

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.01:546.06

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА
ЖЕЛЕЗА – МАГНЕТИТА И МАГГЕМИТА

© 2020 г. О. А. Шилова^{a, b}, А. М. Николаев^{a, c, *}, А. С. Коваленко^a,
А. А. Синельников^d, Г. П. Копица^{a, e}, А. Е. Баранчиков^f

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^dВоронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

^eПетербургский институт ядерной физики, НИЦ “Курчатовский институт”,
Орлова роща, 1, Гатчина, 188300 Россия

^fИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: floijan@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2019 г.

После доработки 28.10.2019 г.

Принята к публикации 29.10.2019 г.

Магнитные оксиды железа широко применяются в био- и агротехнологиях, однако методики их синтеза могут быть усовершенствованы. Химическим осаждением из водных растворов хлоридов железа(II, III) синтезированы магнитные нанопорошки, отвечающие составу твердых растворов магнетит-маггемит. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, а также с помощью расчета параметров элементарных ячеек кристаллических решеток магнетита и маггемита показано, что условия синтеза (ультразвуковое воздействие, барботажа инертным газом, нагрев до 70°C, выдержка в маточном растворе) влияют на размер и форму наночастиц и степень их агрегации. Монофазные магнетит и маггемит в процессе синтеза не образуются, в осадок выпадает твердый раствор смешанного состава.

Ключевые слова: наночастицы, химическое осаждение, твердый раствор

DOI: 10.31857/S0044457X20030137

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время [1–3] соединения с магнитными свойствами вызывают большой интерес. Существуют две магнитные кристаллические модификации оксида железа – магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Вследствие наличия магнитных и каталитических свойств, а также биосовместимости с тканями живых существ и экологической безопасности магнетит и маггемит являются технически ценными материалами [4–9]. Они успешно используются для доставки лекарств, в методиках гипертермии и магнитно-резонансной томографии [10, 11]. В последние годы все большее внимание к магнитным наночастицам, в том числе к маггемиту и магнетиту, проявляют биологи, используя их в агротехнологиях, так как они являются не только источником железа, необходимого для живых организмов, но и способствуют улучшению обмена веществ в растениях, делая

их более устойчивыми к различным стрессам (засуха, заморозки, фитопатогены) [12–14].

Одним из наиболее популярных методов синтеза наночастиц оксидов железа является химическое осаждение из водных растворов солей железа [15–17]. Существует большое количество вариантов этого метода синтеза. При этом обнаруживается очень тонкая граница между возможностью получить магнитные наночастицы оксида железа в одной или в другой кристаллической модификации ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4) [18, 19]. Поскольку в процессе синтеза магнетит может окисляться до маггемита [17], но при этом имеет тенденцию не окисляться полностью даже в течение длительного нагрева [20], для подробных исследований структуры наночастиц этих оксидов необходимы методы, позволяющие отличать Fe_3O_4 от $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в том числе порошковая рентге-

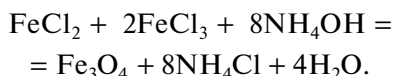
новская дифракция с обязательным расчетом параметров элементарной ячейки.

Цель настоящей работы – синтез магнитных нанопорошков оксидов железа совместным осаждением из водных растворов хлоридов железа (II, III) по трем различным методикам и сравнение их структуры и фазового состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. На основании литературных данных и нашего опыта нами синтезированы три вида нанопорошков оксидов железа по трем методикам.

1. Водные 0.5 М растворы хлоридов железа FeCl_2 и FeCl_3 смешивали при комнатной температуре в молярном соотношении $\text{FeCl}_2 : \text{FeCl}_3 = 1 : 2$ в соответствии с химической реакцией:



Для окисления магнетита в маггемит осаждение проводили с помощью водного раствора аммиака (12.5 мас. %) под воздействием ультразвука (240 Вт, 40 кГц) в течение всего процесса осаждения (30 мин).

2. Водные растворы хлоридов железа FeCl_2 и FeCl_3 смешивали, как и в первом варианте, в молярном соотношении $\text{FeCl}_2 : \text{FeCl}_3 = 1 : 2$. Для получения магнетита осаждение проводили водным раствором аммиака (6.25 мас. %) при повышенной температуре (70°C) и барботировании аргоном для удаления растворенного кислорода и предотвращения окисления и перехода магнетита в маггемит.

