

УДК 544.032.7

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

© 2019 г. Н. Б. Кондрашова<sup>1</sup>, \*, А. И. Лебедев<sup>2</sup>, С. Н. Лысенко<sup>1</sup>,  
В. А. Вальцифер<sup>1</sup>, В. Н. Стрельников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт технической химии УрО Российской академии наук,  
Россия, 614013 Пермь, ул. Академика Королева, 3

<sup>2</sup>Институт механики сплошных сред УрО Российской академии наук,  
Россия, 620013 Пермь, ул. Академика Королева, 1

\*e-mail: Kondrashova\_n\_b@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2018 г.

После доработки 20.12.2018 г.

Принята к публикации 26.12.2018 г.

Рассмотрены способы получения мезопористых кремнеземных композитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  с различной долей железооксидного компонента. Показано влияние способа синтеза материалов на их структуру, текстурные характеристики, размеры частиц и магнитные свойства. Исследована термическая устойчивость материалов. Определено, что образец, полученный методом гидротермального синтеза (THS) с высокой долей железооксидного компонента 0.6[Fe] : 1[Si] проявляет ферримагнитные свойства после высокотемпературной выдержки ( $t = 1000^\circ\text{C}$ ) в течение 3 ч.

**Ключевые слова:** мезопористые кремнеземные композиты, способ синтеза, высокотемпературная выдержка, магнитные свойства

**DOI:** 10.1134/S0002337X1906006X

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез композитов  $\text{M}_x\text{O}_y\text{—SiO}_2$ , в которых оксид металла внедрен в аморфную матрицу, вызывает интерес исследователей, так как позволяет получать материалы с контролируемым размером частиц и прогнозируемыми физико-химическими свойствами. Одним из основных способов получения наноразмерных оксидных материалов сегодня является “золь–гель”-метод, поэтому получение как матрицы – мезопористого диоксида кремния, так и мезопористых металлокремнеземов на его основе осуществлялось с применением этих технологий.

Выбор оксида железа обусловлен его уникальными магнитными, оптическими и каталитическими свойствами. Особое место в исследованиях занимает изучение магнитных высокодисперсных материалов. Изменяя размер, форму частиц, их состав и структуру, можно управлять магнитными свойствами композитов [1–5]. В зависимости от метода получения  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  возможна различная степень упорядоченности вакансий в узлах шпинельной решетки с сохранением магнитной фазы вплоть до  $\sim 500^\circ\text{C}$ . При  $t \geq 527\text{—}627^\circ\text{C}$  (в зависимости от содержания примесей) происходит монотропный переход  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Рабо-

ты, посвященные изучению поведения магнитных железо-кремнеземных композитов в условиях высоких температур, в литературе встречаются крайне редко [6].

Несмотря на недостаточную изученность, термостабильные кремнеземные магнитные композиты могут найти применение при создании магнитных керамик, в процессах высокотемпературного катализа, в микроэлектронике. Поэтому накопление экспериментального материала, связанного с разработкой методов синтеза термоустойчивых высокодисперсных магнитных систем, изучение закономерностей формирования и исследование их свойств является актуальной задачей.

Цель работы – синтез и исследование магнитных свойств композитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований с различными мольными соотношениями компонентов были получены следующими способами:

– введением наноразмерного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в процессе темплатного гидротермального синтеза мезопористого диоксида кремния (метод THS), образцы S1 ([Fe] : [Si] = 0.1) и S2 ([Fe] : [Si] = 0.6);

– методом постсинтетической модификации мезопористой кремнеземной основы (МСМ-48) наноразмерным  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (метод PSM), образцы *S3* ( $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 0.1$ ) и *S4* ( $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 0.6$ ).

Гидротермальный темплатный синтез композитов  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  осуществляли в щелочной среде с использованием структуроформирующего агента – цетилтриметиламмония бромида (СТАВ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ , Aldrich). В качестве источника диоксида кремния использовали тетраэтоксисилан (TEOS,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  (98%), Aldrich). Условия гидротермального синтеза: pH реакционной среды ~10–12, температура 120°C, время гидротермальной выдержки 48 ч, соотношения основных компонентов – TEOS и СТАВ – были выбраны по результатам предыдущих работ [7]. Наноразмерный  $\gamma$ -оксид железа(III), используемый для получения образцов *S2* и *S4* методами THS и PSM, готовили по методике, описанной в работе [8].

Формирование структуры железокремнеземных композитов наблюдали с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda_{\text{ср}} = 1.54184 \text{ \AA}$ ) в интервалах  $2\theta = 1.4^\circ$ – $10^\circ$  и  $10^\circ$ – $80^\circ$ . Идентификацию фаз осуществляли с использованием картотеки JCPDS.

ИК-спектры регистрировали в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре IFS – 66/S (Bruker, Германия).

Текстурные характеристики синтезированных образцов были исследованы методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США).

