РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ, 2024, том 19, № 1, с. 37-48

## = НАНОСТРУКТУРЫ, = НАНОТРУБКИ

УДК (546.723+547-32):546.05:542.42

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ НАСЫЩЕННЫХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2024 г. С. А. Семенов<sup>1,\*</sup>, Р. В. Сапрыкин<sup>1</sup>, Г. И. Джардималиева<sup>2,3</sup>, К. В. Похолок<sup>4</sup>, М. С. Балашов<sup>1</sup>, А. И. Иванова<sup>1</sup>, В. И. Попенко<sup>5</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>5</sup>Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, Россия

\**E-mail: srg.semenov@gmail.com* Поступила в редакцию 06.09.2023 г. После доработки 08.11.2023 г. Принята к публикации 08.11.2023 г.

Синтезированы соли железа(III) с насыщенными монокарбоновыми кислотами: муравьиной, уксусной, масляной, валериановой и энантовой. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. В результате термического разложения синтезированных карбоксилатов получены железосодержащие нанокомпозиты, которые были исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Изучены магнитные свойства полученных нанокомпозитов.

DOI: 10.56304/S1992722323601301

## введение

Материалы, содержащие наночастицы (НЧ), широко применяют в различных областях химии, физики, биологии, что стимулирует дальнейшие исследования целого ряда теоретических и практически значимых проблем [1, 2]. Разработка эффективных методов стабилизации магнитных НЧ и подходов к управлению их составом и строением — это актуальная в настоящее время задача, поскольку в формирование их физико-химических характеристик и свойств главный вклад вносит квантово-размерный эффект. Значительный интерес к НЧ *d*-элементов обусловлен особенностями их магнитных свойств [3], а также возможностью создания магнитных носителей с высокой плотностью записи информации на их основе [4]. Магнитные НЧ широко применяют в биомедицине [5]. Магнитные железосодержащие НЧ обладают высокими магнитными характеристиками, что делает их незаменимыми в целом ряде областей науки и техники [6]. Термические превращения металлосодержащих мономеров это современный и эффективный метод получения нанокомпозитов, позволяющий совместить в себе как формирование высокодисперсных НЧ

37

металлов, так и стабилизирующей их полимерной матрицы [7]. Ранее были исследованы синтез и термическое разложение формиата железа [8, 9], ацетата железа [10], бутирата железа [11]. Цель настоящей работы – синтез солей насыщенных монокарбоновых кислот железа(III) муравьиной HCOOH, уксусной CH<sub>3</sub>COOH, масляной CH<sub>3</sub>– (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–COOH, валериановой CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>– COOH и энантовой CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>–COOH кислот, исследование их термических свойств, получение путем контролируемого термолиза железосодержащих нанокомпозитов и исследование их характеристик. Синтез и исследование продуктов термического разложения капроата и каприлата железа были выполнены ранее [12].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали сульфат железа гидратированный  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$  (General purpose grade, Fisher Chemical), гидроксид натрия NaOH (чда), а также муравьиную (85%, ч), уксусную (99.8%, хч), масляную (99%, Sigma-Aldrich), валериановую (99%, Sigma-Aldrich) и энантовую (99%, Sigma-Aldrich) кислоты.

Соединение	$v_{OH}(H_2O)$	v(COOH)	v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	v <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )	$\Delta(v_{as}-v_s)$
Муравьиная кислота		1710			
Формиат железа	3496	1710	1383	1598	215
Уксусная кислота		1720			
Ацетат железа	3464		1444	1594	150
Масляная кислота		1690			
Бутират железа	3386		1332	1536	204
Валериановая кислота		1706			
Валерат железа	3360		1319	1524	205
Энантовая кислота		1740			
Энантат железа	3577		1444	1604	160

Таблица 1. Характеристические частоты (у	ν, см <sup>−1</sup>	<sup>1</sup> ) в ИК-спектр	ах насыщенных кар	боксилатов железа
--	---------------------	----------------------------	-------------------	-------------------

Формиат и ацетат железа синтезировали, смешивая соответствующую кислоту и гидроксид железа, получаемый в результате реакции сульфата железа и гидроксида натрия.

В связи с тем что масляная, валериановая и энантовая кислоты плохо растворимы в воде, синтез проводили с использованием их натриевых солей [13].

Синтез проводили при комнатной температуре. Полученный продукт упаривали на водяной бане и сушили в вакуумном шкафу.

Содержание углерода и водорода в полученных карбоксилатах и продуктах их термолиза определяли в лаборатории органического анализа ЦКП РТУ МИРЭА на автоматическом элементном CHNS-анализаторе, (Thermo Finnigan, Италия).

ИК-спектры образцов в виде таблеток с КВг регистрировали в области 4000–500 см<sup>-1</sup> на ИКфурье-спектрометре Equinox 55 фирмы Bruker (Германия). Содержание железа в полученных карбоксилатах определяли прямым титрованием Трилоном Б с сульфосалициловой кислотой [14].

