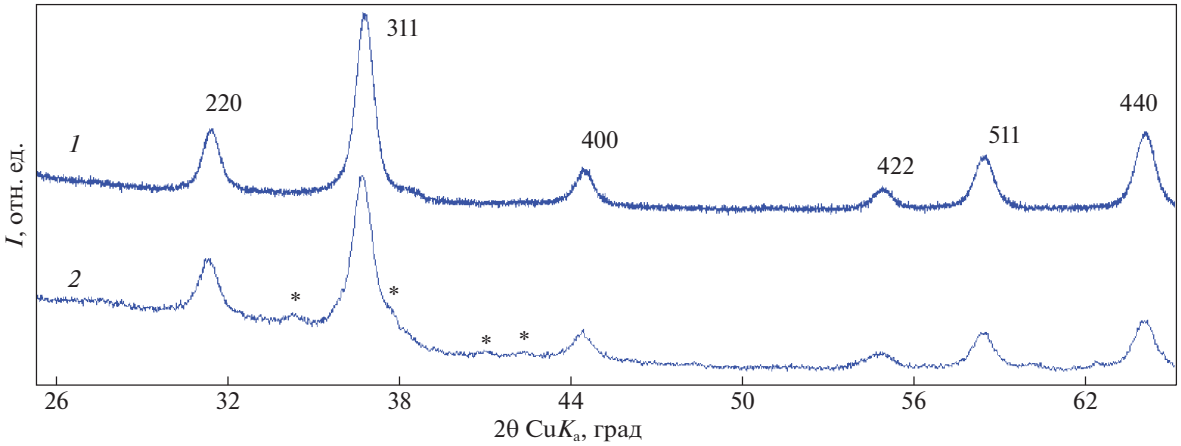


Рис. 1. Дифрактограммы нанопорошков оксидов железа № 1 и № 2 (*1* и *2* соответственно). Звездочкой отмечена фаза FeOOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав и морфология нанопорошков оксидов железа

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 1.

В результате синтезов в обоих случаях получился плохо окристаллизованный оксид железа со структурой магнетита. В случае порошка № 2 в осадке присутствует небольшое количество примеси (FeOOH, гетит, в количестве до 5 мас. %, по данным РФА). Поскольку магнетит и маггемит изоструктурны, параметр решетки может служить показателем близости структуры к магнетиту Fe_3O_4, или маггемиту γ-Fe_2O_3. Параметры элементарной ячейки наночастиц порошка № 1 – 8.341(±4) Å, а № 2 – 8.357(±3) Å. Таким образом, оксид железа № 1 по параметру ячейки близок к маггемиту (8.336–8.339 Å) [14–16]. По сравнению с № 1 оксид железа № 2 в магнетит-маггемитовом ряду более сдвинут в сторону магнетита (8.396–8.397 Å) [14–16]. Это может быть связано с тем, что "лишние" ионы окисленного железа сформировали отдельную фазу, а не вошли в структуру магнетита. Размеры ОКР для обоих образцов близки – 12 нм для образца № 1 и 10 нм для образца № 2. С учетом уширения пиков из-за плохой окристаллизованности можно говорить, что это разница на уровне погрешности. Эти данные не противоречат исследованиям последних лет, результаты которых свидетельствуют, что в результате водного осаждения из растворов солей железа (II, III) в отсутствии добавок окислителей или восстановителей, на воздухе при комнатной температуре, как правило, получаются твердые растворы магнетит-маггемитового ряда [7, 8].

Результаты ИК-спектроскопии представлены на рис. 2. Полосы поглощения 559, 580 и 632 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям Fe–O в магнетите (580^{-1}) и маггемите (559 и 632^{-1}). Полосы поглощения на 790 и 890 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии фазы гетита в образце № 2, что подтверждает данные рентгенофазового анализа.