Размер частиц оценивали методами динамического светорассеяния на приборе ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corporation, USA) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi S-3400N (Япония) с напряжением на ускоряющем электроде 1–20 кВ.

Магнитные свойства образцов были исследованы на установке оригинальной конструкции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали влияние особенностей синтеза мезопористых металлоксидных кремнеземов на их структуру, текстурные показатели, размеры частиц и магнитные свойства. С этой целью с помощью РФА и ИК-спектроскопии изучали поэтапное формирование металлоксидного компонента в образцах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  с мольными соотношениями  $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 0.1$  и 0.6, полученных методами THS и PSM. Каждый образец был проанализирован трижды: на промежуточной стадии синтеза – до удаления темплата (СТАВ), после термического разложения темпла-

та при температуре 650°C и после высокотемпературной выдержки при 1000°C в течение 3 ч.

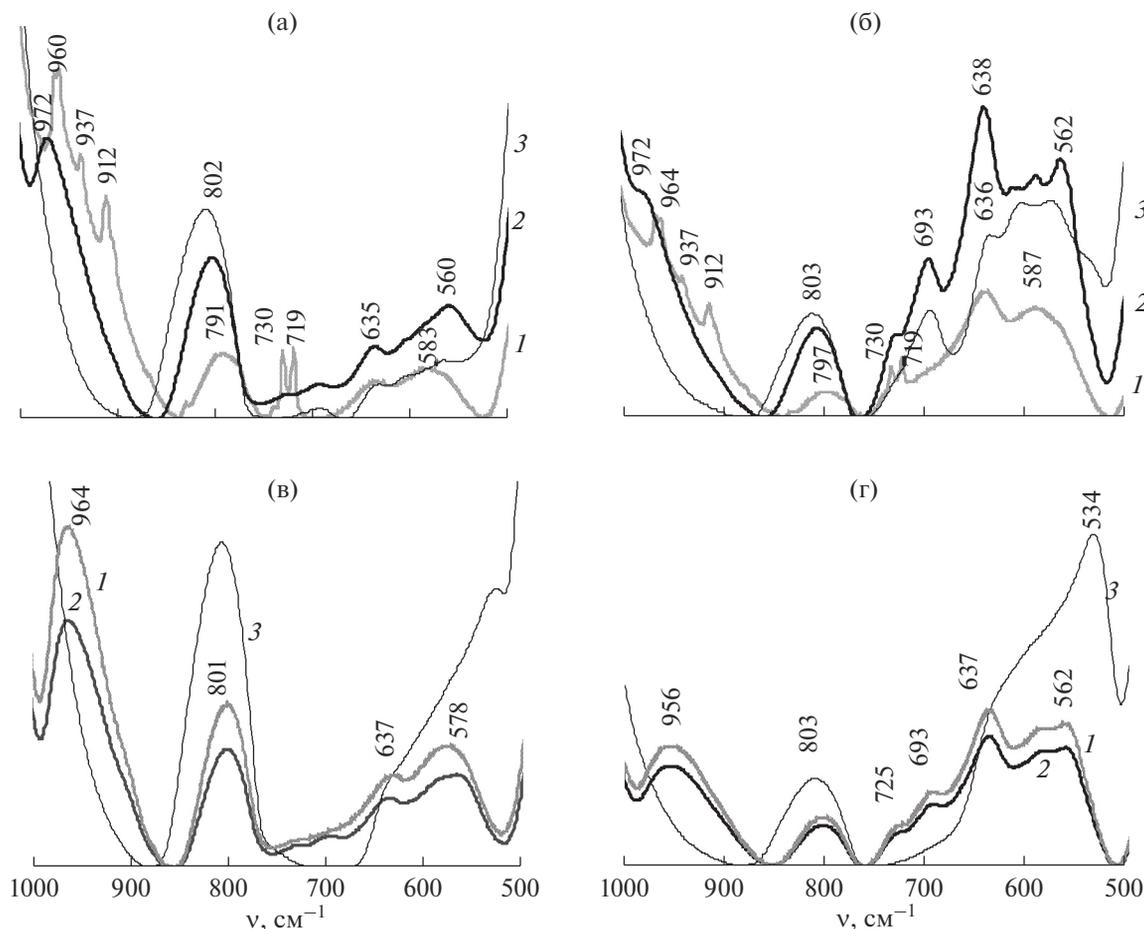
На рис. 1 представлены ИК-спектры мезопористых железоксидных кремнеземов. Видно, что на промежуточной стадии синтеза образцов *S1* и *S2*, полученных методом интеркалляции  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процессе гидротермального синтеза диоксида кремния (THS), присутствуют полосы поглощения 719, 730  $\text{см}^{-1}$ , которые лежат в области колебаний связи Fe–O в оксидах. Полосы в области 960–912  $\text{см}^{-1}$  соответствуют связям Si–OH и Si–O–Fe (рис. 1а, 1б, кривые 1).

