

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 546.722, 546.723, 548.736.3, 54-182

НАНОЧАСТИЦЫ $Fe_{3-\delta}O_4$, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В ПРИСУТСТВИИ
ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2020 г. Д. А. Панкратов^{1,*}, М. М. Анучина¹, Ф. М. Спиридонов¹, Г. Г. Кривцов²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова, Москва, Россия

*E-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Методами абсорбционной мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа изучено образование наноразмерных частиц $Fe_{3-\delta}O_4$ в присутствии природных полиэлектролитов двух типов – производных гуминовых веществ и низкополимерного хитозана. На примере образцов, синтезированных методом Массарта, а также окислением металла *in situ*, показано, что полиэлектролиты, различающиеся по заряду и гидрофильности, оказывают влияние преимущественно на морфологию частиц $Fe_{3-\delta}O_4$, тогда как их состав и строение от природы полиэлектролита зависят незначительно.

DOI: 10.31857/S0023476120030248

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы (МНЧ) состава $Fe_{3-\delta}O_4@ГВ$ могут быть получены в процессе коррозионного окисления металлического железа в условиях ограниченного доступа воздуха в водных растворах гуминовых веществ (ГВ) [1]. В настоящей работе стояла задача сравнить свойства образующихся по указанной выше методике материалов с аналогичными, но полученными более традиционным методом [2]. Для уточнения роли природного полиэлектролита (ППЭ) в качестве объектов исследования рассматривали МНЧ $Fe_{3-\delta}O_4$, синтезированные в отсутствие ППЭ (контрольный образец), в присутствии ГВ, а также ППЭ иной природы – производных низкополимерного хитозана (НПХ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве ГВ в работе применяли очищенный согласно [3] гумат калия с физико-химическими свойствами, аналогичными описанным в [3]. Однопроцентный водный раствор уксуснокислой соли НПХ получали согласно [4]. Средневязкостная молекулярная масса препарата НПХ, определенная методом вискозиметрии, составила 33 кДа.

Три образца наноразмерных частиц $Fe_{3-\delta}O_4$ получали соосаждением солей железа(II) и (III) в инертной атмосфере аналогично [2]. Так, контрольный образец $Fe_{3-\delta}O_4$ получали добавлением

к 25 мл 2%-ного раствора хлоридов железа(II) и (III) (в соотношении 1:2), 25%-ного раствора аммиака по каплям при интенсивном перемешивании до достижения pH = 10. Образцы $Fe_{3-\delta}O_4@НПХ$ и $Fe_{3-\delta}O_4@ГВ$ синтезировали аналогично описанному выше методу с той разницей, что к 25 мл раствора хлоридов железа предварительно добавили по 5 мл 1%-ных растворов НПХ или ГВ. Через сутки после синтеза осадки декантировали, промыли водой и сушили на воздухе при 40°C.

$Fe_3O_4@ГВ$ *in situ* окислительным *in situ*-методом получали по [1].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CoK_{α} -излучение, $\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$) методом порошка при комнатной температуре в диапазоне 12–70 град с шагом 0.05 град. Мессбауэровские спектры с соотношением шум/сигнал не более 1% получали на спектрометре MS1104EM с $^{57}Co/Rh$ активностью 1–5 мК и в качестве источника γ -излучения. Значения химических сдвигов приведены относительно α -Fe. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения STOE WinXPOW и SpectrRelax 2.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали четыре образца МНЧ $Fe_{3-\delta}O_4$, полученных как методом совместного соосаждения гидроксидов железа(II) и (III) либо