СЭМ-изображения, представленные на рис. 3, также подтверждают разницу в фазовом составе полученных веществ. На обоих снимках присутствуют изометричные частицы размером ~10–20 нм, которые соответствуют фазе твердого раствора магнетита-маггемита. Однако в образце № 2 также присутствует в значительном количестве вторая фаза, визуально выглядящая как пластинчатые кристаллы. Судя по снимкам, эта фаза присутствует в большем количестве, чем 5%, ко-

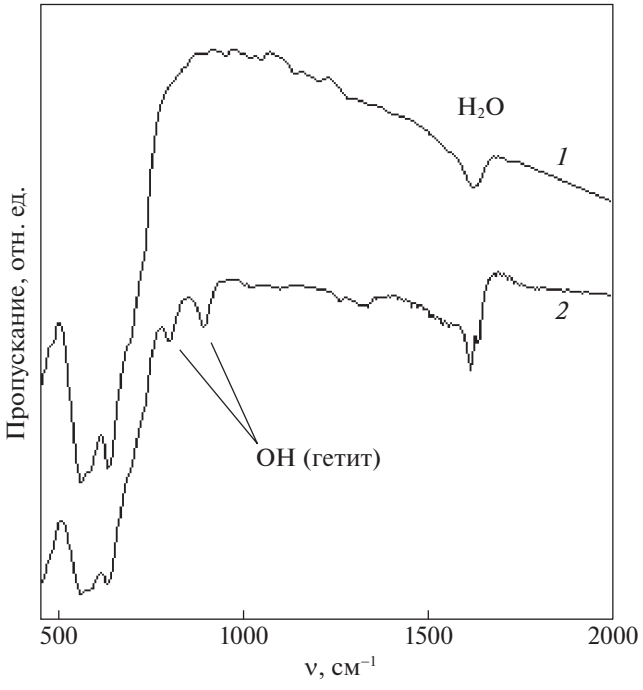


Рис. 2. ИК-спектры полученных нанопорошков оксидов железа № 1 и № 2 (*1* и *2* соответственно).

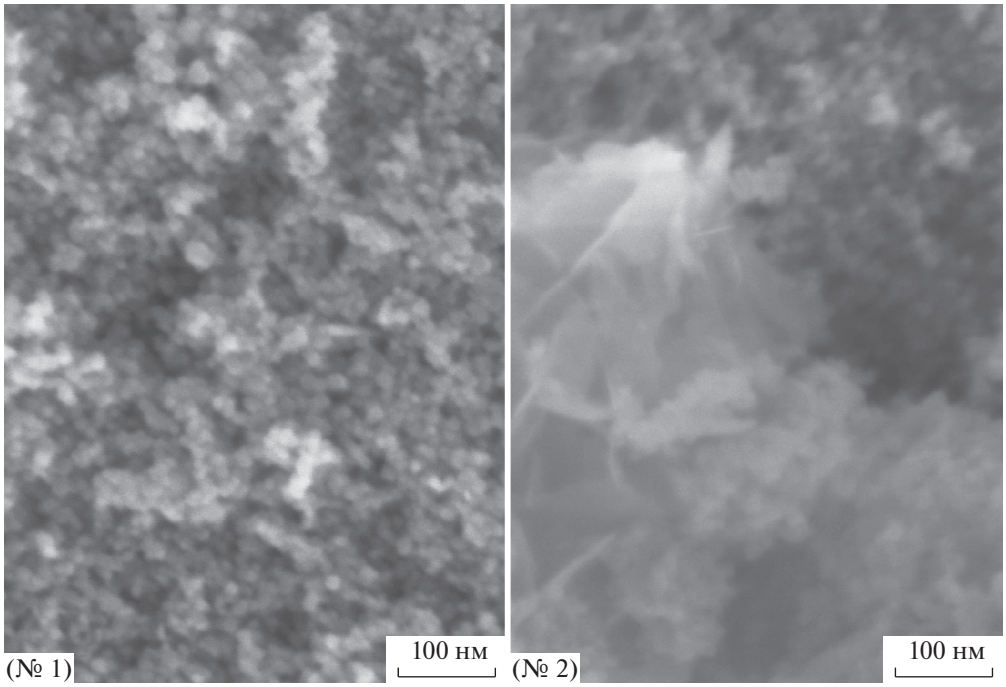


Рис. 3. СЭМ-изображения полученных нанопорошков оксидов железа (№ 1 и № 2).