После термолиза органического компонента при 650°C в течение 5 ч все исследуемые образцы, полученные как методом THS, так и PSM, демонстрируют наличие полос поглощения в области 725–578  $\text{см}^{-1}$ , характерных для маггемита ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Полосы поглощения 635–638 и 693  $\text{см}^{-1}$  относят как к асимметричным валентным колебаниям связей Fe–O–Fe в шпинельных структурах оксидов железа, так и к деформационным колебаниям OH-групп, непосредственно связанных с ионами железа (Fe–O–H). Полосы поглощения в области 907–972  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям связей Fe–OH и Fe–O–Si. После выдержки при температуре 1000°C в течение 3 ч спектральный рисунок, характерный для маггемита, присутствует лишь в образце *S2*, полученном методом THS (рис. 1б, кривая 3).

Данные определения основных текстурных характеристик образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  методом низкотемпературной сорбции азота приведены в табл. 1 и на рис. 2. Из табл. 1 следует, что текстурные показатели образцов *S2* и *S4* с одинаковым соотношением оксидов  $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 0.6$ , но полученных различными способами, отличаются значительно. Меньше отличаются текстурные характеристики образцов с малой долей железоксидного компонента ( $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 0.1$ ) – *S1* и *S3*. В том и другом случае с увеличением содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снижаются удельная поверхность и общий объем пор композитов, средний диаметр пор при этом увеличивается.

Из рис. 2 видно, что изотермы сорбции всех образцов имеют форму, характерную для мезопористых структур (IV тип в соответствии с классификацией IUPAC), с четко выраженной областью капиллярной конденсации азота. Распределение пор в образцах является бимодальным, что обусловлено наличием “бутылкообразных” пор, т.е. пор, имеющих узкое горло и широкую полость (рис. 2б, 2г).

Размер частиц и распределение по размерам определяли дважды – сразу после ультразвуковой обработки (УЗО) образцов в среде пропиленгликоля ( $\eta = 56 \text{ сПз}$ ,  $n_{20} = 1.4326$ ) и спустя 5 ч после воздействия УЗО. Результаты измерений пред-



**Рис. 1.** ИК-спектры образцов *S1* (а), *S2* (б), *S3* (в) и *S4* (г), полученных методами: THS (а, б), PSM (в, г): 1 – промежуточная стадия синтеза, 2 – конечный продукт, 3 – после выдержки при  $t = 1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

ставлены на рис. 3. Видно, что сразу после УЗО (рис. 3, кривые 1) размеры частиц в образцах с малой долей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*S1* и *S3*), а также в образце *S2*, полученном методом THS, где соотношение  $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 0.6$ , находятся в нанометровом диапазоне и не превышают 65 нм. В образце *S4*, полученном методом PSM, средний диаметр частиц несколько выше (~100 нм). Спустя 5 ч после проведения УЗО во всех случаях наблюдается укрупнение частиц и присутствие агрегатов (рис. 3, кривые 2).

По данным РФА (рис. 4, 5), образцы *S1*, *S3* и *S4* имеют хорошо выраженную кубическую биконтинуальную структуру пор MCM-48, что подтвер-

