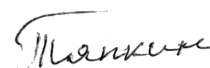


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Тяпкин Павел Юрьевич

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРАХ МЕЗОПОРИСТОГО
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Уваров Николай Фавстович

Новосибирск – 2018

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Введение	10
1.2. Мезопористые силикатные материалы	13
1.3. Структура, свойства и особенности термолиза оксалатов железа	17
1.4. Физические свойства оксидов и гидроокисей железа	23
1.5. Доменная структура и суперпарамагнетизм	35
1.6. Синтез, исследование и применение наноразмерных и наноструктурированных систем на основе оксидных фаз железа	39
Глава 2. Экспериментальная часть	42
2.1. Исходные материалы	42
2.2. Образцы	45
2.3. Методы исследования физико-химических свойств	46
2.3.1. Синхронный термический анализ	46
2.3.2. Рентгенофазовый анализ	47
2.3.3. Мессбауэровская спектроскопия	47
2.3.4. Электронная микроскопия и элементный микроанализ	47
2.3.5. ИК-спектроскопия	48
2.3.6. Малоугловое рентгеновское рассеяние	48
2.3.7. Адсорбционные измерения	48
Глава 3. Исследование оксалата железа(III)	49
3.1. Рентгенофазовый анализ	49
3.2. Мессбауэровская спектроскопия	51
3.3. ИК-спектроскопия	53
3.4. Микроскопия	55
3.5. Оксалат железа(III) в порах матрицы SBA-15	58
Глава 4. Термическое разложение оксалата железа(III) в различных условиях	61
4.1. Исследование термолиза чистого тетрагидрата оксалата железа(III)	61
4.2. Исследование термолиза образцов серии 1	62
Глава 5. Исследование нанокомпозитов на основе высокодисперсных оксидов железа, сформированных в порах мезопористого кремнезема SBA-15	67
5.1. Исследование образцов серии 2	67
5.2. Исследование образцов серии 3	74

Заключение.....	80
Выводы.....	82
Благодарности.....	83
Список литературы	84

Введение

В настоящее время известно много наноразмерных и наноструктурированных материалов с уникальными свойствами, содержащих переходные элементы и их соединения, например, железо и его оксиды. Каждый год публикуются новые работы, посвященные синтезу и исследованиям ультрадисперсных оксидов железа [1-6]: нанопорошков, наночастиц, покрытых модифицирующими оболочками, частиц для магнитных жидкостей, кластеров, имплантированных на подложку, и. т. д. В ряду этих систем композиционные соединения на базе мезопористых матриц вызывают особый интерес, так как в этом случае морфология частиц внедренного вещества определяется пористой структурой матрицы. Данная особенность позволяет получать частицы различной формы (цилиндрические, сферические, пластинчатые), степени упорядочения (упорядоченные, неупорядоченные) с довольно узким распределением характерных размеров (диаметр, толщина). В качестве мезопористых матриц наиболее широко используются системы на основе диоксида кремния, поскольку в настоящее время методики получения кремнеземных частиц с заданной пористой структурой и морфологией достаточно хорошо отработаны и во многих случаях совместимы с методиками получения частиц различных оксидов железа.

Мезопористые кремнеземные материалы сами по себе обладают массой полезных свойств, таких как относительно хорошая химическая и физическая устойчивость, биоинертность, высокая сорбционная емкость, структурированность. Внедрение в такие матрицы высокодисперсных железосодержащих соединений (путем соосаждения из раствора с последующей гидротермальной обработкой и отжигом или посредством импрегнирования готового кремнезема раствором/расплавом прекурсора и последующим термолизом) позволяет дополнить функциональность кремнеземной матрицы и расширить диапазон возможных практических приложений конечного материала.

Рассматриваемые объекты могут найти широкое применение во многих сферах человеческой деятельности: медицине (адресная доставка, контрастирование, гипертермия, воздействие на патогенные микроорганизмы), биологических исследованиях (клеточная сепарация), в сфере природоохраны (очистка воды и почвы), катализе (в качестве катализатора или управляемого носителя катализаторов), оптике (компонент оптических покрытий), электронике (устройства хранения информации, различные сенсоры) [7-12].

Несмотря на широкие возможности практического применения, процессы, происходящие при синтезе данных композитных материалов, остаются до сих пор недостаточно изученными. В связи с этим, исследование механизмов образования и морфологии частиц различных железосодержащих фаз непосредственно в порах мезопористых

кремнеземов представляет собой важную фундаментальную задачу. Матрица играет роль нанореактора [13] и накладывает ограничения на скорость обмена веществом со внешней средой, предотвращает межчастичные контакты и спекание, может взаимодействовать с продуктами термолиза.

В настоящей диссертационной работе в качестве матрицы используется мезопористый структурированный кремнезем марки SBA-15 с унимодальным распределением по размеру цилиндрических гексагонально-упорядоченных пор (каналов). В качестве прекурсоров выступают кристаллическая и аморфная формы оксалата железа(III).

Целью настоящей работы является изучение влияния химической природы и концентрации прекурсора – оксалата железа(III), морфологических и структурных параметров кремнеземной матрицы, а также условий синтеза на механизм термолиза, морфологию оксидных частиц и физико-химические свойства получаемых композиционных материалов.

Задачи, сформулированные для достижения поставленной цели:

- Получение прекурсора – оксалата железа(III), исследование его физико-химических свойств и процессов, протекающих при его термолизе внутри пор мезопористой кремнеземной матрицы SBA-15.
- Разработка методики импрегнирования мезопористой кремнеземной матрицы SBA-15 раствором оксалата железа(III), позволяющей достичь высокой концентрации железа в образцах.
- Синтез и исследование композиционных материалов на базе высокодисперсных оксидов железа, полученных термолизом оксалата железа(III) внутри мезопористого структурированного кремнезема марки SBA-15.

Научная новизна работы:

- Впервые получены мессбауэровские и ИК-спектры аморфной формы оксалата железа(III) [14] и показано их отличие от спектров кристаллической формы $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [15]. На основе серии мессбауэровских спектров и дифракционных картин, снятых при дегидратации оксалата железа(III), установлено, что аморфный оксалат железа(III) при дегидратации кристаллизуется в тетрагидрат оксалата железа(III). Показано, что две молекулы воды в $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые, согласно имеющимся структурным данным [15], не координируют атомы железа непосредственно, могут относительно свободно уходить из структуры, практически не изменяя её параметров. Установлено, что значения параметров мессбауэровских спектров (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление) образцов аморфной формы

оксалата железа(III) схожи с параметрами спектров мезопористого кремнезема, импрегнированного водным раствором оксалата железа(III) [16].

- Впервые исследованы процессы термолиза оксалата железа(III) внутри мезопор кремнезема SBA-15 в инертной и окислительной атмосферах. Данная система (ферриоксалат железа–SBA-15) ранее не изучалась, тем более, не исследовались процессы, протекающие при термолизе оксалатов железа внутри мезопористого кремнезема.
- Показано отличие процессов, происходящих при термолизе оксалатов железа внутри мезопористого кремнезема SBA-15 и в исходном состоянии. Предложено объяснение данного отличия.

Стоит отметить, что в литературе имеется упоминание о помещении ферриоксалата железа в пористый углерод [17]. Редкость применения оксалата железа(III) для импрегнирования пористых материалов обусловлена недостаточно высокой растворимостью кристаллической формы в воде, поэтому для данной цели чаще применяют хлориды [8, 18-20], нитрат [9, 11, 21] и пентакарбонил железа [22-24]. Последний особенно интересен тем, что не требует использования растворителей.