3. Водные растворы хлоридов железа FeCl_2 и FeCl_3 смешивали при комнатной температуре при таком же стехиометрическом соотношении $\text{FeCl}_2 : \text{FeCl}_3 = 1 : 2$ в присутствии HCl . Осаждение порошка осуществляли водным раствором аммиака (6.25 мас. %), осадок выдерживали в маточном растворе в течение 16 ч для полного созревания и частичного окисления наночастиц.

Полученные осадки отделяли от раствора с помощью неодимового магнита, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C в сушильном шкафу.

Методы исследования. Фазовый состав и кристаллическую структуру порошков исследовали методом порошковой рентгенографии с использованием дифрактометра Bruker D8-Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$, шаг 0.0075° , выдержка 7 с). Параметры решетки рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программного комплекса PDWin.

Размер частиц и степень их агрегированности оценивали с помощью сканирующей электрон-

ной микроскопии (СЭМ), выполненной с использованием растрового электронного микроскопа с автоэмиссионным катодом (FE-SEM) Zeiss Merlin. Внутреннее строение и форму наночастиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения с применением просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 120.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По всем трем методикам были получены магнитные нанопорошки темно-бурого цвета, которые были отделены от маточного раствора методом магнитной сепарации. Как видно из рис. 1, во всех трех вариантах синтеза (методики 1–3) формируются наночастицы, размер которых не превышает 20 нм. Полученные наночастицы имеют склонность к агрегации, по-видимому, вследствие остаточной намагниченности.

Исследование с помощью ПЭМ позволило подтвердить гипотезу об агрегированности наночастиц (рис. 2), особенно при использовании методики 3 – при длительном выдерживании в маточном растворе (16 ч). Как видно из ПЭМ-изображений, ультразвуковое воздействие (методика 1) и особенно барботаж инертным газом (методика 2) способствуют образованию сферических частиц.

РФА показал, что все осадки отвечают по составу магнетиту и/или маггемиту и не имеют в своем составе более чем 5%-ной примеси какой-либо другой фазы (рис. 3).

Как видно из рис. 3, дифракционные рефлексы всех трех оксидов достаточно широки. Это свойственно для нанопорошков. И маггемит, и магнетит обладают общей структурой кристаллической решетки, следовательно, положения дифракционных пиков у них практически совпадают. Поэтому на основе только анализа положения пиков на дифрактограммах нанопорошков отличить магнетит от маггемита очень сложно. Однако сравнение параметров элементарной ячейки позволяет отличить магнетит от маггемита, что и было сделано в данном исследовании.

Результаты расчета параметров элементарных ячеек для синтезированных оксидов железа наряду с литературными данными приведены в табл. 1.

Полученные данные указывают на то, что в результате всех синтезов во всех трех вариантах получены твердые растворы маггемита и магнетита. Если магнетит и маггемит изоструктурны, то химическую формулу маггемита можно представить как $\text{Fe}_{(3-1/3)}\text{O}_4$, а формулу твердого раствора – как $\text{Fe}_{(3-\delta)}\text{O}_4$, где $\delta \leq 1/3$ [19]. Используя зависимость параметра a (размер элементарной ячейки кристаллической решетки) от количества вакансий в кристаллической структуре, можно определить, к