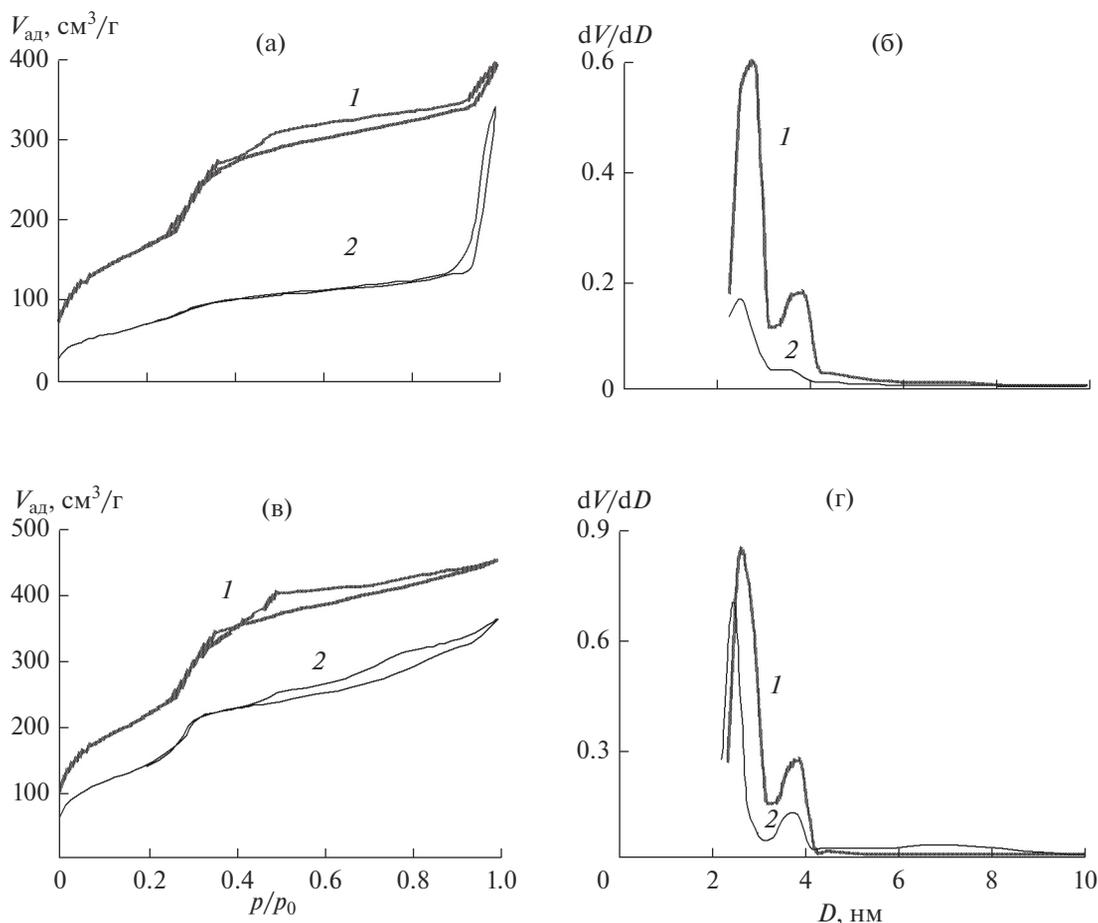
ждается на рентгенограммах набором малоугловых рефлексов 211, 220, 420 и др., характерных для кубической структуры с пр. гр.  $Ia\bar{3}d$  (рис. 4а, 4в, 5в). Пористая структура образца *S2*, полученного методом THS, является разупорядоченной (рис. 5а).

Для определения термоустойчивости мезопористых железоксидных кремнезёмов методом РФА провели сравнительный анализ фазового состава исследуемых образцов до и после выдержки при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (рис. 4, 5).

Исследование фазового состава образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  с малой долей железоксидного компонента

**Таблица 1.** Текстуальные характеристики образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

Метод синтеза	Образец	Соотношение $[\text{Fe}] : [\text{Si}]$	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{tot}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D$ , нм
THS	<i>S1</i>	0.1	752	0.61	3.2
	<i>S2</i>	0.6	293	0.52	7.1
PSM	<i>S3</i>	0.1	968	0.71	2.9
	<i>S4</i>	0.6	655	0.57	3.5



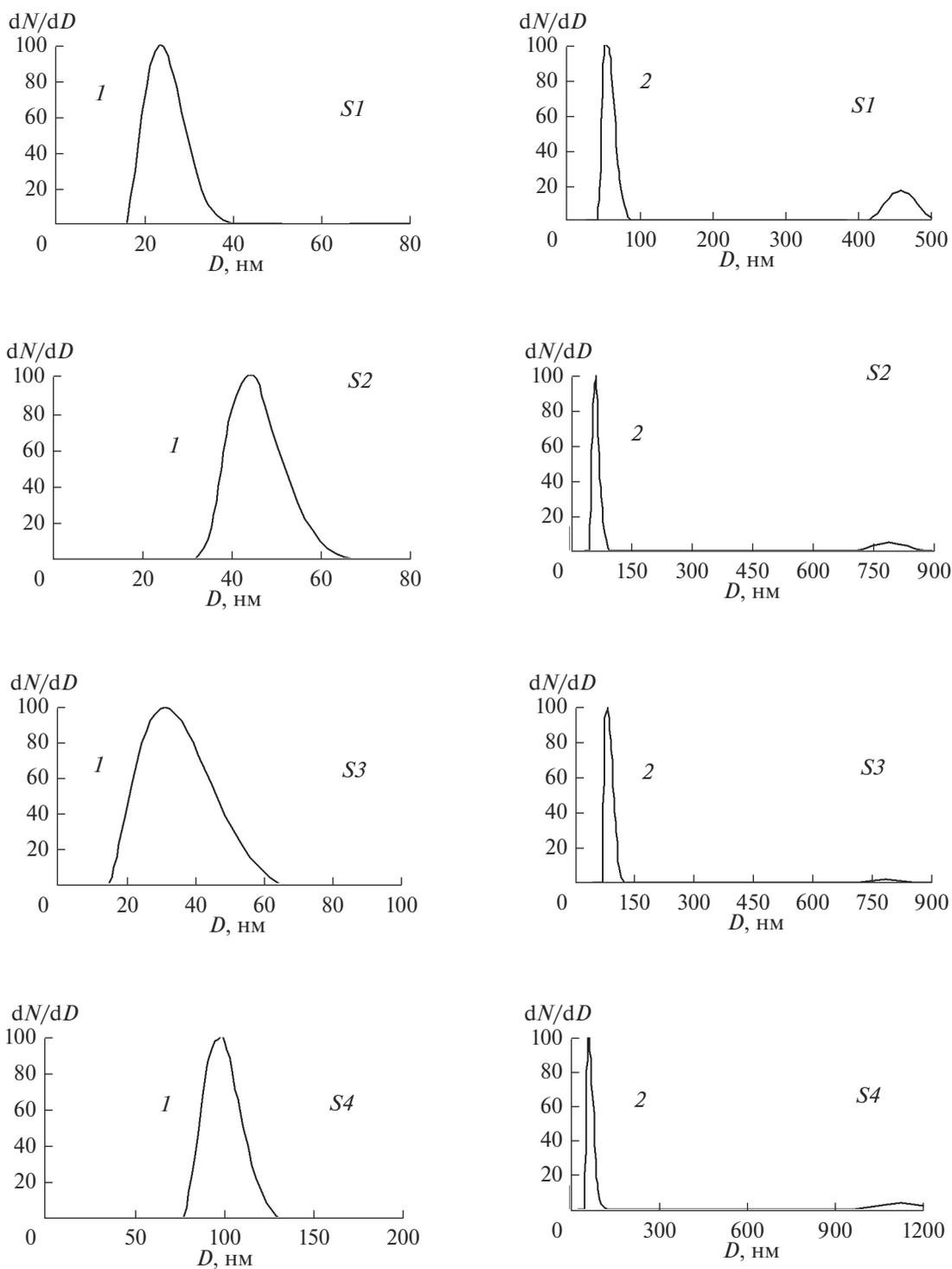
**Рис. 2.** Изотермы сорбции (а, в), распределение пор по размерам (б, г) в образцах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с соотношением  $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 0.1$  (1), 0,6 (2), полученных методом THS (а, б), PSM (в, г).