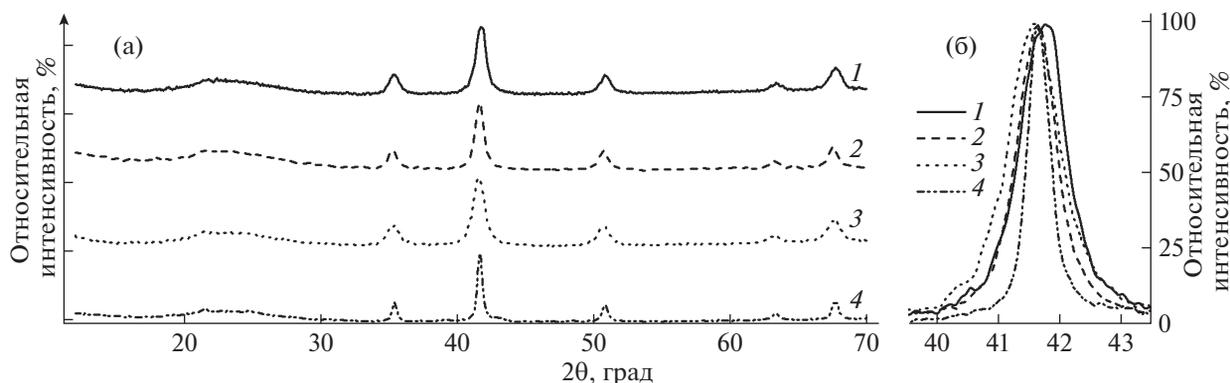


Рис. 1. Экспериментальные дифрактограммы (а) и форма дифракционного 100%-ного рефлекса (б) для $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ (1), $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@НПХ$ (2), $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@ГВ$ (3) и $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@ГВ in situ$ (4).

без добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ) ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$), либо с применением в качестве ПАВ природных полиэлектролитов – уксуснокислой соли НПХ ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@НПХ$) или гумата калия ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@ГВ$), так и окислительным *in situ*-методом ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@ГВ in situ$).

Дифрактограммы всех образцов содержат пять интенсивных и уширенных дифракционных рефлексов (рис. 1а), несколько различающихся положением и значительно шириной (рис. 1б). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) представлены в табл. 1. Дифрактограммы (рис. 1) проиндексированы в ГЦК-решетке ($Fd\bar{3}m$) (табл. 1). Отсутствие рефлексов, разрешенных для примитивной решетки, подтверждает [5] содержание в образцах преимущественно Fe_3O_4 [6], а не изоструктурного ему $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7]. С другой стороны, полученные в работе параметры решетки меньше известных

для магнетита [ICDD–PDF 19–629], но больше чем у магнетита [ICDD–PDF 39–1346] из-за образования нестехиометричного $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ [8]. Его можно описать как $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}_{1-3\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+2\delta}^{3+}\#\delta)_B\text{O}_4$ [9], где значение δ связано с относительным содержанием ионов железа(II) и (III) в оксиде – $X = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = (1 - 3\delta)/(2 + 2\delta)$, которое определяет его параметры кристаллической решетки. Исходя из линейной зависимости параметра решетки a от X [9] легко определить X , δ и уточнить состав кристаллической части изученных образцов (табл. 1). Из полученных данных следует, что изученные препараты были “окислены” по сравнению с теоретическим Fe_3O_4 от 56 до 80%. Препараты, приготовленные в присутствии ППЭ, оказались окисленными чуть более глубоко, чем $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$. Наименьшее содержание железа(II) наблюдается для препарата $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@ГВ in situ$, который фактически синтези-

Таблица 1. Данные рентгенофазового анализа для исследуемых образцов $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$

Образец	$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$		$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@НПХ$		$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@ГВ$		$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4@ГВ in situ$		Fe_3O_4 , [ICDD–PDF 19–629]		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, [ICDD–PDF 39–1346]	
	d_{obs} , Å	I/I_{max} , %	d_{obs} , Å	I/I_{max} , %	d_{obs} , Å	I/I_{max} , %	d_{obs} , Å	I/I_{max} , %	d_{ref} , Å	I_{ref} , %	d_{ref} , Å	I_{ref} , %
111	4.822	3	4.833	5	4.829	5	4.826	5	4.852	8	4.822	4
022	2.9640	29	2.9590	28	2.9583	30	2.9516	28	2.967	30	2.953	35
113	2.5255	100	2.5218	100	2.5253	100	2.5230	100	2.532	100	2.5177	100
004	2.0926	26	2.0911	28	2.0918	28	2.0890	26	2.0993	20	2.0886	16
224	1.7085	10	1.7076	10	1.7086	9	1.7074	9	1.7146	10	1.7045	10
115	1.6108	32	1.6108	30	1.6102	32	1.6087	31	1.6158	30	1.6073	24
a , Å	8.371(8)		8.367(4)		8.369(5)		8.360(8)		8.396		8.3515(22)	
X	0.22		0.17		0.20		0.10		0.50		0.0	
δ	0.16		0.19		0.18		0.25		0.0		0.33	
Состав	$\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$		$\text{Fe}_{2.81}\text{O}_4$		$\text{Fe}_{2.82}\text{O}_4$		$\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$		$\text{Fe}_{3.0}\text{O}_4$		$\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$	
ОКР, нм	12.5 ± 1.7		13.5 ± 1.0		10.2 ± 0.6		18.7 ± 7.2					