Практическая значимость работы:

- Полученная в работе новая аморфная форма оксалата железа(III) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n варьируется, по крайней мере, от 9 до 6, обладает более высокой по сравнению с кристаллическими аналогами растворимостью в воде и может быть использована для синтеза композитных материалов с высокой долей железосодержащих фаз методом пропитки.
- Отработаны способы синтеза композиционных материалов на базе наноразмерных частиц различных оксидов железа, полученных термолизом оксалата железа(III) внутри пор кремнеземной матрицы SBA-15.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе использовались современные физические и химические методы исследования твердых тел, включая синхронный термический анализ (на приборе "STA 449 F1 Jupiter", оснащенном масс-спектрометром "QMS403 C Aeolos", фирмы Netzsch, Германия), мессбауэровскую спектроскопию (на установке "NP 255/610", Венгрия), ИК-спектроскопию (с помощью Фурье-спектрометра "Digilab Scimitar FTS 2000", США и автоматизированного комплекса "Люмэкс Инфралюм ФТ-801", Россия), рентгенофазовый анализ (в геометрии Брэгга-Брентано на дифрактометре "Bruker D8 Advance", Германия) в т.ч. с применением синхротронного излучения (станция "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении", ЦКП Сибирский

центр синхротронного и терагерцового излучения, ИЯФ СО РАН), малоугловое рентгеновское рассеяние ("Necus S3-Micro", Австрия), сканирующую и просвечивающую электронные микроскопии ("Hitachi TM-1000", Япония и "JEOL JEM 2010", Япония), измерения удельной поверхности адсорбцией азота ("Катакон ТермоСорб TPD 1200", Россия).

Положения, выносимые на защиту:

- Идентификация впервые обнаруженной аморфной фазы оксалата железа(III). Результаты сравнительного исследования аморфной и кристаллической форм оксалата железа(III). Превращение аморфной формы в кристаллическую $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации.
- Синтез и результаты исследования композиционных материалов с высоким содержанием высокодисперсных оксидных фаз железа (вплоть до 50 масс. %), полученных термолизом оксалата железа(III) внутри пор кремнеземной матрицы SBA-15.
- Механизмы термолиза оксалата железа(III) внутри пор мезопористого кремнезема SBA-15 в окислительной ($\text{Ar} + 20\%\text{O}_2$) и инертной (Ar) атмосфере.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность полученных научных результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа, воспроизводимостью данных и взаимным соответствием результатов, полученных с помощью независимых методов. Результаты исследований прошли апробацию как на российских, так и на международных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела – по пунктам 1, 2, 3, 7 и 8:

- Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.
- Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов.
- Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов.
- Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.
- Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Личный вклад соискателя. Автор самостоятельно осуществлял анализ научно-технической литературы, синтезировал прекурсор (ферриоксалат железа и его растворы), проводил импрегнирование мезопористой матрицы, получал наноккомпозиты. Получение, математическая обработка и анализ мессбауэровских спектров, электронная сканирующая микроскопия (в том числе рентгеноспектральный микроанализ), часть адсорбционных экспериментов, фазовый анализ и определение размеров ОКР, а также уточнение параметров оксалата железа(III) методом Ритвельда по готовым дифрактограммам были выполнены лично автором. Также автор лично снимал и обрабатывал дифрактограмму оксалата железа(III) тетрагидрата на станции "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении" в ЦКП Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения. Автор принимал непосредственное участие в постановке экспериментов и интерпретации результатов синхронного термического анализа, интерпретации ИК-спектров и снимков ПЭМ. Обсуждение результатов, формулирование основных выводов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: LI Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2013); Всероссийской конференции с международным участием "Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов" (Новосибирск, 2015); 24th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, ICCE-24 (Haikou, Hainan Island, China, 2016); Русско-Японской конференции "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016" (Новосибирск, 2016); III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции "Химические технологии функциональных материалов" (Новосибирск, 2017); International Conference on Engineering and Technology, ICET-2018 (Online, 2018); V Международной конференции "Фундаментальные основы механохимических технологий", FBMТ 2018, (Новосибирск, 2018);

Диссертационная работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (лаборатория неравновесных твердофазных систем) при поддержке Российского научного фонда (№14-23-00037), а также в рамках программы научных исследований ИХТТМ СО РАН, проект № 0301-2016-0020.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science,

Scopus и рекомендуемых ВАК РФ, а также 7 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (3 главы), заключения, выводов, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 127 наименований. Работа представлена на 93 страницах, содержит 18 таблиц и 55 рисунков.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Введение

Возможность воздействия на объекты и управления ими на атомных масштабах, огромное количество основанных на этом технических применений, ценность извлекаемой посредством данных манипуляций информации – всё это было обозначено Ричардом Фейнманом еще в конце 1959 года [25]. Спустя 30 лет была сформирована достаточная приборная и методическая база, и как следствие, положено начало массовым исследованиям наноразмерных и наноструктурированных [26, 27] материалов. Их специфические отличные от проявляемых в макроскопическом состоянии характеристики являются контролируемыми и связаны с очень малым (до 100 нм) размером их структурных элементов (частиц, зерен, кристаллитов, волокон, слоев). Данные объекты выглядят многообещающе с точки зрения разнообразия их потенциальных практических применений [28] и в ряде областей (например, катализе и нанoeлектронике) даже оказываются незаменимыми. Появление особых свойств у данного класса материалов связано главным образом с двумя эффектами: вкладом границ раздела в свойства системы и соизмеримостью размера частиц с физическими параметрами, определяющими свойства системы и имеющими размерность длины (критический размер домена, дебройлевская длина волны). В качестве примера можно привести известное понижение температуры плавления наночастиц золота с уменьшением их размера [29] или характерное возрастание предела упругости и твердости поликристаллических материалов при уменьшении среднего размера кристаллитов (закон Холла-Петча). Если разобрать вышеобозначенные эффекты подробнее, то мы столкнемся со следующими факторами, влияющими на свойства наноразмерных и наноструктурированных материалов: увеличение доли поверхностных атомов в частице, которые находятся в ином химическом состоянии, нежели "объемные", понижение концентрации дефектов в объеме материала, изменение структурных параметров кристаллической ячейки, уменьшение обменной энергии, переход частиц в равномерно намагниченное (однодоменное) состояние, изменение зонной структуры, нарушение симметрии кристаллического поля, изменение фононного спектра и другие.

При синтезе наноразмерных частиц различных соединений остро встает вопрос способа сохранения их в том же состоянии, в каком они были получены. Метастабильность таких частиц – следствие увеличения их удельной поверхности и поверхностной энергии, ненасыщенности связей поверхностных атомов, приводящее к возрастанию химической активности – является существенным препятствием для их исследования и практического применения. Известные решения данной проблемы основываются на различных способах

закрытия активной поверхности наночастиц или уменьшения поверхностной энергии за счет применения ПАВ. Инкапсуляция внутри мезоструктурированных пористых матриц позволяет получать частицы наперед заданной формы и размеров, относительно стойкие к внешним физическим и химическим воздействиям, а также включает в себе потенциальную возможность расширения вариантов применения полученного нанокомпозита по сравнению с исходными компонентами. Существенным достоинством здесь является то, что использование матриц с пространственно-упорядоченной пористой структурой делает возможным изготовление композиционных материалов с упорядоченным расположением наночастиц в матрице, формируя отдельную категорию функциональных материалов с особыми свойствами, например, магнитными, электрическими или оптическими.