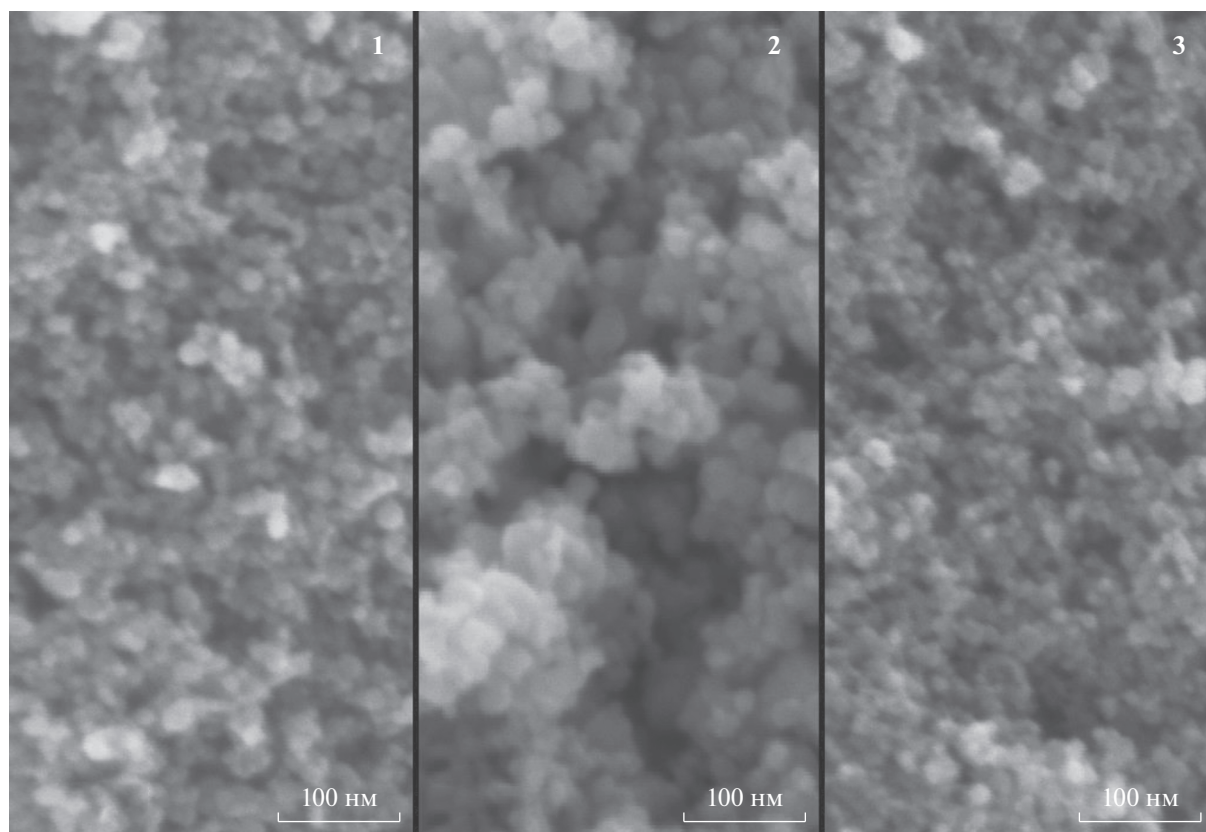


Рис. 1. СЭМ-изображения нанопорошков, полученных методом химического осаждения с использованием различных приемов: методика 1 – ультразвук, комнатная температура; методика 2 – барботаж (Ar), 70°C; методика 3 – комнатная температура, созревание 16 ч.