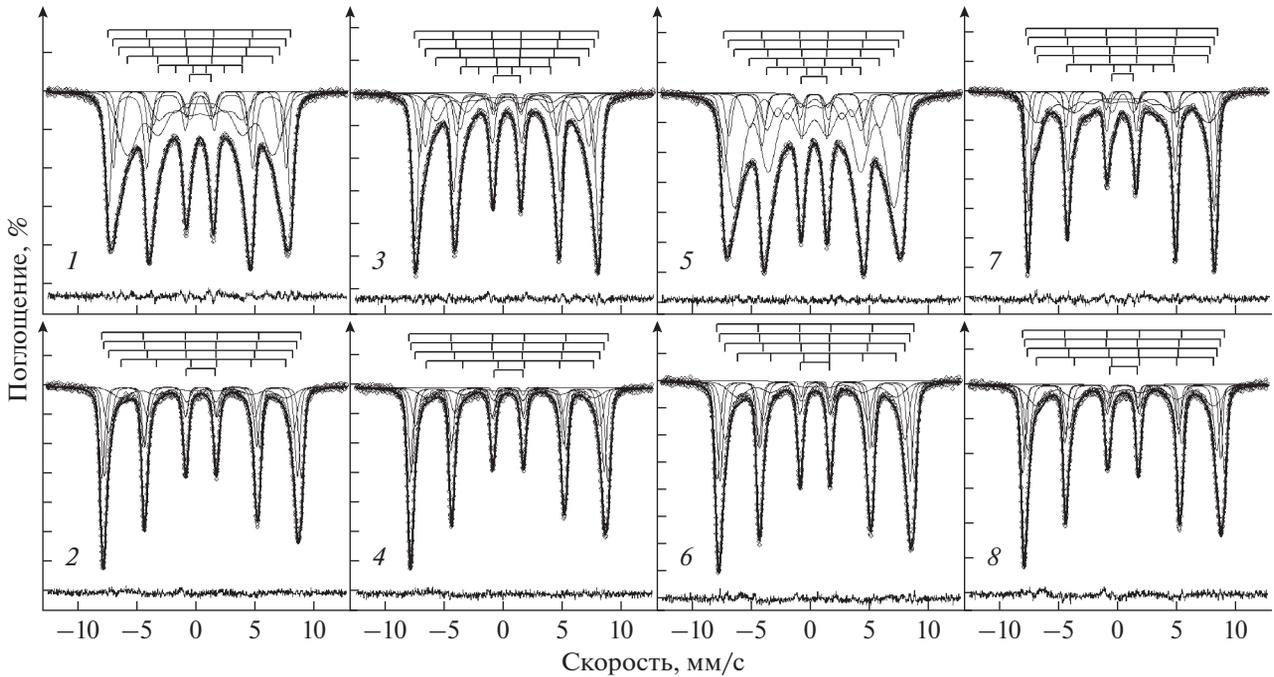


Рис. 2. Мессбауэровские спектры при 295 (1, 3, 5, 7) и 78 К (2, 4, 6, 8) и результаты их модельного описания для Fe_{3-δ}O₄ (1, 2), Fe_{3-δ}O₄@НПХ (3, 4), Fe_{3-δ}O₄@ГВ (5, 6) и Fe_{3-δ}O₄@ГВ *in situ* (7, 8).

ровали в условиях, предполагающих контакт с окружающим воздухом [10].