Мезопористые кремнеземные материалы являются перспективными матрицами, подходящими для организации на их внутренней поверхности наночастиц всевозможных оксидов железа. Причем частицы можно сформировать как в уже готовой матрице путем импрегнирования её раствором выбранного прекурсора, так и получить весь композит сразу из единого матричного раствора, поскольку синтез мезопористых кремнезёмов совместим с золь-гель технологией получения частиц оксидов железа. Первый метод по сути представляет собой выращивание наночастиц оксидов железа с нужным фазовым составом в так называемом нанореакторе. Варьируя состав и количество прекурсора, подбирая нужные условия термолиза и спекания можно получить все (или почти все) формы оксидов, оксигидроксидов, гидроксидов железа, а также карбиды и металлическое железо внутри пор кремнеземных материалов с морфологией соответствующей пористой структуре выбранной матрицы. Это интересно и с той точки зрения, что некоторые структурные формы соединений железа (как например β -, и ζ - Fe_2O_3) не распространены в природе и получают искусственно и только в виде наноразмерных частиц [30, 31]. Применение высокодисперсных оксидов железа позволяет органично дополнить функциональность кремнеземной матрицы самой по себе и расширить диапазон возможных практических приложений для конечного материала.

В качестве прекурсоров для получения наночастиц обычно используют различные водорастворимые или спирторастворимые соли железа, которые подвергают термолизу при выбранных условиях. Концентрация прекурсора, состав реакционной атмосферы, гидростатическое давление, температура, скорость нагрева и длительность температурной обработки – параметры, влияющие на фазовый состав и морфологию конечного продукта. Химический состав прекурсора не менее важен. Выбор соединения, значительно меняющего объем элементарной ячейки при термическом разложении, способствует формированию, ввиду накопления сильных структурных напряжений и релаксации их через образование новой поверхности, первичных

частиц новой фазы размером от 1 до нескольких нанометров, что критично, если нужно получить материал с высокой удельной поверхностью или реакционной способностью. Многостадийное протекание термолиза нередко может задавать многоуровневую иерархическую структуру продукта [32]. Если проводить термолиз в закрытой системе, то реакционная атмосфера будет формироваться за счет так называемых конверсионных газов, т.е. выделяемых самим прекурсором при разложении, что также отражается на фазовом составе продукта. Оксалат железа(III), выбранный нами в качестве прекурсора, интересен с точки зрения всех вышеуказанных пунктов.

В вопросе практического применения среди оксидов всевозможных переходных металлов значительно выделяются оксиды железа. Они широко распространены в природе и давно используются человеком в различных сферах его деятельности. Поделочные камни, абразивы, упрочняющие добавки, красящие пигменты, катализаторы, покрытия, сорбенты, магнитные жидкости, магнитные материалы для радио- и вычислительной техники (в т.ч. магнитные носители информации), компоненты литий-ионных батарей и даже медицинских препаратов – области применения оксидов железа действительно разнообразны.

В настоящее время известно 18 фаз оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа [33], однако, лишь 15 из них обладают устойчивой кристаллической структурой. Оксиды: FeO (вюстит), Fe₃O₄ (магнетит), α-Fe₂O₃ (гематит), β-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ (маггемит), ε-Fe₂O₃ (луогуфенгит); гидроксиды: Fe(OH)₂ (амакинит) и Fe(OH)₃ (берналит); оксигидроксиды: α-FeOOH (гетит), β-FeOOH (акагенит), γ-FeOOH (лепидокрокит), δ-FeOOH, δ'-FeOOH (фероксигит), ε-FeOOH. Вышеупомянутый ζ-Fe₂O₃ лишь недавно добавился к данному списку [31]. Оставшиеся три – швертманнит (Fe₁₆O₁₆(OH)_y(SO)_z · nH₂O), "зеленая ржавчина" (Fe^{III}_xFe^{II}_y(OH)_{3x+2y-z}(A⁻)_z, где A⁻: Cl⁻ или 0,5SO₄²⁻) и ферригидрит (Fe₅HO₈·4H₂O или 5Fe₂O₃·9H₂O) кристаллизуются плохо. Для оксида железа в наноразмерном состоянии в литературе также упоминаются такие фазы как протогематит, гидрогематит и "аморфный оксид железа", отличить которые друг от друга, зачастую, практически невозможно. Полагают [33], что на самом деле данные фазы представляют собой тот же ферригидрит с различной степенью кристалличности. Высокодисперсные оксиды железа демонстрируют появление ряда новых свойств, ненаблюдаемых для "крупного" материала, например, суперпарамагнетизм, каталитическая активность, колоссальное магнетосопротивление и т.д.

Многие особенности формирования структуры и свойств наноматериалов остаются малоизученными. Но очевидно, что имеет место сильная корреляция морфологических особенностей и характеристик наноматериалов с методами их приготовления.

1.2. Мезопористые силикатные материалы

Доля кремнезема SiO_2 и его производных в земной коре превышает 50 % [34]. Это связано как с высоким содержанием в ней отдельных элементов (в массовом соотношении кислород и кремний являются самыми распространенными элементами), так и с их сильным сродством друг к другу. Диоксид кремния может находиться как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Наиболее распространенные формы кристаллического SiO_2 – кварц, тридимит (стабилизируется примесями) и кристобалит испытывают температурные переходы друг в друга (рис. 1). Менее распространены фазы, область стабильности которых находится в зоне высоких давлений: китит, коэсит и стишовит. При комнатной температуре самой стабильной модификацией является α -кварц. Любая из модификаций чистого кремнезема (за исключением стишовита, в котором атом Si координирует шесть атомов O) [36] в своей основе состоит из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, образующих непрерывную прочную трехмерную решетку. Посредством общих атомов кислорода тетраэдры связаны друг с другом, причем углы и длины связей могут быть различны, что собственно и определяет ту или иную модификацию.

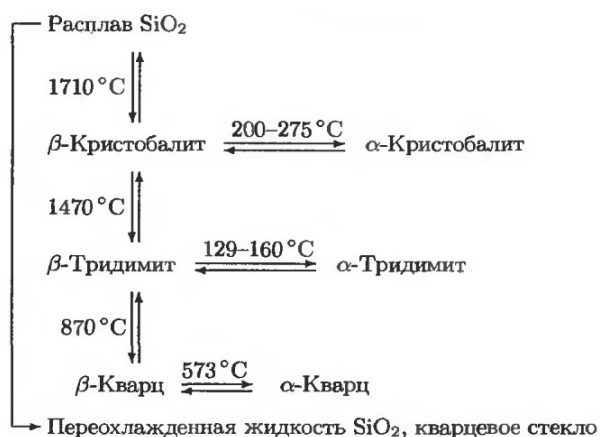


Рисунок 1. Наиболее распространенные модификации кремнезема и фазовые переходы между ними [35]