торые можно ожидать по данным РФА. Видимо, эта фаза – в значительной степени рентгеноаморфная. Факт возможности появления примесной фазы, по-видимому, необходимо учитывать при использовании УЗ-обработки для дезагрегации магнитных нанопорошков оксидов железа.

Результаты мессбауэровских измерений хорошо согласуются с данными РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ. Наилучшая аппроксимация экспериментальных спектров была получена в рамках модели магнитной динамики наночастиц с обменным взаимодействием ферримагнитного типа [13] с учетом расположения ионов Fe в двух структурных позициях с тетраэдрическим (A) и октаэдрическим (B) кислородным окружением. Результаты аппроксимации представлены на рис. 4. Позициям A ионов железа соответствуют синие компоненты S1, позициям B – зеленые компоненты S2. Хорошо видно, что в образце № 2 присутствует дополнительная компонента S3 (желтая), по своим сверхтонким параметрам соответствующая фазе FeOOH, включающей около 47% всех ионов железа. Вычисленные сверхтонкие мессбауэровские параметры всех компонент приведены в таблице 1. Значения изомерных сдвигов δ и сверхтонких магнитных полей B_{hf} компонент S1 и S2 в обоих образцах характерны для маггемита γ-Fe_2O_3 [17, 18].

Текстурные характеристики нанопорошков оксидов железа

На рис. 5 (а, в) приведены полные изотермы адсорбции-десорбции азота для синтезированных порошков оксидов железа. Присутствие капиллярно-конденсационного гистерезиса позво-

Таблица 1. Расчетные значения параметров компонент

Образец	Компонента	δ (мм/с)	ε (мм/с)	B_{hf} (Тл)	A (%)	Структурная позиция Fe	Кислородное окружение Fe	Оксид Fe
№ 87	S1 (синяя)	0.23(1)	–0.19(2)	49.5(1)	100	A	тетраэдр	γ-Fe_2O_3
	S2 (зеленая)	0.38(1)		50.0(1)		B	октаэдр	
№ 90	S1 (синяя)	0.26(3)	–0.28(1)	48.9(1)	53.1	A	тетраэдр	γ-Fe_2O_3
	S2 (зеленая)	0.37(2)		49.3(1)		B	октаэдр	
	S3 (желтая)	0.38(1)	0.27(2)	36.9(1)	46.9	–	октаэдр	FeOOH

Обозначения: δ – изомерный сдвиг, ε – квадрупольное смещение, B_{hf} – сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe, A – относительная площадь компонент.