Мессбауэровские спектры при 295 К для всех образцов имеют вид искаженных ассиметрично уширенных секстетов (рис. 2). Понижение температуры до 78 К приводит к ожидаемому для нанобъектов увеличению интенсивности, уменьшению ширины резонансных линий, увеличению их симметричности и увеличению разрешения спектров (рис. 2). Все спектры могут быть удовлетворительно описаны в рамках единой модели из пяти (295 К) или четырех (78 К) вложенных секстетов и одного дублета (табл. 2). В целом модели подобны друг другу и различаются в основном соотношением вкладов каждого из подспектров для отдельного образца. Так, в спектрах при 295 К наибольшими площадями обладают внешний и третий или четвертый секстеты (табл. 2, подспектры 1, 3 и 4 соответственно). Исключение составляет образец Fe_{3-δ}O₄@ГВ *in situ*, для которого большую площадь имеет не внешний, а второй секстет. Параметры его внешнего секстета, определенные для двух температур, близки к данным для маггемита [11], что согласуется с высокой степенью окисленности образца. При этом величины магнитного расщепления второго секстета этого образца (487 кЭ) и первых (внешних) секстетов остальных образцов близки (от 472 до 483 кЭ) и, очевидно, относятся к магнитным подрешеткам одной природы. Величины магнитных расщеплений, регистрируемые при 295 К в диапазоне от

400 до 500 кЭ трех подспектров для всех образцов, могут относиться к трем соответствующим подрешеткам атомов железа структуры магнетита [12] в кристаллической части исследованных материалов. Можно показать, что между определенными выше размерами кристаллитов и величинами магнитного расщепления секстетов имеется практически линейная корреляция: чем меньше размер частицы содержит образец, тем меньшая величина расщепления для указанных подспектров наблюдается. Внутренние очень сильно уширенные секстеты с полями менее 400 кЭ вместе с минорным дублетом описывают релаксационную часть спектра исследуемых материалов. При понижении температуры до 78 К площадь этой части спектра значительно сокращается, а для описания ее становится достаточно одного уширенного секстета (табл. 2). В целом модели описания спектров при 78 К еще более похожи между собой (рис. 2), что свидетельствует о том, что исследуемые материалы относятся к веществам одной природы, причем с параметрами, близкими к описанным для магнетита [13].

Изомерные сдвиги компонент высокотемпературных моделей в основном соответствуют атомам железа(III) в октаэдрическом окружении [14]. Исключение составляет подспектр 5 образца Fe_{3-δ}O₄@НПХ с изомерным сдвигом, отвечающим атомам железа(III) в тетраэдрическом окружении [14]. Кроме того, для некоторых образцов наблюдаются секстеты с увеличенными значени-

Таблица 2. Результаты модельного описания мессбауэровских спектров образцов $Fe_{3-\delta}O_4$

Температура, К		295					78				
Образец	Под-спектр	δ	Δ	Γ_{exp}	H_{hf}	S	δ	Δ	Γ_{exp}	H_{hf}	S
		$\pm 0.01^*$ мм/с			$\pm 1^*$ кЭ	$\pm 1\%$	$\pm 0.01^*$ мм/с			$\pm 1^*$ кЭ	$\pm 1^*$ %
$Fe_{3-\delta}O_4$	1	0.33	0.00	0.65	480	27	0.48	0.01	0.54	524	32
	2	0.33	-0.01	0.57	454	13	0.41	0.00	0.51	507	30(2)
	3	0.34	-0.01	0.72(2)	421	10	0.44	-0.03	0.79	484	23
	4	0.36	0.00	1.98(2)	383(2)	35	0.66(2)	-0.03	1.95(6)	431(3)	14
	5	0.37(2)	0.02	1.43(3)	221(2)	11					
	6	0.40	1.83(2)	0.95		4	0.45	2.46(2)	0.39(2)		1
	χ^2			1.93(5)				1.46(5)			
$Fe_{3-\delta}O_4@НПХ$	1	0.33	0.00	0.60	483	39	0.48	0.01	0.54	522	37(2)
	2	0.34	-0.02	0.57	459	16	0.40	0.01	0.49	506	30(3)
	3	0.36	-0.01	0.87(2)	429	20	0.43	-0.03	0.70	485	20(2)
	4	0.41	-0.04	1.42(4)	377	17	0.66(2)	-0.07(3)	1.68(6)	439(3)	12
	5	0.21(3)	0.11(3)	1.5(1)	236(2)	6					
	6	0.32	2.26	0.39(2)		2	0.46	2.46(2)	0.35(3)		1
	χ^2			1.75(5)				1.33(5)			
$Fe_{3-\delta}O_4@ГВ$	1	0.33	0.00	0.64	472	15	0.46	0.00	0.55	518	28
	2	0.32	0.00	0.63	447	8	0.41	0.00	0.55	499	30(2)
	3	0.35	-0.02	1.60	419	51	0.43	-0.02	0.80	473	25
	4	0.38	0.00	1.16(3)	341	11	0.56	0.00	1.85(4)	416(2)	15
	5	0.34	-0.04	1.14	247	12					
	6	0.34	2.15	0.55		3	0.42	2.42	0.34		2
	χ^2			1.32(5)				1.88(5)			
$Fe_{3-\delta}O_4@ГВ$ <i>in situ</i>	1	0.33	0.04	0.42	502	11	0.49	0.02	0.48	530	27
	2	0.32	-0.02	0.48	487	27	0.40	0.06	0.41	514	20(2)
	3	0.47	-0.10	0.76(3)	459	12	0.46	-0.12	0.65	496	28
	4	0.48	-0.04(2)	2.18(5)	448	32	0.65	-0.06	1.75(4)	464(2)	24
	5	0.32(2)	-0.16(3)	1.69(4)	280	14					
	6	0.43	1.78	0.89(2)		4	0.52	2.36	0.40(3)		2
	χ^2			1.80(5)				1.82(5)			