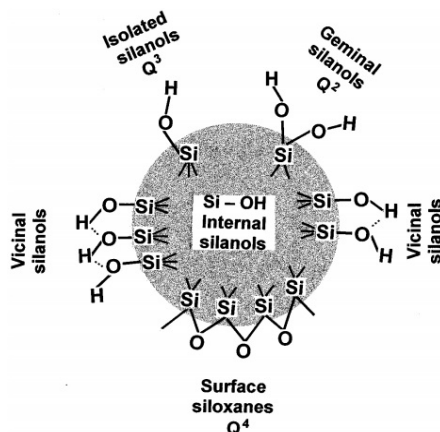


Рисунок 2. Типы активных групп на поверхности аморфного диоксида кремния [37]

Аморфный кремнезем состоит из все тех же тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, однако, их ориентация хаотична, а значительное количество Si-O связей разорваны. За счет разрыва данных связей на поверхности и в объеме кремнеземного материала формируются различные активные центры: силанольные и силоксановые ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) группы, соотношение между которыми меняется в зависимости от степени дегидроксилирования материала (рис. 2). За счет данных центров обеспечиваются гораздо более высокие значения удельной поверхности аморфного диоксида кремния по сравнению с кристаллическими формами. Выделяют следующие типы силанольных групп: одиночные $\equiv\text{SiOH}$, геминальные (парные, т.е. связанные с одним атомом кремния) $=\text{Si}(\text{OH})_2$, вицинальные (связанные водородной связью одиночные и геминальные силанольные группы), внутренние (расположенные в микропорах и толще кремнеземного материала) [37, 38].

При полном дегидроксилировании поверхность аморфного SiO_2 становится гидрофобной, вследствие превращения силанольных групп в силоксановые. Значительное уменьшение содержания гидроксильных групп (на порядок) происходит уже при прокалке кремнеземов при температуре 900 °C [39]. Данный процесс, тем не менее, полностью обратим.

К настоящему моменту разработано огромное количество методик приготовления пористого кремнезема с развитой удельной поверхностью, задаваемой морфологией и пористой структурой для различных практических применений. В зависимости от преобладающих размеров пор IUPAC подразделяет пористые твердые материалы на микропористые (диаметр пор до 2 нм), мезопористые (с размерами промежуточными между 2 и 50 нм) и макропористые (более 50 нм) [40]. Далее пристальное внимание уделяется именно мезопористым кремнеземам.

Основными способами получения пористых кремнеземов являются простой золь-гель синтез (мезопористые силикагели), дополненный сверхкритической сушкой (аэрогели) и темплатный синтез (*мезопористые мезоструктурированные кремнеземные материалы* – МММ). Золь-гель процесс (или иначе гидrolитическая поликонденсация) представляет собой метод получения материалов, состоящий из стадии получения золя, который затем переводят в гель – коллоидную систему, где соединившиеся частицы твердой дисперсной фазы образуют пространственную сетку, заключающую внутри себя жидкую дисперсионную среду. Гель отфильтровывают из раствора, промывают (обычно с использованием кислот), подсушивают и прокаливают. Полученные данным способом материалы имеют нерегулярную пористую структуру.

В промышленности силикагели обычно получают гидролизом соединений кремния, таких как алкоксиды и SiCl_4 , или осаждением кислотами из силикатов щелочных металлов. При

данных процессах первично образуется раствор кремниевой кислоты, молекулы которой в процессе поликонденсации формируют цепи поликремниевых кислот (1):



Цепочки быстро разветвляются, а отдельные их фрагменты удлиняются. В итоге получают глобулярные частицы, рост которых повышает вязкость золя. Связываясь друг с другом, частицы создают трехмерный каркас – образуется гель. При созревании геля дисперсные частицы укрупняются и на этом этапе может даже происходить кристаллизация силикагеля. Характеристики полученного материала (объем и размер пор, удельная поверхность, прочность) находятся в прямой зависимости от размера первичных сферических частиц, плотности их упаковки, числа межчастичных контактов. Характерным материалом, получаемым простым золь-гель методом является, например, выпускаемый в России технический силикагель (ГОСТ 3956-76) с размерами пор в пределах от 2 до 50 нм в зависимости от конкретной марки [35].

В 1931 г. С.С. Кистлер впервые указал на возможность получения силикагелей путем замещения жидкой фазы в геле на газообразную в сверхкритических условиях, что позволяет избежать усадки структуры под влиянием капиллярных сил [41]. Поскольку жидкая фаза превращается в газообразную непрерывно, отсутствует граница раздела фаз и, следовательно, поверхностное натяжение, которое бы привело к сжатию каркаса геля. Разумеется, жидкая фаза должна быть подобрана таким образом, чтобы сверхкритические условия были легко достижимы, а поверхностное натяжение было малым. Как правило, используют спирты, эфиры, углекислый газ. При этом все предшествующие процедуры до сушки геля можно проводить в любой подходящей среде, например, воде. Затем жидкую фазу заменяют на необходимую сразу или через промежуточную среду, придерживаясь правила, что каждая жидкость должна быть способна неограниченно смешиваться с предыдущей и последующей. Получаемые данным способом объекты называют аэрогелями. Главная особенность аэрогелей заключается в том, что пористость в них может достигать 99 %, делая их превосходными теплоизоляторами. В то же время они являются эффективными сорбентами и носителями катализаторов. Размер пор в аэрогелях может достигать 100 нм. Способы получения данных материалов, их характеристики и практическое применение подробно разобраны в работе [42].

В начале 90-х развитие способа получения мезоструктурированных кремнеземов за счет использования поверхностно-активных веществ в качестве шаблонов положило начало множеству работ по созданию и изучению мезопористых кремнеземных материалов с высокой удельной поверхностью, регулируемыми размерами пор и богатой морфологией. Одними из первых были получены семейства кремнеземов MCM (Mobil's Composition of Matter, 1992 г.)

[43] и SBA (Santa Barbara Amorphous, 1998 г.) [44, 45]. Тем не менее, первая работа, в которой был применен метод темплатного синтеза пористых кремнезёмов появилась еще в середине XX-го столетия [46].

Суть метода заключается в следующем. Растворимые формы кремнезёма, например, тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (рис. 3) смешивают с поверхностно-активными веществами: ионогенными (в качестве катионных ПАВ широко используются алкилтриметиламмоний бромиды $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, где $n=8-22$; в качестве анионных – различные фосфаты, сульфаты, карбоксилаты) или неионогенными (диблоксополимеры $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{EO})_m\text{OH}$ и триблоксополимеры $(\text{EO})_m(\text{PO})_n(\text{EO})_m$, где EO – этиленоксид, PO – пропиленоксид). На поверхности мицелл, образованных ПАВ, формируется кремнезёмный каркас (2) и (1), который затем закрепляют гидротермальной обработкой. После данных процедур образцы промывают и прокаливают, чтобы удалить остатки ПАВ. Более подробные обзоры процедуры синтеза можно найти, к примеру, в работах [47, 48].