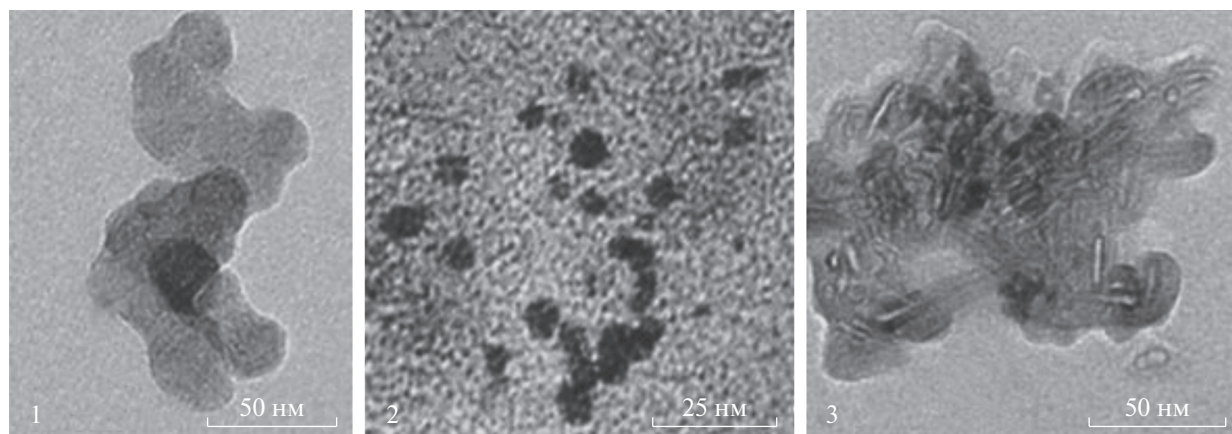


Рис. 2. ПЭМ-изображения наночастиц оксидов железа, полученных методом химического осаждения из хлоридов железа (II, III) по разным методикам: методика 1 – ультразвук, комнатная температура; методика 2 – барботаж (Ar), 70°C; методика 3 – комнатная температура, созревание 16 ч.

какой кристаллической модификации ближе получившийся нанопорошок (рис. 4).

Наиболее близок по фазовому составу к маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) нанопорошок, синтезированный по методике 1 при ультразвуковом воздействии,

которое, по-видимому, способствует окислению Fe(II) до Fe(III). Повышенная температура (70°C) и барботирование аргоном (методика 2) интенсифицировали образование оксида трехвалентного железа, а воздействие инертного газа аргона, на-

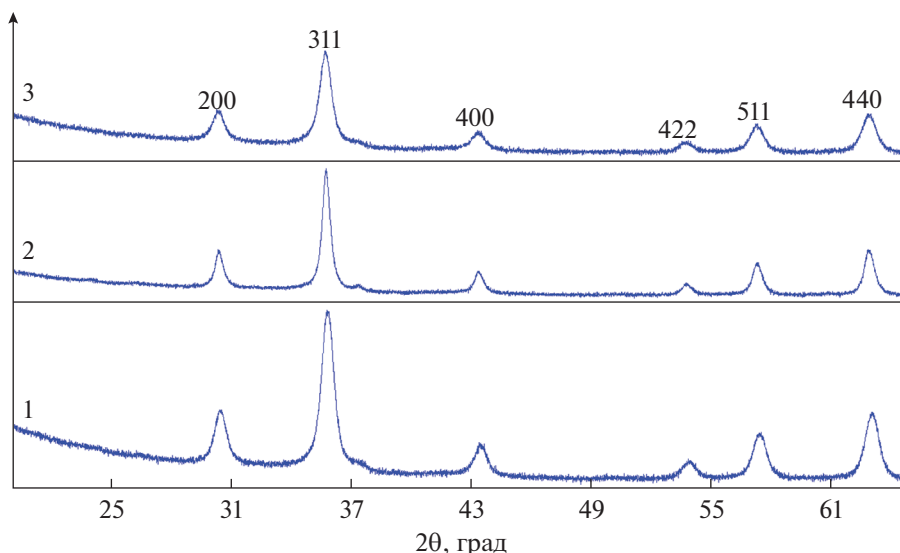


Рис. 3. Рентгенограммы магнитных нанопорошков оксидов железа, полученных по методикам 1, 2 и 3.

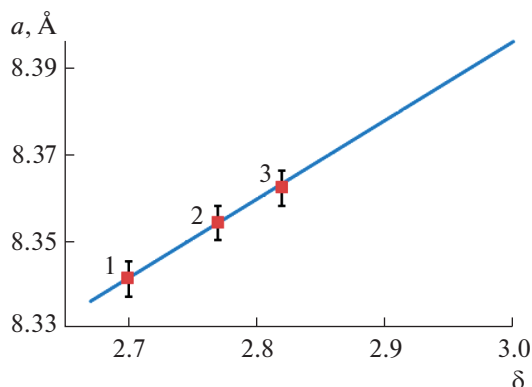


Рис. 4. Зависимость параметра a элементарной ячейки кристаллической решетки от количества вакансий (δ) в структуре твердого раствора. Линия проведена по данным [20].