(S1 и S3) выявило слабоинтенсивные рефлексы ( $2\theta = 30^\circ, 43^\circ, 54^\circ$  и др.), соответствующие магнитным фазам оксида железа – маггемиту и магнетиту (рис. 4а и 4в). После высокотемпературной выдержки этих композитов независимо от метода их получения присутствует только парамагнитная  $\alpha$ -фаза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 35^\circ, 41^\circ$  и др. (рис. 4б, 4г).

По результатам РФА, в образцах S2 и S4 с высокой долей железоксидного компонента присутствуют магнитные модификации оксидов железа –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 5а, 5в). После выдержки при  $t = 1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч в образце S4, полученном методом PSM, наблюдается лишь парамагнитная фаза гематита ( $2\theta = 33^\circ, 35^\circ, 41^\circ$  и др. (рис. 5г)). В то время как в образце S2, полученном в гидротермальных условиях методом THS, после высокотемпературной выдержки наряду с  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  присутствуют рефлексы  $2\theta = 30^\circ, 43^\circ$  и др., соответствующие  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 5б).

На рис. 6 приведены СЭМ-изображения образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , полученных THS и PSM. Видно, что частицы образцов, полученных одним и тем же способом, независимо от доли металлоксидного компонента, имеют схожую морфологию. В образцах S1 и S2, полученных методом THS, определяются отдельные агрегаты размером  $\sim 1$  мкм (рис. 6а, 6б). Образцы S3 и S4 соответствуют морфологии кремнеземной матрицы с непрерывной биконтинуальной пористой структурой MCM-48 (рис. 6в, 6г).

Магнитные свойства образцов до и после высокотемпературной выдержки были исследованы на установке оригинальной конструкции. Основной измеряемой физической величиной в процессе снятия кривой намагничивания являлась дифференциальная восприимчивость в зависимости от внешнего постоянного намагничивающего поля. Кривая намагничивания затем находилась путем численного интегрирования. Измерительная ячейка помещалась в магнитное поле,



**Рис. 3.** Размеры частиц в образцах, полученных методами THS (*S1*, *S2*) и PSM (*S3*, *S4*), определенные сразу после УЗО (*1*), спустя 5 ч после УЗО (*2*).

направленное вдоль оси пробирок. Внешнее магнитное поле состояло из двух компонент: постоянной и зондирующей переменной. Величина зондирующего поля выбиралась из условия линейного закона намагничивания и составляла

около 300 А/м на начальном участке кривой намагничивания. В сильных полях для повышения чувствительности зондирующее поле увеличивалось до 3–5 кА/м. Частота измерений составляла 1 Гц. Постоянное поле создавалось с помощью