Термоаналитические исследования карбоксилатов железа проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) SDT Q600 V20.9 Build 20 со скоростью нагрева 10 град/мин при одновременной записи кривых нагревания (дифференциально-термический анализ, ДТА) и убыли массы (термогравиметрия, ТГ) в кварцевых тиглях в аргоне в интервале температур от 20 до 500°С.

Синтез нанокомпозитов железа проводили в изотермических условиях при температуре  $320 \pm 1^{\circ}$ С с использованием электротигля ЭТ-МГК  $0.7 \times 1.5/12$  с цифровым регулятором температуры "Дельта" серии ДТА в течение 9 ч в атмосфере азота.

Композиты, полученные при термолизе, исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM-6700F (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектрометрии INCA (Охford, UK). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного Со $K_{\alpha}$ -излучения. Для интерпретации дифракционного спектра использовали программу количественного фазового анализа PHAN% [15].

Магнитные свойства нанокомпозитов измеряли при комнатной температуре посредством вибрационного магнитометра (VSM) M4500 EG&G PARC, калиброванного с использованием стандартного железного образца массой 90 мг. В ходе измерений магнитное поле варьировали от 0 до 800 кА/м. Масса исследуемого образца составляла ~50 мг.

Для автоматической обработки электронных фотографий использовали программу LabVIEW 8.5.1 [16].

Мессбауэровские спектры железосодержащих нанокомпозитов снимали при комнатной температуре (300 K) на мессбауэровском спектрометре, модель Ms—1104Em с источником кобальта-57 в матрице родия. Изомерные сдвиги приведены относительно спектра металлического Fe (α-Fe), снятого при 300 K. Навеска составляла 25–50 мг. Для обсчета спектров использовали программу обработки Univem.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и термический анализ карбоксилатов железа. Идентификацию синтезированных карбоксилатов проводили с использованием элементного анализа и ИК-спектроскопии. Результаты ИК-спектроскопии (табл. 1) свидетельству-

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

Соль железа	С, % <u>найдено</u> вычислено	Н, % <u>найдено</u> вычислено	Fe % <u>найдено</u> вычислено	Выход, %
Формиат железа [Fe <sub>3</sub> O(HCOO) <sub>6</sub> $\cdot$ (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]OH (16%) <sup>1</sup> [Fe <sub>3</sub> O(HCOO) <sub>6</sub> $\cdot$ (HCOOH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]OH (84%) <sup>1</sup>	16.2/15.0	2.32/2.35	32.2/30.6	79.2
Ацетат железа [Fe <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]OH · 1.5H <sub>2</sub> O	21.3/22.7	4.56/4.41	28.3/26.4	51.2
Бутират железа Fe(OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) $\cdot$ 0.5H <sub>2</sub> O	26.6/25.8	5.28/5.38	32.6/34.2	50.8
Валерат железа Fe(OH) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) · 0.25H <sub>2</sub> O	29.8/30.8	5.52/5.90	30.5/28.6	73.9
Энантат железа Fe(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	48.7/50.2	8.26/8.37	19.6/17.5	77.5

Таблица 2. Результаты элементного анализа карбоксилатов железа

<sup>1</sup>По данным мессбауэровской спектроскопии.

ют о наличии в синтезированных соединениях карбоксилат-ионов и координационной воды.

Известно, что для монодентатных комплексов характерны значения  $\Delta v (v_{as}(COO^{-})-v_{s}(COO^{-}))$ , заметно большие, чем для ионных соединений (164—171 см<sup>-1</sup>). В то же время бидентатные соединения характеризуются меньшими значениями  $\Delta v$  [17]. Из данных табл. 1 видно, что для формиата, бутирата и валерата железа характерны значения  $\Delta (v_{as} - v_{s}) = 215-204$  см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о монодентатной координации карбоксильной группы в этих соединениях. Для ацетата и энантата железа наблюдаются значения  $\Delta (v_{as} - v_{s}) = 150-160$  см<sup>-1</sup>, что говорит о бидентатной координации.

Данные элементного анализа подтверждают наличие координационной воды в синтезированных карбоксилатах железа (табл. 2).

Термическое разложение карбоксилатов железа характеризуется выделением газообразных продуктов и потерей массы образцов (рис. 1). Это связано с протеканием эндотермических реакций с выделением молекул воды (табл. 3) и эндотермических реакций разложения с выделением углекислого газа и других газообразных продуктов (табл. 4) [18].

Из результатов, приведенных в табл. 3, видно, что в случае формиата и ацетата найденные значения потери массы превышают вычисленные. Это можно объяснить протеканием одновременно реакции декарбоксилирования. Особенно это



Рис. 1. ДСК/ТГ – кривые термолиза энантата железа. Скорость нагрева 10 град/мин, среда – аргон.