оборот, замедляло этот переход. Порошок, синтезированный по методике 3, ближе по размеру параметра элементарной ячейки к магнетиту, чем образец, полученный по методике 2. Выдержка в

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек полученных нанопорошков и литературные данные для магнетита и маггемита

Наименование	a , Å
Маггемит [20, 21]	8.336–8.339
Нанопорошок, синтезированный	
по методике 1	8.341(4)
по методике 2	8.354(4)
по методике 3	8.362(5)
Магнетит [20, 22]	8.396–8.397

маточном растворе в течение 16 ч (методика 3), по-видимому, оказала меньшее влияние на окисление железа до трехвалентного состояния по сравнению с повышенной температурой и интенсификацией процесса за счет барботажа, хотя и инертным газом. Полученные данные свидетельствуют о том, что прицельный синтез магнетита или маггемита из водных растворов солей без использования дополнительно реагентов окислителей или восстановителей – сложная задача.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения из водных растворов солей хлоридов железа(II, III) синтезированы нанопорошки с размером наночастиц в диапазоне ~10–25 нм, отвечающие составам твердых растворов магнетит-маггемит, при этом близость полученного состава к крайним членам ряда твердых растворов зависит от условий синтеза (ультразвук, барботажа, нагрев, длительность выдержки в маточном растворе).

Показано, что использование нагрева (70°C), барботажа инертным газом и особенно ультразвукового воздействия в процессе осаждения порошков водным раствором аммиака способствует образованию сферических наночастиц и интенсифицирует окисление Fe(II) до Fe(III) и образование твердого раствора, который ближе по составу к маггемиту.

Обнаружено, что длительное созревание осадка в маточном растворе (16 ч) усиливает тенденцию наночастиц к агрегации. Отсутствие интенсивного воздействия в виде ультразвука или барботажа, как и длительное созревание осадка, приводит к образованию наночастиц вытянутой

формы, которые отвечают составу твердого раствора, более близкому к магнетиту.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. <http://ckp.vsu.ru>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 19-13-00442.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knurova M.V., Mittova I.Y., Perov N.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 281. [*Кнурова М.В., Миттова И.Я., Перов Н.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 275.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617030081>
2. *Dosovitskii A.E., Grisechikina E.V., Mikhlin A.L. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 702. [*Досовицкий А.Е., Гришечкина Е.В., Михлин А.Л. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 715.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617060055>
3. *Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1499. [*Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Костишин В.Г. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1507.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617110110>
4. *Никифоров В.Н., Гольдт А.Е., Гудилин Е.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 10. С. 1330.
5. *Куликова М.В., Кочубей В.И.* // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 206.
6. *Волостных М.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2011. Т. 25. № 8(124). С. 7.
7. *Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. 2016. V. 509. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.080>
8. *Cornell R.M., Schwertmann U.* Book Review: The Iron Oxides von Rochelle, Acta Hydrochim. Hydrobiol. 2003. <https://doi.org/10.1002/ahch.200390056>
9. *Lyadov A.S., Kochubeev A.A., Koleva L.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1387. <https://doi.org/10.1134/S0036023616110127>
10. *Laurent S., Forge D., Port M. et al.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2064. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
11. *Xu C., Sun S.* // Adv. Drug. Deliv. Rev. 2013. V. 65. P. 732. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.10.008>
12. *Rui M., Ma C., Hao Y. et al.* // Frontiers in Plant Science. 2016. V. 7. P. 815. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00815>
13. *Palmqvist N.G.M., Seisenbaeva G.A., Svedlindh P. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 631 <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2404-2>
14. *Панова Г.Г., Шилова О.А., Николаев А.М. и др.* // Агрофизика (Agrofizika). 2019. № 3. С. 40. <https://doi.org/10.25695/AGRPH.2019.03.07>
15. *Darezereshki E.* // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 1471.
16. *Rotaru R., Samoila P., Lupu N. et al.* // Rev. Roum. Chim. 2017. V. 62. P. 131.
17. *Rashid H., Mansoor M.A., Haider B. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2019. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1585876>
18. *Liu S., Wu G., Chen H., Wang M.* // Synth. Met. 2012. V. 162. P. 89.
19. *Cervellino A., Frison R., Cernuto G. et al.* // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 1755. <https://doi.org/10.1107/S1600576714019840>
20. *Nasrazadani S., Raman A.* // Corros. Sci. 1993. V. 34. P. 1355.
21. *Pecharroman C., Gonzalez-Carreño T., Iglesias J.E.* // Phys. Chem. Miner. 1995. V. 22. P. 21.
22. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W.* Magnetite. Handbook of Mineralogy. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2018. 333 p.