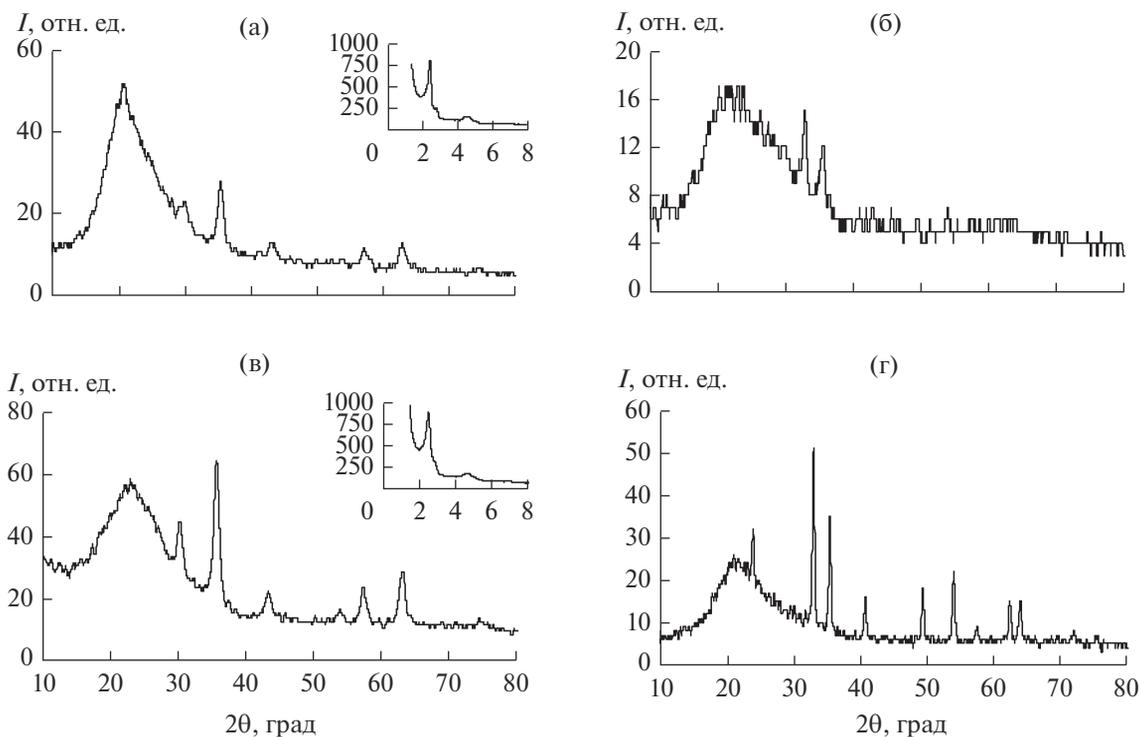


Рис. 4. Рентгенограммы образцов  $S1$  (а, б),  $S3$  (в, г) до (а, в), после выдержки при  $t = 1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (б, г).

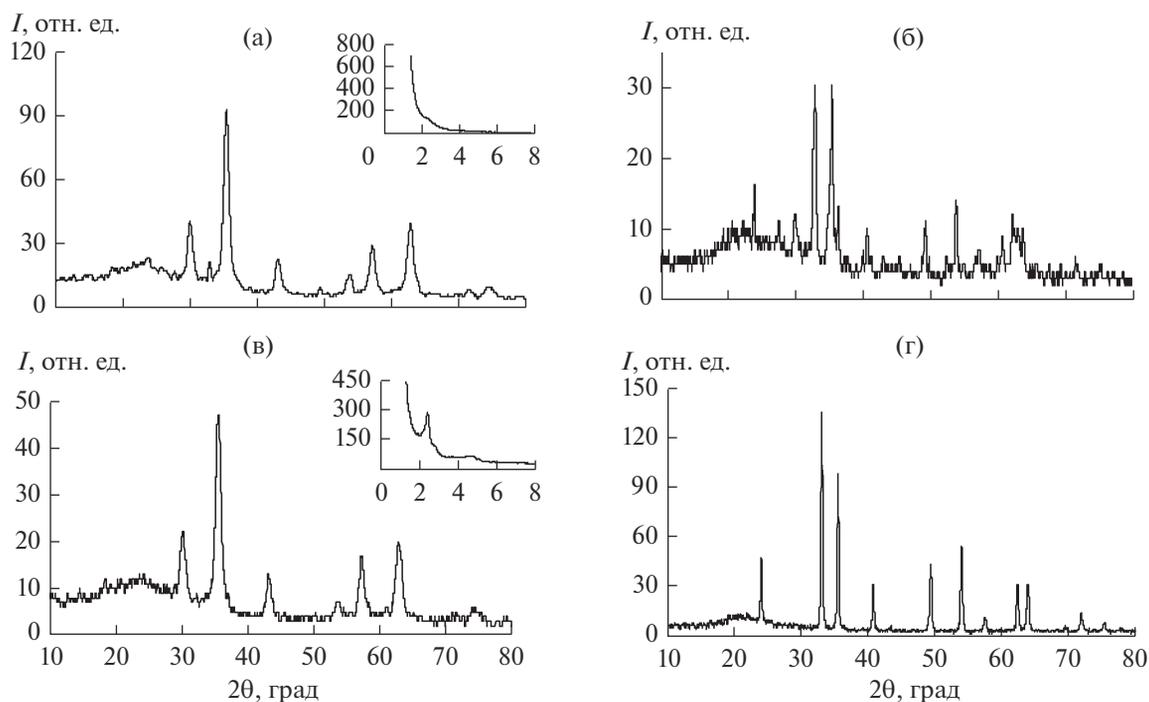


Рис. 5. Рентгенограммы образцов  $S2$  (а, б),  $S4$  (в, г) до (а, в), после выдержки при  $t = 1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (б, г).