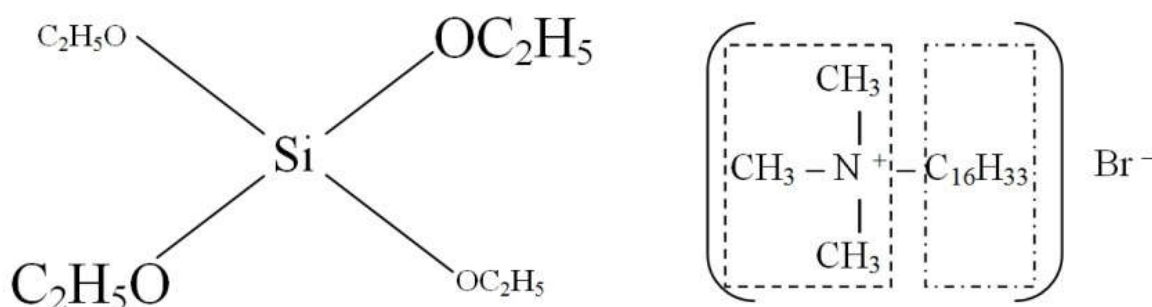


Рисунок 3. Схематические изображения тетраэтоксисилана (слева) и цетилтриметиламмония бромида (справа). Гидрофобная и гидрофильная части молекулы обозначены штрихпунктиром и пунктиром соответственно

Благодаря наличию различных жидкокристаллических кремнийсодержащих мезофаз, морфологий сборок поверхностно-активных веществ, а также возможности регулировать условия реакции (температуру, давление, pH, концентрацию ПАВ) существует огромное множество вариантов адаптирования таких систем для получения объектов с различными пористой структурой: гексагональные (MCM-41, SBA-12, SBA-15), кубические (MCM-48, SBA-16, SBA-11), ламеллярные (MCM-50, SBA-14) и другие; строением: сферы, полые сферы, волокна, трубки и прочие; размером (в диапазоне от нанометра до сантиметра [49]). Форму пор в большинстве случаев можно описать тремя моделями: цилиндрические поры, поры типа чернильницы (имеется узкая горловина и более широкая основная часть), щелеподобные [40, 50].

1.3. Структура, свойства и особенности термолиза оксалатов железа

Ферриоксалат железа, является малоизученным соединением. Кристаллическую структуру оксалата железа(III) тетрагидрата определили совсем недавно [15]. Основываясь на результатах рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции, авторы работы установили, что соединение образует кристаллическую решетку, характеризующуюся пространственной группой симметрии $P-1$ (рис. 4). К катионам железа(III) координируются 3 оксалатных иона, два бидентатно-циклически и один монодентатно, а также одна молекула воды. Бидентатные лиганды попарно объединены общими катионами железа и образуют систему параллельно ориентированных зигзагообразных цепей, которые соединены друг с другом монодентатными лигандами, формируя слои. В межслоевом пространстве присутствует в среднем две молекулы воды на кристаллическую ячейку, привязанные к слоям водородными связями.

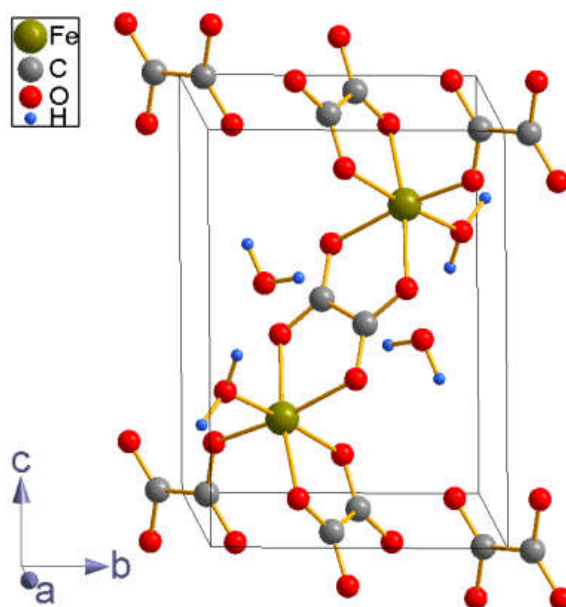


Рисунок 4. Кристаллическая структура $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, построенная по данным из работы [15]

Упомянутые в литературе образцы оксалата железа(III) содержат от 4 до 6 молекул воды на формульную единицу $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ [51-54]. Ранее данную информацию можно было отнести лишь к содержанию воды в том или ином образце без конкретной привязки к реальной структуре, что усложняло интерпретацию данных. Н. Edwards и N. Russell в 1998 получили ИК и КР-спектры оксалатов двух- и трехвалентного (гексагидрата) железа [55]. Основываясь на этих данных, ими было выдвинуто предположение о строении ферриоксалата железа. Они считали, что молекула вещества имеет тип симметрии D_{3h} , с осью симметрии z , проходящей через два атома железа (рис. 5). ИК-спектры оксалата железа(III) тетрагидрата, а кроме того, сравнительные данные ИК и КР-спектров α (моноклин., $C2/c$) и β (орторомб., $Csct$)

модификаций оксалата железа(II) дигидрата можно найти в работе [56]. Компания Sigma-Aldrich, занимающаяся коммерческими поставками оксалата железа(III) гексагидрата, приводит ИК-спектр вещества, приготовленного в виде суспензии в вазелиновом масле [57].

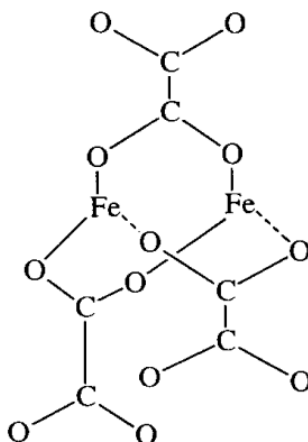


Рисунок 5. Гипотетическая модель молекулы $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ [55]

Рентгеноструктурные данные по ферриоксалату железа из упомянутой выше работы [15] хорошо согласуются с дифрактограммой, приведенной в работе [58]. Дифрактограммы образцов α и β фаз оксалата железа(II) дигидрата можно найти, например, в работе [59], где авторами было продемонстрировано превращение β -модификации в α при прогреве до 80 °С. В работе [60] образцы α и β модификаций оксалата железа(II) дигидрата получали из соли Мора, обработанной раствором щавелевой кислоты. Выдерживанием раствора с образовавшимся осадком $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 90 °С в течение 12 часов произведен полный переход в α фазу. Постепенное превращение фиксировали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы дегидратированного оксалата железа(II) получены авторами работы [61]. Ими обнаружено появление двух различных фаз: неупорядоченной – $\alpha\text{-FeC}_2\text{O}_4$ и упорядоченной ($\text{P2}_1/\text{n}$) – $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$. Об еще одной фазе, получаемой при дегидратации феррооксалата железа ($\gamma\text{-FeC}_2\text{O}_4$) упоминается в монографии [32]. Авторы исследовали влияние структуры исходного дигидрата оксалата железа(II) на фазовый состав безводного продукта. Ими отмечено, что α -фаза легче всего получается дегидратацией ромбического гидрата в вакууме при низкой температуре (115 °С), а для получения γ -фазы следует использовать моноклинную модификацию оксалата железа(II) дигидрата и придерживаться повышенной температуры (200 °С) и влажности. Подробные рентгеноструктурные данные по моноклинному оксалату железа(II) приведены в работе [62] (рис. 6). Показано, что катионы железа(II) имеют октаэдрическое кислородное окружение. Четыре атома кислорода, расположенные в одной плоскости, принадлежат двум оксалатным лигандам, а оставшиеся, над и под плоскостью – двум молекулам воды.

Формируются прямые длинные (условно бесконечные) цепи, соединенные друг с другом посредством водородных связей.