Соелинение		Потеря массы, %	
Сосдинение	ι, τ	вычислено	найдено
Формиат железа			
$[Fe_{3}O(HCOO)_{6} \cdot (H_{2}O)_{3}]OH (16\%) = [Fe_{3}O(HCOO)_{6}]OH + 3H_{2}O \\ [Fe_{3}O(HCOO)_{6} \cdot (HCOOH)(H_{2}O)_{2}]OH (84\%) = [Fe_{3}O(HCOO)_{6} \cdot (HCOOH)]OH + 2H_{2}O$	163	7.13	9.05
Ацетат железа			
1. $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]OH \cdot 1.5H_2O = [Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]OH + 1.5H_2O$	270	4.25	5.84
2. $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]OH = [Fe_3O(CH_3COO)_6]OH] + 3H_2O$	288	8.88	14.1
Бутират железа			
$Fe(OH)_2(C_4H_7O_2) \cdot 0.5H_2O = Fe(OH)_2(C_4H_7O_2) + 0.5H_2O$	74.0	4.84	3.75
Валерат железа			
$Fe(OH)_2(C_5H_9O_2) \cdot 0.25H_2O = Fe(OH)_2(C_5H_9O_2) + 0.25H_2O_7$	83.0	2.31	2.33
Энантат железа			
$Fe(C_7H_{13}O_2)_3 \cdot 0.5H_2O = Fe(C_7H_{13}O_2)_3 + 0.5H_2O$	221	1.99	1.90

Таблица 3. Процесс дегидратации карбоксилатов железа (эндотермическая природа трансформации)

<b>1</b>	Таблица 4.	Процесс	разложения ка	рбоксилатов железа	(эндоте	рмическая п	риро,	да тра	нсфо	рмаци	A)
----------	------------	---------	---------------	--------------------	---------	-------------	-------	--------	------	-------	----

Карболемцат	Декарбоксилиро-	Остат	юк, %
Карооксилат	вание, °С	вычислено	найдено
Формиат железа [Fe <sub>3</sub> O(HCOO) <sub>6</sub> ]OH (16%) $\rightarrow$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Fe <sub>3</sub> O(HCOO) <sub>6</sub> · (HCOOH)]OH (84%) $\rightarrow$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	327	51.1	53.8
Ацетат железа [Fe₃O(CH₃COO) <sub>6</sub> ]OH] → Fe₂O₃	288-495	43.3	61.2
Бутират железа Fe(OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) → Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	45.1	45.6
Валерат железа Fe(OH) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) → Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	385	41.8	50.9
Энантат железа Fe(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> $\rightarrow$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	267	18.0	26.4

заметно в случае дегидратации ацетата железа при температуре 288°С. Отметим, что дегидратация ацетата железа протекает в две стадии. На первой стадии при температуре 270°С теряется внешнесферная вода, на второй при температуре 288°С – внутрисферная вода. Последняя стадия идет одновременно с процессом декарбоксилирования.

В случае ацетата, валерата и энантата железа (табл. 4) наблюдается превышение найденного значения остатка после термолиза по сравнению с вычисленным, что можно объяснить тем, что в продуктах термолиза кроме маггемита содержится полимерная матрица (ацетат и валерат) и углеродная (энантат) (табл. 6, 7). Микроструктура нанокомпозитов. Изучено термическое разложение полученных карбоксилатов железа при постоянной температуре (593 K) в течение 9 ч в атмосфере азота. Нанокомпозиты, синтезированные в ходе термолиза карбоксилатов железа, представляют собой продукт бурочерного цвета, включающий в себя органическую карбонизованную матрицу, содержащую на основании данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и СЭМ железосодержащие наночастицы. РФА показывает, что при термическом разложении карбоксилатов железа образуется в основном маггемит, пр. гр.  $P4_3$ 32, параметр решетки  $a = 8.371 \pm 0.014$  Å (табл. 5).

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

Фаза	Пр. гр.	Сингония	мас. %	Параметры решетки, Å	
Продукт термолиза формиата железа					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> маггемит	P4 <sub>3</sub> 32	кубическая	100.0	<i>a</i> = 8.349	
Продукт термолиза ацетата железа					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> маггемит	P4 <sub>3</sub> 32	кубическая	79.0	<i>a</i> = 8.349	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гематит	$R\overline{3}c$	тригональная	21.0	a = 5.034, c = 13.66	
	Проду	кт термолиза бутирата	железа		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> маггемит	P4 <sub>3</sub> 32	кубическая	100.0	<i>a</i> = 8.367	
	Проду	кт термолиза валерата	железа		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> маггемит	P4 <sub>3</sub> 32	кубическая	100.0	<i>a</i> = 8.342	
Продукт термолиза энантата железа					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> маггемит	P4 <sub>3</sub> 32	кубическая	100.0	<i>a</i> = 8.349	

Таблица 5. Данные РФА продуктов термолиза насыщенных карбоксилатов железа

Дифрактограммы синтезированных продуктов представлены на рис. 2.

Буро-черный цвет композитов объясняется присутствием аморфного углерода и маггемита [19]. Исследования полученных композитов (табл. 6, 7) позволили сделать вывод о наличии в синтезированных продуктах карбонизованной полимерной матрицы, включающей в себя фрагмент С–Н в случае использования в качестве предшественников ацетата, бутирата и валерата железа. При использовании формиата и энантата железа ИК-спектроскопия не подтвердила наличия полимерной матрицы. В этих случаях железосодержащие НЧ распределены в углеродной матрице.