мощного соленоида с жидкостным охлаждением. Максимальная индукция постоянного поля 0.35 Тл. Суммарная погрешность измерения магнитных

параметров не превышала 0.5%, погрешность определения размеров магнитных структур оценивалась в 2%.

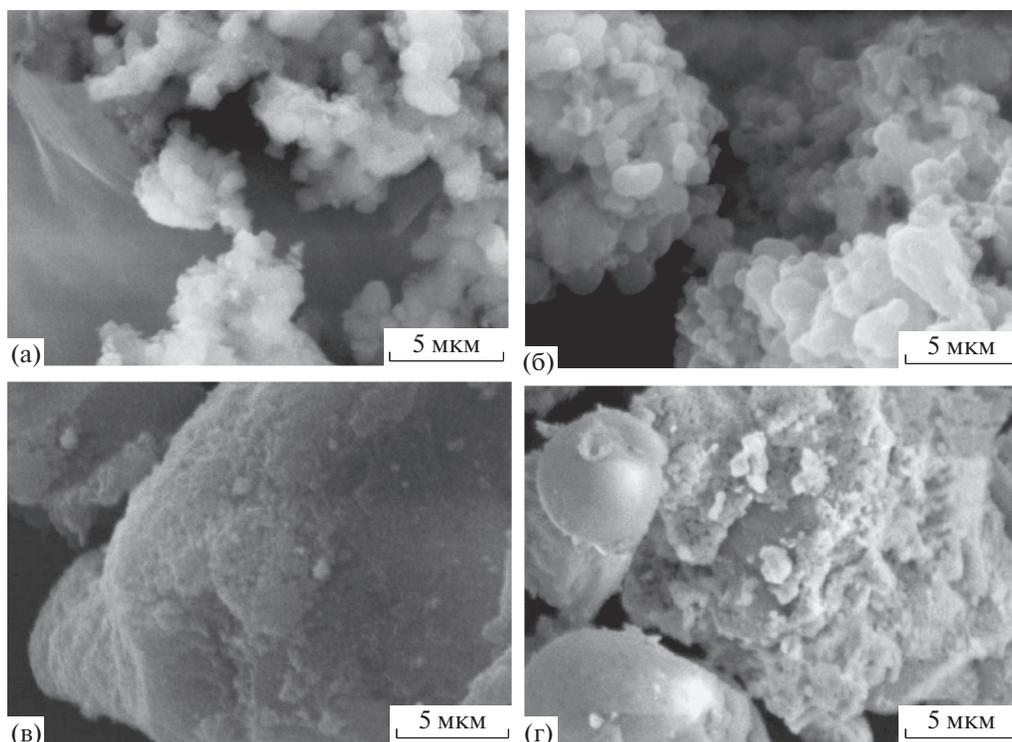


Рис. 6. СЭМ-изображения образцов *S1* (а), *S2* (б), полученных методом ТНС, *S3* (в), *S4* (г), полученных методом ПСМ.

Результаты магнитных измерений образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , полученных методами ТНС и ПМС, с соотношением компонентов  $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 0.1$  и  $0.6$ , до и после выдержки при температуре  $1000^\circ\text{C}$  приведены в табл. 2 и на рис. 7. Из представленных данных магнитных измерений можно сделать вывод, что образец *S2*, полученный методом прямого гидротермального синтеза (ТНС), с высокой долей железоксидного компонента про-

являет ферромагнитные свойства даже после выдержки при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (рис. 7в, табл. 2). Это можно объяснить тем, что при формировании железокремнезменных мезопористых композитов в процессе гидротермального синтеза при значительном содержании Fe возрастает количество октаэдров, где координационная сфера Fe заполняется преимущественно металлоксидными атомами кислорода. Появляется вероят-

Таблица 2. Магнитные характеристики образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

Метод синтеза	Образец	$[\text{Fe}] : [\text{Si}]$	$\chi$	$M_s$ , кА/м	$M$ , А м <sup>2</sup>	$d$ , нм
ТНС	<i>S1</i>	0.1	0.037	0.94	$2.08 \times 10^{-19}$	8.75
			—	—	—	—
	<i>S2</i>	0.6	0.409	10.02	$7.15 \times 10^{-20}$	5.2
			0.088*	1.97*	$2.51 \times 10^{-19}$ *	9.37*
ПСМ	<i>S3</i>	0.1	0.048	1.05	$2.12 \times 10^{-19}$	8.67
			—	—	—	—
	<i>S4</i>	0.6	0.232	5.79	$1.38 \times 10^{-19}$	7.25
			—	—	—	—

Примечание.  $\chi$  – магнитная восприимчивость (начальная),  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $M$  – среднее значение магнитного момента,  $d$  – средний размер железоксидных структур в частицах композита.