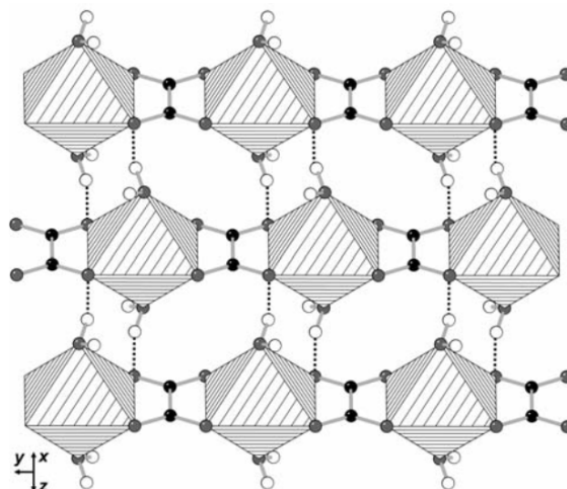


Рисунок 6. Структура $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [62]

Параметры мессбауэровских спектров гидратных форм оксалата железа(III) приведены в таблице 1. Их значения соответствуют катионам Fe^{3+} в кислородном октаэдрическом окружении, что согласуется со структурными данными. Для образцов с содержанием воды менее 6-ти молекул на формульную единицу, параметры спектров, изомерный сдвиг δ (приведен относительно $\alpha\text{-Fe}$) и квадрупольное расщепление ε , отличаются слабо и лежат в диапазонах $\delta = 0.38 \pm 0.01$ мм/с и $\varepsilon = 0.40 \pm 0.03$ мм/с. Образец с высоким содержанием воды ($n=6$) демонстрирует несколько иную картину – величина квадрупольного расщепления резко возросла, при этом изомерный сдвиг остался без изменений. Из этого можно предположить, что первая координационная сфера также не изменилась. Величина квадрупольного расщепления определяется взаимодействием квадрупольного момента ядра с градиентом электронной плотности. Самая очевидная причина его роста – структурные искажения. Поскольку первая координационная сфера, по всей видимости, не затронута, изменения, вероятно, связаны с упаковкой плоскостей, образованных оксалатными цепочками.

Авторами работы [63] были собраны значения мессбауэровских параметров спектров оксалата железа(II) дигидрата, снятых при различных температурах [64-66]. В таблице 2 приведены эти данные с некоторыми исправлениями и добавлениями [67]. Как было показано в работе [56], α - и β - $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют практически идентичные мессбауэровские параметры: $\delta = 1.19$ мм/с, $\varepsilon = 1.72$ мм/с и $\delta = 1.20$ мм/с, $\varepsilon = 1.73$ мм/с, соответственно. На начальной стадии разложения оксалата железа(III) в атмосфере аргона образуется безводный оксалат железа(II) [51], его мессбауэровские параметры $\delta = 1.21\text{--}1.22$ мм/с и $\varepsilon = 2.18\text{--}2.19$ мм/с заметно отличаются

от параметров дигидрата, поскольку вместо отсутствующей воды в координации катионов Fe^{2+} принимают участие атомы кислорода соседних оксалатных групп [64].

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров оксалата железа(III), приведенные в различных работах

$n\text{H}_2\text{O}$	δ (мм/с)	ε (мм/с)	источник
4	$0,38 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	[51]
4	$0,38 \pm 0,01$	0,39	[56]
≈ 5	0,385	0,43	[54]
5	$0,37 \pm 0,01$	$0,375 \pm 0,015$	[52]
6	0,377	0,57	[53]

Изомерные сдвиги даны относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров дигидрата оксалата железа(II), приведенные в различных работах.

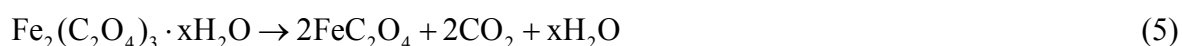
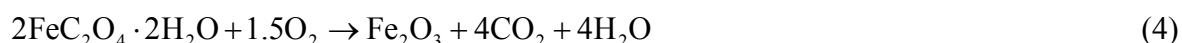
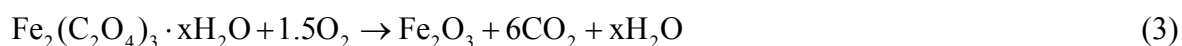
T, K	δ (мм/с)	ε (мм/с)	источник
room	$1,17 \pm 0,03$	$1,73 \pm 0,03$	[62]
	$1,18 \pm 0,03$	$1,76 \pm 0,03$	[63]
	$1,18 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,10$	[64]
	$1,199 \pm 0,07$	$1,729 \pm 0,010$	[65]
	$1,21 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,02$	[66]
190	$1,27 \pm 0,03$	$2,03 \pm 0,03$	[62]
166	$1,264 \pm 0,07$	$1,942 \pm 0,010$	[65]
80	$1,29 \pm 0,03$	$2,12 \pm 0,03$	[62]
77	—	$2,13 \pm 0,10$	[64]

Изомерные сдвиги даны относительно $\alpha\text{-Fe}$. Обозначение «room» соответствует температуре 293–298 К.

Исследования термоллиза оксалатов железа [68–74] показали, что оксиды железа, получаемые в результате данного процесса, характеризуются нанометровым размером частиц, высокой удельной поверхностью и превосходной каталитической активностью. Фазовый состав продуктов можно варьировать за счет подбора температуры, длительности температурной обработки и реакционной среды – окислительной [51, 63, 69, 71, 73–79], инертной [51, 75–81] либо восстановительной [78, 79, 81, 82]. В качестве восстановительной атмосферы может также выступать среда, создаваемая собственными газообразными продуктами разложения [83]. Интересным фактом является протекание реакций разложения оксалата железа(III) через стадию промежуточного образования двухвалентной соли в независимости от состава среды, в

которой реакция проходит [51, 84, 85]. На стадиях превращения оксалата железа(III) в оксалат железа(II) и далее – в тот или иной оксид железа исходное вещество и продукт сильно различаются по объемам и параметрам ячеек, в результате чего происходит усадка. Продукты термолитиза оксалатов железа склонны, как известно, образовываться в виде псевдоморфозы [32, 51, 68], в которой частицы разделяются порами, но все еще контактируют через перешейки. Стадийность усадки в таком случае приводит либо к росту пор, согласованному с уменьшением объема твердой фазы, либо к формированию многоуровневой 3D-наноструктуры [32].

Конечным продуктом разложения оксалатов железа(II) и железа(III) на воздухе является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3, 4). Существует мнение, что обе реакции протекают не в одну стадию: оксалат железа(III), как было сказано выше, сперва разлагается до феррооксалата железа (5), а последний, в свою очередь, может претерпевать превращение по реакциям (6-8) [59, 60]. Этим, вероятно, и объясняется наблюдаемое иногда присутствие фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [69, 74, 79] (описание подобного процесса через цепочку превращений $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводится в работе [86]) или следов Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$ [78] в продуктах разложения оксалата железа(II) на воздухе. Подобный механизм может реализовываться, например, при больших навесках (большой толщине образца) и скоростях нагрева, когда кислород не успевает подводиться к реагенту. Восстановление катионов железа при образовании FeC_2O_4 из ферриоксалата железа связывают с электронным переносом во время окисления оксалатной группы.



Дегидратация оксалатов железа на воздухе протекает в температурном интервале 120–210 °С и частично отделена от стадии разложения. Пик разложения обеих солей располагается около 200 °С, на его точное положение сильно влияет скорость нагрева, поскольку окисление приводит к ощутимому саморазогреву образцов уже при 170–190 °С [71].