Таким образом, на основании данных ИКспектроскопии можно сделать вывод о протекании термического разложения карбоксилатов железа, о чем свидетельствуют исчезновение полос поглощения, отвечающих за карбоксилатную группу и воду, а также появление полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям Fe–O в оксиде железа – маггемите [20] (табл. 7).

Согласно данным СЭМ полученные нанокомпозиты являются агрегатами размером от 17 до 440 нм (рис. 3). Этапы обработки результатов ПЭМ нанокомпозита, синтезированного в ходе термолиза формиата железа, представлены на рис. 4. На первом этапе для отделения изображения агрегата от фона последний помечается черным цветом, в то время как агрегат — красным. На втором этапе сферические НЧ помечаются зеленым цветом.

В табл. 8 представлены средние диаметры НЧ, содержащихся в продуктах, синтезированных в результате термолиза карбоксилатов железа.

Магнитные свойства нанокомпозитов. Коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и намагниченность насыщения синтезированных композитов представлены в табл. 9.

Для ряда магнитных материалов НЧ должны обладать большой коэрцитивной силой [3]. Согласно полученным данным наибольшая коэрцитивная сила (19.4 кА/м) наблюдается у образца, полученного в результате термического разложения капроата железа. Наименьшей коэрцитивной силой (1.8 кА/м) характеризуется композит, полученный в результате термолиза ацетата железа. Магнитные свойства указанных композитов определяются содержанием маггемита в образцах, обладающего ферримагнитными свойствами [23]. Так, композит, полученный в результате термического разложения капроата железа, содержит 100% маггемита [12], а продукт, полученный при термолизе ацетата железа. содержит 79% маггемита и 21% гематита (табл. 5), который при температуре выше 260 К (температура перехода Морина) является слабым ферромагнетиком [23].

Таблица 6. Элементный состав продуктов термического разложения карбоксилатов железа (ат. %)

Продукт		Получено			
термолиза карбоксилата	С	Н	Fe	0	
Формиат	1.73	2.93	23.01	72.33	
Ацетат	1.84	8.89	27.64	61.63	
Бутират	1.22	7.67	27.5	63.61	
Валерат	4.29	6.49	31.21	41.99	
Энантат	1.67	2.39	28.24	67.7	

Продукт термолиза карбоксилата	δ <sub>C-H</sub> [9]	ν <sub>Fe-O</sub> [20]
Формиат		547
Ацетат	1112	543
Бутират	1127	543
Валерат	1130	544
Энантат		545

**Таблица 7.** Характеристические частоты (v,  $\delta$ , см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах продуктов термолиза карбоксилатов железа

Отметим, что с точки зрения практического применения как магнитного материала гематит не рассматривается из-за небольшого магнитного момента [23].

Также необходимо отметить высокие показатели значений намагниченности насыщения



**Рис. 2.** Дифрактограммы композитов, полученных из карбоксилатов железа: дифрактограмма композита, полученного из бутирата (а), валерата (б) и энантата железа (в).

(64.3 А  $m^2/\kappa r$ ) и остаточной намагниченности (14.7 А  $m^2/\kappa r$ ) для образца, полученного в результате термолиза каприлата железа, что можно связать с высоким содержанием железа в композите (84.4 мас. % [12]).

На основании полученных данных можно выделить композит, полученный из капроата железа, как перспективный для использования в качестве магнитоактивного материала, так как он характеризуется наибольшим показателем коэрцитивной силы, а также высокими показателями намагниченности насыщения (60.9 A м<sup>2</sup>/кг) и остаточной намагниченности (13.2 A м<sup>2</sup>/кг).

При использовании в качестве предшественников карбоксилатов железа насыщенных монокарбоновых кислот удалось получить более высокие значения коэрцитивной силы по сравнению с карбоксилатами ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот: 19.4 кА/м в случае капроата железа, 14.2 кА/м – метакрилата железа [22], 9.46 кА/м – итаконата железа [23].

Мессбауэровская спектроскопия. Для образцов формиата и ацетата железа были получены мессбауэровские спектры при комнатной температуре (рис. 5). Параметры спектров даны в табл. 10. Каждый из спектров представляет собой суперпозицию двух подспектров квадрупольного расщепления ядерных уровней <sup>57</sup>Fe. Химические сдвиги подспектров  $I_s = 0.39-0.44$  мм/с позволяют сделать вывод о том, что железо в данных соединениях находится в степени окисления +3 и высокоспиновом состоянии [27]. Присутствие двух квадрупольных дублетов  $\Delta_1 = 0.51-0.57$  и  $\Delta_2 = 0.86-0.91$  мм/с соответствует двум кристаллографически неэквивалентным позициям высокоспинового иона Fe(III).