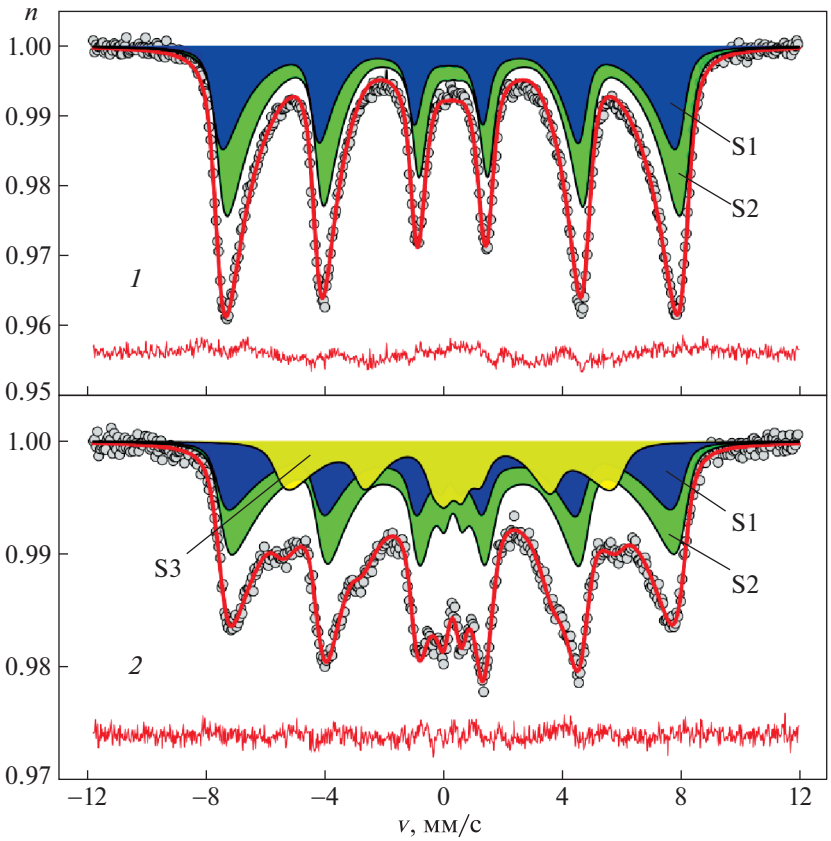


Рис. 4. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe образцов нанопорошков, измеренные при комнатной температуре. Красной сплошной линией показаны результаты аппроксимации, синие компоненты (S1) соответствуют ионам железа в структурной позиции A с тетраэдрическим кислородным окружением, зеленые (S2) – в структурной позиции B с октаэдрическим кислородным окружением, желтая компонента (S3) соответствует ионам железа, принадлежащим фазе гетита FeOOH.

ляет отнести изотермы к IV типу по классификации IUPAC, который характерен для мезопористых материалов, содержащих поры диаметром 2–50 нм. Как видно из данных рисунков, форма петель гистерезиса для синтезированных образцов близка к типу H1, что свидетельствует о наличии в них открытых с обеих сторон цилиндрических мезопор с достаточно узким распределением по размерам. При этом, смыкание петель гистерезиса для обоих образцов при значениях относительного давления P/P_0 значительно больших, чем 0.3 (рис. 5а), явно свидетельствует об отсутствии в них микропор. Результаты анализа полученных изотерм с использованием моделей БЭТ и БДХ представлены на рис. 5б.

Синтезированные порошки оксидов железа № 1 и 2 обладают развитой поверхностью и имеют значения удельной площади поверхности $S_{BET} \approx$ ≈ 92 и 117 м^2/г, соответственно, а также одинаковый, достаточно большой, удельный объем пор ($V_{P/P_0 \to 0.99} = 0.35$ см^3/г). Кроме того, для обоих образцов наблюдается лево-асимметричное распределение пор по размерам с положением максимума $d_p \approx 13.4$ нм, более широкое для образца № 2.

Таким образом, дополнительное УЗ-воздействие на нанопорошок увеличило площадь удельной поверхности порошка, но не привело к существенным изменениям его мезопористой структуры.

Таким образом, одинаковая методика синтеза – совместное соосаждение из водных растворов хлоридов железа (II, III) была использована для синтеза двух нанопорошков оксидов железа. Единственным различием было дополнительное ультразвуковое воздействие на полученный осадок, сразу же после его выпадения (№ 2).

Методами РФА и ИК-спектроскопии показано, что в результате получены нанопорошки оксидов маггемит-магнетитового ряда. Фазовый состав нанопорошка, не подвергавшегося дополнительному УЗ-воздействию, практически соответствует маггемиту, а другого нанопорошка, подвергавшегося дополнительному УЗ-воздействию, смещен в сторону магнетита. Дополнительное ультразвуковое воздействие на полученный осадок приводит к резкому окислению ионов железа в маточном растворе и появлению немагнитной примесной фазы – гетита. Факт возможности появления примесной фазы, по-