Разложение оксалата железа(II) дигидрата в инертной среде или вакууме изучено достаточно хорошо. Известно, что стадия дегидратации завершается около 200 °С, а разложение безводной соли происходит в температурном интервале 350–400 °С (9, 6, 10). По сравнению с разложением в атмосфере N_2 , в среде CO_2 пики разложения смещаются на 20–30 °С в область больших температур [78]. Диспропорционирование вюститита ниже точки 570 °С

объясняет наблюдаемые обычно твердые продукты термоллиза: магнетит Fe_3O_4 и металлическое железо $\alpha\text{-Fe}$.



Дегидратация оксалата железа(III) завершается практически одновременно с разложением вещества до безводного оксалата железа(II) по формуле (5). В остальном ситуация не отличается от приведенного выше примера для двухвалентной соли.

Прогрев оксалатов железа(II) и железа(III) в атмосфере водорода в качестве конечного твердого продукта дает металлическое железо $\alpha\text{-Fe}$. Промежуточными продуктами выступают - Fe, Fe_3O_4 , FeO и Fe_3C . Процессы, связанные с дегидратацией и разложением оксалата железа(II), по всей видимости, не отличаются от происходящих в инертной атмосфере. Формирование цементита, вероятно, идет посредством реакции (11). В литературе также имеются данные об образовании фазы Fe_2C при данном процессе [79]. Твердофазные продукты разложения (6, 10, 11) в итоге подвергаются восстановлению водородом (12-14).



Термолиз оксалата железа(II) в атмосфере конверсионных газов [83] дает те же твердофазные продукты, что наблюдаются в атмосфере водорода, однако, среди конечных продуктов кроме металлического железа присутствуют магнетит и вюстит (рис. 7), что объясняется нехваткой восстановителя, в роли которого выступает образовавшийся при разложении безводного оксалата железа(II) монооксид углерода CO (6). Предполагается, что в рассматриваемых условиях имеют место следующие реакции (15-17):



В отличие от оксалата железа(III) история исследований разложения оксалата железа(II) довольно богата. Немалый вклад в неё внесли и отечественные химики такие как В.В. Болдырев и Я.А. Угай. Подробный исторический обзор на эту тему представлен в работе [87].

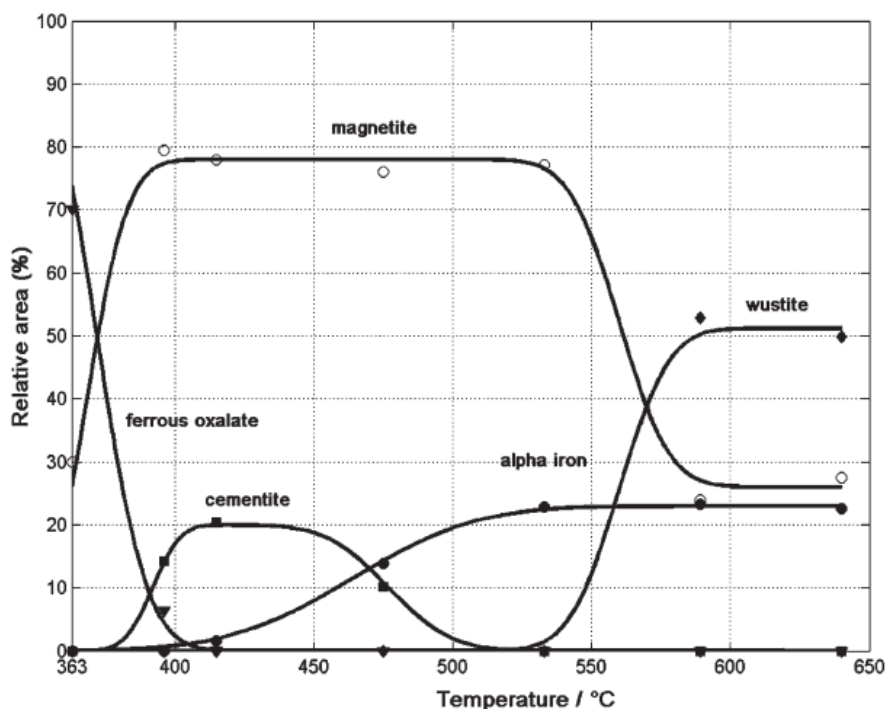


Рисунок 7. Фазовый состав продукта термолитиза дигидрата оксалата железа(II) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере конверсионных газов [83]

1.4. Физические свойства оксидов и гидроксидов железа

Ниже представлен обзор имеющихся литературных данных по различным оксидным соединениям железа.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гематит. Широко распространенный минерал со структурой корунда. Цвет варьируется от кроваво-красного (дисперсный) до черного (крупнокристаллический). Является наиболее термодинамически стабильным оксидом железа при нормальных условиях. Принадлежит к тригональной сингонии (R-3c). Параметры ячейки: $a=0.5034$ нм и $c=1.375$ нм ($a=0.5427$ нм, $\alpha=55.3^\circ$ – параметры ромбоэдрической ячейки) [33]. Имеет ГПУ анионов кислорода, где катионы Fe^{3+} занимают 2/3 октапустот (рис. 8а). Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N=950\text{--}960$ К. Выше точки Морины $T_M=250\text{--}263$ К является слабоферритмагнитным (неколлинеарный антиферромагнетизм) материалом [88-92]. При переходе наблюдается переориентация всех спинов на угол $\approx 90^\circ$ (ниже T_M спины лежат вдоль оси c), причем магнитные подрешетки, оказываются скошенными друг относительно друга на $\approx 5^\circ$ [93]. Зарегистрирована [91] сильная зависимость температуры перехода Морины от размера частиц гематита (T_M падает с уменьшением размера частиц), а при размерах несколько нанометров переход в состояние скомпенсированного антиферромагнетизма не наблюдается вовсе [90]. Переход Морины характеризуется заметным изменением мессбауэровского спектра гематита.

Величина сверхтонкого магнитного поля падает на 0.8 Тл, а квадрупольного сдвига меняется с -0.2 до 0.4 мм/с ниже температуры перехода [92].

Fe₃O₄, магнетит. Минерал черного цвета со структурой обращенной шпинели $(\text{Fe}^{3+})_{\text{тетр}}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_{\text{окт}}\text{O}_4$. Принадлежит к кубической сингонии (Fd-3m). Имеет КПУ из 32 анионов кислорода (параметр ячейки $a=0.8396$ нм), где половину октапустот (16) занимают ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , а 1/8 тетрапустот (8) занята Fe^{3+} (рис. 8б). Ферримagnetик с точкой Кюри $T_C=847\text{--}860$ К. При температурах менее $T_V=114\text{--}125$ К наблюдается понижение симметрии кристаллической решетки магнетита до моноклинной и утрата им проводящих свойств – переход Вервея [89, 92, 94-96]. Ниже точки Вервея катионы Fe^{2+} удерживают свои шестые 3d-электроны, выше – эти электроны начинают перескакивать со своих катионов на другие катионы октаэдрической подрешетки. Из-за большой частоты перескоков при комнатной температуре на мессбауэровских спектрах магнетита обычно наблюдаются две компоненты: тетраэдрическая подрешетка, состоящая из ионов Fe^{3+} , и октаэдрическая подрешетка с «усредненным» значением степени окисления катионов – $\text{Fe}^{2.5+}$. Магнетит склонен к нестехиометрии вида $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{1+2x}^{3+}]_B\text{O}_4$. На мессбауэровских спектрах в этом случае проявится третья компонента, соответствующая катионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении [96]. В пределе $x\approx 0.33$ нестехиометрический магнетит по сути является маггемитом $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}_{\frac{5}{3}}^{3+}]_B\text{O}_4$. Ниже точки Вервея в мессбауэровских спектрах магнетита часто выделяют до 6-ти компонент, соответствующих неэквивалентным состояниям катионов железа.