"Основные" карбоксилаты железа(III) можно отнести к семейству трехъядерных комплексов с общей формулой  $[M_3\mu$ -O(OOC $R)_6L_3]^+$ , содержащих центральный ион кислорода ( $\mu$ -O) и треугольное расположение ионов металла M. Данная структура была предложена в [28] и подтверждена методом рентгеновской дифракции в случае Cr [29] и Mn [30].

Атомы железа(III) лежат в вершинах равностороннего треугольника и каждый из них октаэдрически координирован атомами кислорода. Три октаэдра имеют общую вершину, которую занимает центральный ион кислорода. В экваториальной плоскости каждый октаэдр кислорода связан с соседними за счет шести карбоксильных групп, которые образуют "мостики" между вершинами октаэдров. Завершает октаэдрическую координацию железа(III) кислород лиганда (*L*), занимающий *транс*-положение к центральному иону µ-О.

В случае монодентатных лигандов спектр должен состоять из одного подспектра за счет



**Рис. 3.** СЭМ-изображения продуктов термолиза карбоксилатов железа: ацетат (а), валерат (б) и каприлат железа (в).

высокий степени эквивалентности для атомов железа(III), образующих трехъядерный комплекс. Разброс длин связей M–О и валентных углов О–M–О указывает на значительное искажение октаэдров кислорода [30], приводящее к возникновению градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах <sup>57</sup>Fe. Анализ величин значений квадрупольных расщеплений  $\Delta_s$  [31] указывает на чувствительность ГЭП к ионности связи L–Fe(III).



**Рис. 4.** Стадии обработки ПЭМ-изображения композита, полученного разложением формиата железа при помощи программы LabVIEW 8.5.1.

Результаты ИК-спектроскопии и элементного анализа (табл. 1, 2) свидетельствуют о наличии в синтезированных карбоксилатах координационной воды, количество которой меняется от 0.25 до 4.5 моль на формульную единицу. Этот результат подразумевает, что в качестве лигандов могут выступать как карбоксильные группы  $(L_1 = HOOC-R)$ , так и молекулы воды  $(L_2 =$ = H<sub>2</sub>O). Статистическое распределение этих двух лигандов в структуре трехъядерного комплекса позволяет понять возникновение неэквивалентных позиций Fe<sub>1</sub>(III) и Fe<sub>2</sub>(III). Подспектры с меньшими значениями квадрупольного расщепления ( $\Delta_1 = 0.51 - 0.57$  мм/с) можно отнести к ионам железа(III), у которых часть лигандов содержит карбоксильную группу ( $L_1$  = = HOOC-*R*). Большие значения  $\Delta$  ( $\Delta_2 = 0.86$ -0.91 мм/с) соответствуют ионам Fe(III), в ближайшем окружении которых в качестве лигандов содержатся молекулы воды ( $L_2 = H_2O$ ). Такая интерпретация спектров согласуется с увеличением спектральной доли подспектра S<sub>2</sub> от количества кристаллизационной воды в структуре карбоксилатов (табл. 2).

Мессбауэровские спектры конечных продуктов разложения карбоксилатов при комнатной температуре (рис. 6) представляют собой очень широкие секстеты магнитного расщепления ядерных уровней <sup>57</sup>Fe, находящегося в структуре синтезированных образцов. Такой вид спектров предполагает наличие в них "суперферромагнитных" НЧ маггемита [32].

Как известно, образцы НЧ маггемита демонстрируют три типа поведения в зависимости от магнитных межчастичных взаимодействий. В зависимости от их силы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может проявлять свойства чистого "суперпарамагнетика", "супер-

Предшественник нанокомпозита	Количество частиц в исследованном фрагменте	Средний диаметр наночастиц, нм <sup>1</sup>
Формиат железа	493	$13.7 \pm 0.3$
Ацетат железа	242	$9.4\pm0.1$
Бутират железа	2104	$9.0\pm0.4$
Валерат железа	741	$15.7\pm0.1$
Капроат железа <sup>2</sup>	385	$10.9\pm0.3$
Энантат железа	598	$8.2\pm0.1$
Каприлат железа <sup>2</sup>	633	$10.9\pm0.3$

Таблица 8. Результаты обработки ПЭМ-изображений продуктов термолиза карбоксилатов железа

<sup>1</sup>Среднее из двух значений; доверительный интервал рассчитан при уровне значимости α = 0.05.

<sup>2</sup>Нанокомпозиты, предшественниками которых являлись капроат и каприлат железа, были синтезированы в [12].