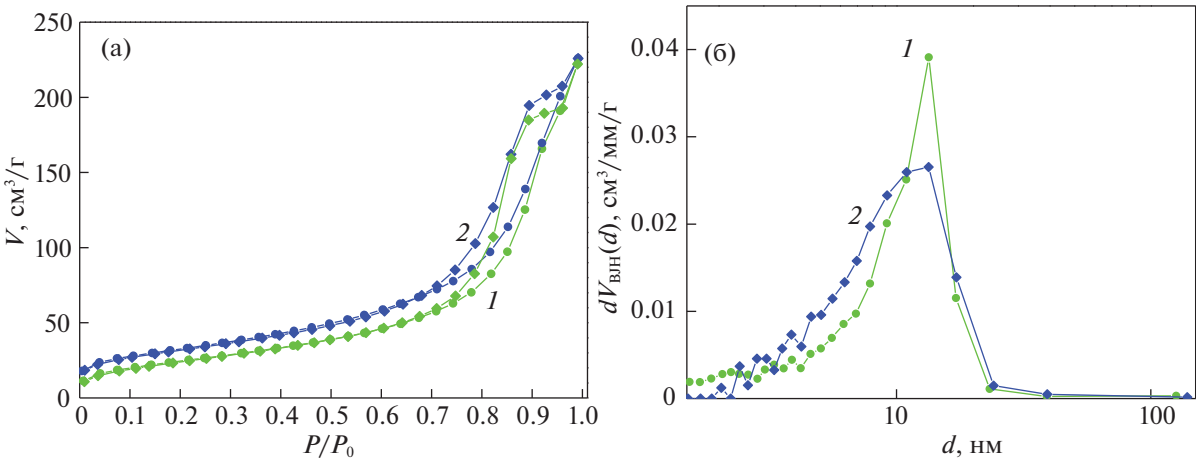


Рис. 5. Полные изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б), построенные в результате обработки полной изотермы десорбции азота с использованием модели Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ), для синтезированных порошков оксидов железа №№ 1, 2.

видимому, необходимо учитывать при использовании УЗ-обработки для дезагрегации магнитных нанопорошков оксидов железа.

Полученные нанопорошки оксидов железа отличаются развитой поверхностью и мезопористой структурой с цилиндрическими порами. Дополнительное УЗ-воздействие на осадок вызывает существенное (на ~30%) увеличение удельной площади поверхности (117 vs. 92 м^2/г).

Работа выполнена в рамках темы НИР государственного задания ИХС РАН № 0081-2022-0006. Мессбауэровские измерения и расчеты выполнены при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaiyi Jiang, Linlin Zhang, Gang Bao* // Current Opinion in Biomedical Engineering. December 2021.
2. *Yang Ruan, Lingjun Kong, Yiwen Zhong et al.* // J. of Cleaner Production, Available online 7 September 2021.
3. *Faruk Yakasai, Mohd Zaidi Jaafar, Sulalit Bandyopadhyay, Zhong et al.* // J. of Petroleum Science and Engineering, Elsevier, Available online 2 September 2021
4. *Saragi T., Santika A.S., Permana B. et al.* // *Conference Series: Materials Science and Engineering,* (2017). 196, 012025. https://doi.org/10.1088/1757-899x/196/1/012025
5. *Hasany S.F., Abdurahman N.H., Sunarti A.R., Jose R.* // Current Nanoscience. 2013. V. 9. Iss. 5. P. 561. https://doi.org/10.2174/15734137113099990085
6. *Ansari S.A.M.K., Ficiarà E., Ruffinatti F.A. et al.* // Materials. 2019. V. 12. № 3. P. 465. https://doi.org/10.3390/ma12030465
7. *Schwaminger S.P., Syhr C., Berensmeier S.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 214. https://doi.org/10.3390/cryst10030214
8. *Rashid H., Mansoor M.A., Haider B. et al.* // Separation Science and Technology. 2019. V. 55. No 6. P. 1207. https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1585876
9. *Laurent S., Forge D., Port M. et al.* // Chemical Reviews. 2008. V. 108. № 6. P. 2064.
10. *Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др.* // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398.
11. *Hayato Koizumi Md. Azhar Uddin Yoshiei Kato* // Inorganic Chemistry Communications. 2021. V. 124. 1084. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.10840000
12. *Eskandari M.J., Hasanzadeh I.* // Materials Science and Engineering: B. 2021. V. 266. P. 115050.
13. *Chuev M.A.* // JMMM. 2019. 470. P. 12. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.091
14. *Nasrazadani S., Raman A.* // Corrosion Science. 1993. V. 34. № 8. P. 1355.
15. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W.* Magnetite. Handbook of Mineralogy. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2018. 333 p.
16. *Pecharroman C., Gonzalez-Carreno T., Iglesias J.E.* // Phys. Chem. Miner. 1995. V. 22. P. 21.
17. *Radek Zboril, Miroslav Mashlan, Dimitris Petridis* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 3. P. 969.
18. *Jeppe Fock, Lara K Bogart, David González-Alonso, et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 265005.