\* После выдержки при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

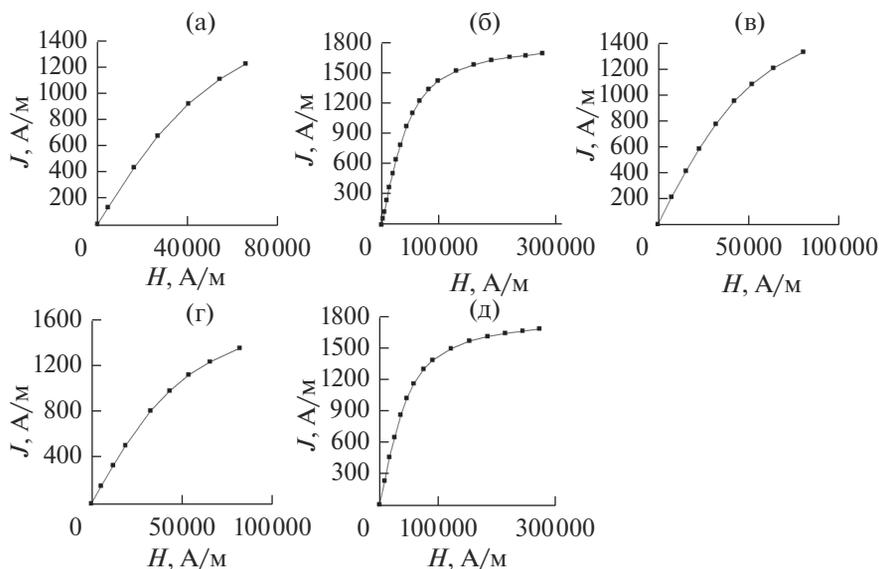


Рис. 7. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для образцов  $S1$  (а),  $S2$  (б), образца  $S2$  после выдержки при  $t = 1000^\circ\text{C}$  (в); образцов  $S3$  (г),  $S4$  (д).

ность возникновения т.н. внутрицепных кластеров, что позволяет сохранять магнитные фазы оксида железа в структуре материалов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена сравнительная оценка влияния способа синтеза мезопористых железооксидных кремнеземных материалов, а также мольных соотношений  $[\text{Fe}] : [\text{Si}]$  на текстурно-структурные и магнитные свойства образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Методом низкотемпературной сорбции азота определено, что синтезированные материалы имеют высокую удельную поверхность (до  $968 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Методами ИК-спектроскопии и РФА показано, что все исследуемые образцы содержат ферримагнитные модификации железооксидных структур.

Исследование магнитных характеристик образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  показало существование своеобразных поверхностных эффектов, характерных для материалов с суперпарамагнитными свойствами.

Показано, что методом интеркаляции наноразмерного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в процессе синтеза мезопористого диоксида кремния в гидротермальных условиях можно получить термоустойчивые магнитные материалы, проявляющие ферримагнитные свойства после выдержки при  $t = 1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, при этом в обычных условиях переход гематита в гематит происходит при температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-03-00210\_a).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tadic M., Čitaković N., Panjan M., Stojanović Z., Marković D., Spasojević V. Synthesis, Morphology, Microstructure and Magnetic Properties of Hematite Submicron Particles // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 7639–7644.
2. Delahaye E., Escax V., Hassan N., Davidson A., Aquino R. et al. Nanocasting: Using SBA-15 Silicas as Hard Templates to Obtain Ultrasmall Monodispersed  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 51. P. 26001–26011.
3. Zhu Y., Da H., Yang X., Hu Y. Preparation and Characterization of Core–Shell Monodispersed Magnetic Silica Microspheres // Colloids Surf., A. 2003. V. 231. P. 123–129.
4. Claesson E.M., Philipse A.P. Monodisperse Magnetizable Composite Silica Spheres with Tunable Dipolar Interactions // Langmuir. 2005. V. 21. P. 9412–9419.
5. Mokhonoana M.P., Coville N.J. Highly Loaded Fe-MCM-41 Materials: Synthesis and Reducibility Studies // Materials. 2009. V. 2. P. 2337–2359.
6. Суздальев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Ивановская М.И. и др. Магнитные наноструктуры на основе нанокластеров оксидов железа // Росс. нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 11–12. С. 104–110.
7. Kondrashova N., Saenko E., Lebedeva I., Valtsifer V., Strelnikov V. Effect of Organic–Silane Additives on Textural-Structural Properties of Mesoporous Silicate Materials // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 153. P. 275–281.
8. Massart R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. N. 2. P. 1247–1248.