Таблица 9. Результаты магнитных исследований продуктов термолиза карбоксилатов железа

Предшественник нанокомпозита	Намагни- ченность насыщения, $\sigma_s$ , А м <sup>2</sup> /кг	Остаточная намагни- ченность $\sigma_r$ , А м <sup>2</sup> /кг	Коэрци- тивная сила <i>Н</i> <sub>с</sub> , кА/м
Формиат железа	56.0	15.8	17.9
Ацетат железа	30.8	2.75	1.8
Бутират железа	45.6	5.71	6.8
Валерат железа	51.1	9.72	10.7
Капроат железа	60.9	13.2	19.4
Энантат железа	63.8	15.4	15.8
Каприлат железа	64.3	14.7	18.6

Таблица 10. Параметры мессбауэровских спектров формиата и ацетата железа

Подспектр	<i>I<sub>s</sub></i> , мм/с ±0.02	Δ <sub>s</sub> , мм/с ±0.02	S, % ±5	Г, мм/с ±0.02		
Формиат						
Дублет 1	0.41	0.57	84	0.33		
Дублет 2	0.44	0.86	16	0.44		
	Ацетат					
Дублет 1	0.40	0.51	63	0.36		
Дублет 2	0.39	0.91	37	0.42		

Примечание.  $I_s$  – химический сдвиг относительно Fe<sub>мет</sub>, T = 300 K,  $\Delta_s$  – квадрупольное расшепление, S – спектральный вклад,  $\Gamma$  – ширина линии.

ферромагнетика" с сильными межчастичными взаимодействиями и "спинового стекла" [33].

Для крупнокристаллического маггемита при 300 К мессбауэровский спектр состоит из двух перекрывающихся подспектров катионов Fe<sup>3+</sup>, занимающих октаэдрические (В) и тетраэдрические (А) позиции кристаллической структуры типа шпинели. Близкие значения сверхтонких полей на ядрах <sup>57</sup>Fe ( $H_A = 488, H_B = 499$  кЭ) и хи-мических сдвигов ( $\delta_A = 0.27, \delta_B = 0.41$  мм/с), а так же близкие к нулю значения квадрупольных расщеплений (Δ) для разносортных катионов Fe<sup>3+</sup> [34] делают практически неразличимыми эти два подспектра. Увеличение разницы между значениями  $H_B - H_A$  до 17 кЭ [35] при низких температурах, близких к насыщению сверхтонких магнитных полей на ядрах <sup>57</sup>Fe, позволяет разложить спектр на два подспектра "октаэдрического" и "тетраэдрического" железа. Даже в случае наноразмерных образцов у-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> их мессбауэровские спектры при низких температурах представляют собой суперпозицию двух несколько уширенных секстетов "тетраэдрического" Fe<sub>4</sub> и "октаэдрического" Fe<sub>B</sub> [36].

Спектры конечных продуктов термического разложения, полученные при 78 К, состоят из суперпозиции подспектров  $\operatorname{Fe}_{A}^{3+}$  и  $\operatorname{Fe}_{B}^{3+}$  (рис. 7). Параметры спектров даны в табл. 11.

Меньшие значения для сверхтонкого магнитного поля на ядрах <sup>57</sup>Fe ( $H_A = 509 \ \kappa \Theta$ ) и химического сдвига ( $\delta_A = 0.36 \ \text{мм/c}$ ) в *A*-позициях по сравнению с таковыми для *B*-позиций ( $H_B = 525 \ \kappa \Theta$ ,  $\delta_B = 0.45 \ \text{мм/c}$ ) указывают на более высокую степень ковалентности химических связей "тетраэдрического" железа относительно "октаэдрического". Отношение площадей  $S_B/S_A =$ = 1.63 соответствует формуле стехиометрического маггемита (Fe)<sub>A</sub>(Fe<sub>5/3,□,1/3</sub>)<sub>B</sub>O<sub>4</sub> [37]. Отметим, что как в высоко- (300 K), так и низкотемперазцов отсутствуют линии, характерные для спектров  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На основании этих данных можно констатировать, что продуктами термолиза образцов карбоксилатов железа является чистый маггемит.

Асимметрично уширенные спектры при комнатной температуре в соответствии с моделью "суперферромагнетизма" Морупа [33] были аппроксимированы распределениями магнитных сверхтонких полей на ядрах <sup>57</sup> Fe  $p(H_n)$  по алгоритму Хессе—Рубарча [43] (рис. 6). При анализе спектров этим методом было сделано предположение, что происходит усреднение подспектров Fe<sup>3+</sup><sub>A</sub> и Fe<sup>3+</sup><sub>B</sub>, проявляющееся в уширении экспериментальных линий  $\Gamma_{эксп}$  до 0.45 мм/с.



**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры формиата (*1*) и ацетата (*2*) железа,  $T_{\rm ИЗМ} = 300$  К (*3*).

В модели "суперферромагнетизма" предполагается, что суперпарамагнитная релаксация происходит быстро, т.е. спектр одной НЧ должен состоять из секстета с узкими линиями. Однако величина сверхтонкого расщепления зависит от силы магнитных межчастичных взаимодействий при данной температуре. Как правило, в образцах НЧ наблюдается их случайная упаковка, приводящая к распределению сверхтонких магнитных полей  $p(H_n)$ , где  $H_n$  – значения полей, на которые приходятся максимумы функции.