Примечание. δ – химический сдвиг, Δ – величина квадрупольного расщепления, Γ_{exp} – экспериментальная ширина резонансной линии, H_{hf} – величина сверхтонкого магнитного поля, S – относительная площадь подспектра.

*Кроме особо указанных погрешностей.

ями изомерных сдвигов вплоть до 0.48 мм/с. Возможно, эти подспектры описывают подрешетки, содержащие железо в промежуточных степенях окисления, реализующихся за счет быстрого электронного обмена между железом(II) и (III) [15]. Это становится более очевидно при рассмотрении спектров при 78 К, где изомерный сдвиг четвертого “релаксационного” подспектра равен 0.56–0.66 мм/с (табл. 2).

Таким образом, изучены четыре образца МНЧ оксида железа(II) и (III), синтезированные двумя принципиально различными методами в присутствии такого природного полиэлектролита, как

ГВ, а также по одной из них в присутствии НПХ и в отсутствие ППЭ. Методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии показано, что при прочих равных условиях природа ППЭ оказывает влияние на размеры частиц. Метод синтеза оказывает существенное влияние на состав и строение наноразмерных частиц. Так, при синтезе методом окисления железа *in situ* в водных растворах ГВ образуются крупные хорошо окристаллизованные полидисперсные МНЧ $Fe_{3-\delta}O_4$ с высокой и, возможно, неоднородной степенью окисленности. Магнитные наночастицы значительно меньшего размера, с меньшей

степенью кристалличности образуются при синтезе в неравновесных условиях – при соосаждении солей железа в щелочных средах. Показано, что мессбауэровская диагностика железосодержащих МНЧ позволяет получить достаточно данных для описания их состава, строения, размера и состояния атомов железа в них.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pankratov D.A., Anuchina M.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 2. P. 233.
2. Massart R. // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. № 2. P. 1247.
3. Pankratov D.A., Anuchina M.M., Borisova E.M. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 6. P. 1109.
4. Гендон Ю.З., Маркушин С.Г., Кривцов Г.Г. и др. RU232742 от 10.05.2008. М.: Роспатент, 2008.
5. Volenik K., Seberini M., Neid J. // Czech. J. Phys. 1975. V. 25. P. 1063.
6. Pankratov D.A., Yurkov G.Y., Astaf'ev D.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 6. P. 933.
7. Rostovshchikova T.N., Korobov M.S., Pankratov D.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 6. P. 1425.
8. Gallagher K.J., Feitknecht W., Mannweiler U. // Nature. 1968. V. 217. P. 1118.
9. Gorski C.A., Scherer M. // Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 1017.
10. Анучина М.М., Панкратов Д.А. // Агрехим. вестн. 2018. S1. С. 47.
11. Oh S.J., Cook D.C., Townsend H.E. // Hyperfine Interact. 1998. V. 112. P. 59.
12. Lin C.-R., Tseng Y.-T., Ovchinnikov S.G. et al. // Mater. Res. Express. 2014. V. 1. P. 025033.
13. Li Y.-L., Zhu S.-Y., Deng K. // Phys. Chem. Minerals. 2011. V. 38. P. 701.
14. Pankratov D.A. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 1. P. 82.
15. Hah H.Y., Gray S., Johnson C.E. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 548. P. 012021.