Смещение максимума распределения  $H_n = 482 \text{ к} \Im$  и уменьшение ширины распределения p(H) (исходный валерат железа) до  $H_n = 460 \text{ к} \Im$ для образца композита (исходный бутират железа) связаны с уменьшением среднего размера НЧ для второго образца, что хорошо согласуется с данными ПЭМ для этих образцов  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно [39] величина сверхтонкого магнитного

**Таблица 11.** Параметры мессбауэровского спектра наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 78 K

Позиция железа	δ, мм/с ±0.03	Δ, мм/с ±0.03	<i>Н</i> , кЭ ±4	<i>S</i> , отн. % ±5	Г, мм/с ±0.03
$Fe_{A}^{3+}$ (1)	0.36	-0.04	509	38	0.53
${\rm Fe}_{B}^{3+}$ (2)	0.45	0.02	525	62	0.65

Примечание.  $\delta$  – химический сдвиг относительно спектра  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре,  $\Delta$  – квадрупольное расщепление, S – спектральный вклад,  $\Gamma$  – ширина экспериментальной линии на полувысоте. поля для НЧ при данной температуре пропорциональна их объему:

$$H(T,V) \approx H^0(T)[1-k_{\rm B}T/KV],$$

где  $H^0$  – сверхтонкое магнитное поле на ядрах <sup>57</sup> Fe для крупнокристаллического образца, V – объем частицы,  $k_{\rm B}$  – константа Больцмана, K – константа магнитной анизотропии.

Уменьшение H(T, V) относительно  $H^0(T)$  из-за магнитных межчастичных взаимодействий может достигать 15% и приводить к дополнительным уширениям в мессбауэровских спектрах НЧ ферроупорядоченных соединений [39].

В спектрах  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при комнатной температуре на фоне широкого распределения сверхтонких полей наблюдаются еще две линии сверхтонкой структуры с  $\delta = 0.35$  мм/с и "расщеплением" 0.76 мм/с. Их спектральный вклад не превышает 10%. Параметры спектров этого состояния катионов железа и переход спектров при 78 К в суперпозицию только двух подспектров Fe<sup>3+</sup><sub>A</sub> и Fe<sup>3+</sup><sub>B</sub> позволяют предположить, что часть  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в суперпарамагнитном состоянии. Эта часть НЧ  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может находиться в изолированном друг от друга состоянии за счет карбонизованной полимерной матрицы, которая образовалась в результате термолиза карбоксилатов железа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы карбоксилаты железа(III) с анионами насыщенных монокарбоновых кислот с числом атомов углерода 1, 2, 4, 5, 7 и общей формулой  $Fe(OH)_x A_{3-x} \cdot yH_2O$ , где x = 0 в случае энантата, 2 для бутирата и валерата; y = 0.25 для валерата, 0.5 для бутирата и энантата. В случае формиата согласно данным мессбауэровской спектроскопии образуются два трехъядерных комплекса [Fe<sub>3</sub>O(HCOO)<sub>6</sub> · · (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OH (16%) и [Fe<sub>3</sub>O(HCOO)<sub>6</sub> · (HCOOH) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]OH (84%). В случае ацетата образуется комплекс [Fe<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OH · 1.5H<sub>2</sub>O.

В результате термолиза синтезированных карбоксилатов при температуре  $320 \pm 1^{\circ}$ С в течение 9 ч в атмосфере азота получены нанокомпозиты, включающие в свой состав кубический  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в случае ацетата железа обнаружен тригональный  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со средним диаметром HЧ 8.2-15.7 нм. Нанокомпозит содержит карбонизованную полимерную матрицу, включающую в себя фрагмент С–Н при использовании в качестве предшественников ацетата, бутирата и валерата железа и углеродную матрицу в случае формиата и энантата железа. Установлено, что наибольшая коэрцитивная сила (19.4 кА/м) наблюдается у образца, полученного в результате термическо-



**Рис. 6.** Мессбауэровские спектры наночастиц  $\gamma$ -оксида железа при T = 300 K, полученные из бутирата (а) и валерата железа (б), функции распределения эффективных магнитных полей на ядрах <sup>57</sup> Fe соответствующих спектров.



Рис. 7. Мессбауэровский спектр наночастиц γ-оксида железа при *T* = 78 К, полученного из бутирата железа.

го разложения капроата железа. Магнитные свойства изученных композитов определяются содержанием маггемита, обладающего ферримагнитными свойствами. Композит, полученный из капроата железа, является перспективным для использования в качестве магнитоактивного материала, так как он характеризуется наибольшей коэрцитивной силой, а также высокими показателями намагниченности насыщения (60.9 А м<sup>2</sup>/кг) и остаточной намагниченности (13.2 А м<sup>2</sup>/кг). В соответствии с данными мессбауэровской спектроскопии железо в формиате и ацетате находится в степени окисления +3 и высокоспиновом состоянии. Присутствие двух квадрупольных дублетов соответствует двум кристаллографически неэквивалентным позициям высокоспинового иона Fe(III). Как в высоко-(300 К), так и низкотемпературном (78 К) спектрах образца, полученного в результате термолиза бутирата железа, отсутствуют линии, характерные для спектров α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, продуктом термолиза данного образца является чистый маггемит.

Авторы выражают благодарность Е.В. Глаголевой за участие в экспериментальной части работы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00237), в рамках темы Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9). Часть исследований проведена в ЦКП "Коллекция UNIQEM" ФИЦ биотехнологии РАН, где изучались синтезированные нанокомпозиты методами ПЭМ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Докл РАН. 1997. Т. 356. № 1. С. 66.
- 2. Ха А.К., Нгуен Т., Нгуен П.А., Нгуен В.М. // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 4. С. 335. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-335-345
- 3. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. //* Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
- Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2161. https://doi.org/10.1039/b402025a
- 5. Алферов Ж.И., Асеев А.Л., Гапонов С.В. и др. // Нано- и микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3.
- Burke N.A.D., Stöver H.D.H., Dawson F.P. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4752. https://doi.org/10.1021/cm020126q
- 7. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways. Lon-

don: Springer, 2014. 460 p. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2567-8

- Morando P.J., Piacquadio N.H., Blesa M.A. // Thermochim. Acta. 1987. V. 117. P. 325. https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88126-1
- 9. Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Тютюнник А.П. и др. // Докл. РАН. 2018. Т. 481. № 4. С. 386. https://doi.org/10.31857/S086956520001743-0
- Laurikėnas A., Barkauskas J., Reklaitis J. // Lith. J. Phys. 2016. V. 56. № 1. P. 35. https://doi.org/10.3952/physics.v56i1.3274
- 11. Bassi P.S., Randhawa B.S., Jamwal H.S. // Thermochim. Acta. 1983. V. 62. P. 209.
- 12. Сапрыкин Р.В., Глаголева Е.В., Семенов С.А. и др. // Проблемы и перспективы развития металломатричных композиционных материалов: материалы Всероссийской научно-технической конференции. М.: НИЦ "Курчатовский институт" – ВИАМ, 2021. С. 99.
- Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1559.
- 14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
- 15. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16.
- Визильтер Ю.В., Желтов С.Ю., Князь В.А. и др. Обработка и анализ цифровых изображений с примерами на LabVIEW IMAQ Vision. М.: ДМК Пресс, 2009. 464 с.
- Schelter M., Zosel J., Oelβnera W. et al. // Sens. Actuators. B. Chem. 2013. V. 187. P. 209. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.111
- Семенов С.А., Пронин А.С., Дробот Д.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 11–12. С. 28.

https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-11-12-28-34

- 19. Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 10. С. 1138. https://doi.org/10.7868/S0002337X1310014X
- 20. *Cotin G., Perton F., Petit C. et al.* // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 21. P. 9245. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03041
- 21. Пронин А.С., Семенов С.А., Терешко И.Г. и др. // Труды Кольского научного центра. 1/2018(9), Химия и материаловедение. Вып. 2. III Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН "Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов". Апатиты: ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, 2018. С. 712.

https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.

- 22. Мусатова В.Ю., Семенов С.А., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа: сборник аннотаций. М.: НИЦ "Курчатовский институт", 2016. С. 155.
- Machala L., Tucek J., Zboril R. // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 3255. https://doi.org/10.1021/cm200397g

РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ том 19 № 1 2024

- 24. Fock J., Hansen M.F., Frandsen C. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 445. P. 11. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.070
- Tronc E., Prene H., Jolivet J.P. et al. // Hyperfine Interactions. 1995. V. 95. P. 129. https://doi.org/10.1007/BF02146310
- Mehner H., Koppe H.-J., Mörke W. // Hyperfine Interactions. 1990. V. 54. P. 609. https://doi.org/10.1007/BF02396098
- 27. *Menil F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763. https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90001-0
- 28. Figgs B.N., Robertson G.B. // Nature 1965. V. 205. P. 694.
- 29. Chang S.C., Jeffrey G.A. // Acta Cryst. B. 1970. V. 26. P. 673.
- Hessel L.W., Romers C. // Rec. Trav. Chim. 1968. V. 88. P. 545.
- Gavrilenko K.S., Vertes A., Vanko G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. № 12. P. 3347.

https://doi.org/10.1002/1099-0682(200212)2002:12<3347: :AID-EJIC3347>3.0.CO;2-R

- Morup S., Madsen M.B., Franck J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 40. P. 163.
- Mørup S., Hansen M.F., Frandsen C. // Beilstein J. Nanotechnol. 2010. V. 1. P. 182. https://doi.org/10.3762/bjnano.1.22
- 34. Vandenberghe R.E., de Grave E., Landuydt C. et al. // Hyperfine Interact. 1990. V. 53. P. 175. https://doi.org/10.1007/bf02101046
- Haneda K., Morrish A.H. // Phys. Lett. A. 1977. V. 64. P. 259.
- Coey J.M.D., Khalafalla D. // Phys. Status Solidi. A. 1972. V. 11. P. 229.
- Cornel R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions and Uses. VCH: Weinheim, 1996.
- 38. Hesse J., Rübartsch A. // J. Phys. E. 1974. V. 7. P. 526.
- Morup S., Bodker F., Hendriksen P.V. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 287.