γ -Fe₂O₃, маггемит. Минерал изоструктурный магнетиту, содержащий долю катионных вакансий. Наблюдаются цвета от коричневого до кирпично-красного. Ферримagnetик с точкой Кюри $T_C=820\text{--}986$ К [33]. Имеет КПУ из 32 анионов кислорода, где половину октапустот (16) занимают вакансии и катионы Fe^{3+} , а 1/8 тетрапустот (8) заняты ионами Fe^{3+} (рис. 8в). В зависимости от степени упорядочения вакансий выделяют три типа структуры: 1) кубическая вакансионно-разупорядоченная (Fd-3m); 2) кубическая частично упорядоченная (P4₁32 и/или P4₃32, $a=0.8351$ нм); 3) тетрагональная с полным упорядочением вакансий (P4₃2₁2, $a=0.8349$ и $c=2.4996$ нм) [93].

β -Fe₂O₃. Не имеет природного минерала, получают искусственно, например, дегидратацией β -FeOOH в вакууме при 170 °С [33] в виде наночастиц. Принадлежит к кубической сингонии (Ia-3). Имеет ОЦК ячейку с параметром $a=0.9393$ нм, где ионы Fe^{3+} распределены по двум октаэдрическим позициям: b (8 катионов с симметрией C_{3i}) и d (24 катиона с симметрией C₂). Изображение структуры дано на рис. 9. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N=110\text{--}119$ К. Мессбауэровский спектр состоит из двух компонент, отношение

площадей, которых соответствует соотношению между неэквивалентными катионами Fe^{3+} ($d/b=3$) [30, 93, 94, 97].

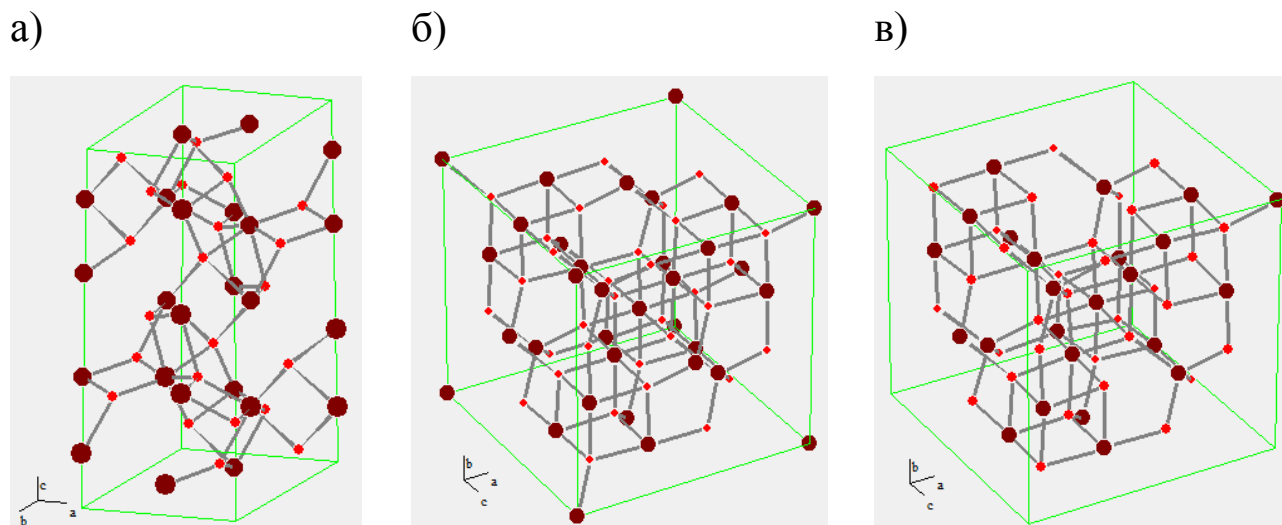


Рисунок 8. Изображение структур наиболее распространенных оксидов железа: а) гематита, б) магнетита и в) маггемита. Маленькие шарики – анионы кислорода, большие – катионы железа

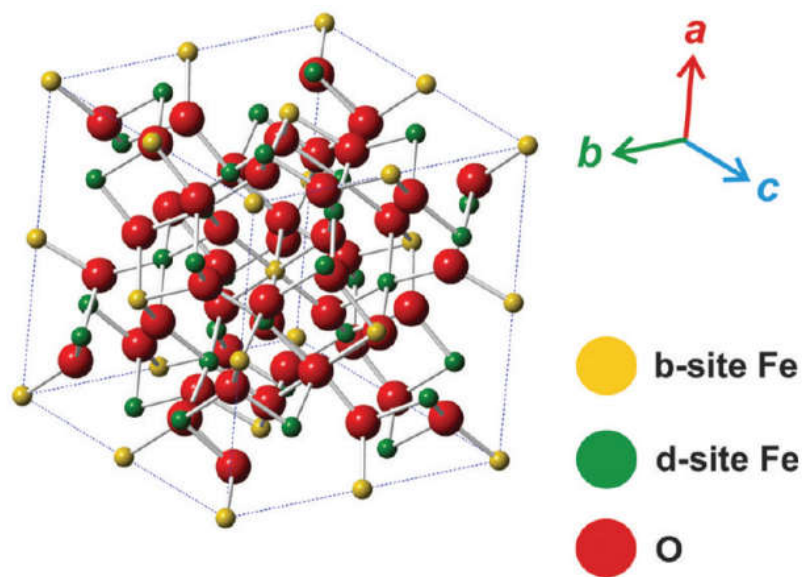


Рисунок 9. Изображение структуры $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [93]

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В природе существует как минерал (железо частично замещено алюминием) луогуфингит темно-коричневого цвета. Принадлежит орторомбической сингонии ($Pna2_1$). Параметры ячейки: $a=0.5095$, $b=0.8789$, $c=0.9437$ нм [99] или $a=0.5065$, $b=0.8713$, $c=0.9384$ нм [98] или $a=0.5072$, $b=0.8736$, $c=0.9418$ нм [100]. Разупорядоченная гексагональная фаза $a=0.292$, $c=0.944$ нм [99]. Ферримагнетик (или скошенный антиферромагнетик) с точкой Кюри $T_C=495$ К [93] (по другим данным: $T_C=470\text{--}480$ К [97, 99]). Испытывает магнитный переход неясной природы при ≈ 110 К, сопровождающийся серией структурных превращений и переориентаций

спинов [93]. Соединение обладает большой коэрцитивной силой. Орторомбическая ячейка состоит из тройных цепей связанных ребрами октаэдров, направленных по оси a . Эти цепочки оставляют полости, заполненные цепями связанных вершинами тетраэдров [100]. Мессбауэровский спектр состоит из четырех секстетов, соответствующих четырем (Fe1 , Fe2 , Fe3 – октаэдрически координированные и Fe4 – тетраэдрически координированные) неэквивалентным позициям катионов Fe^{3+} (рис. 10).

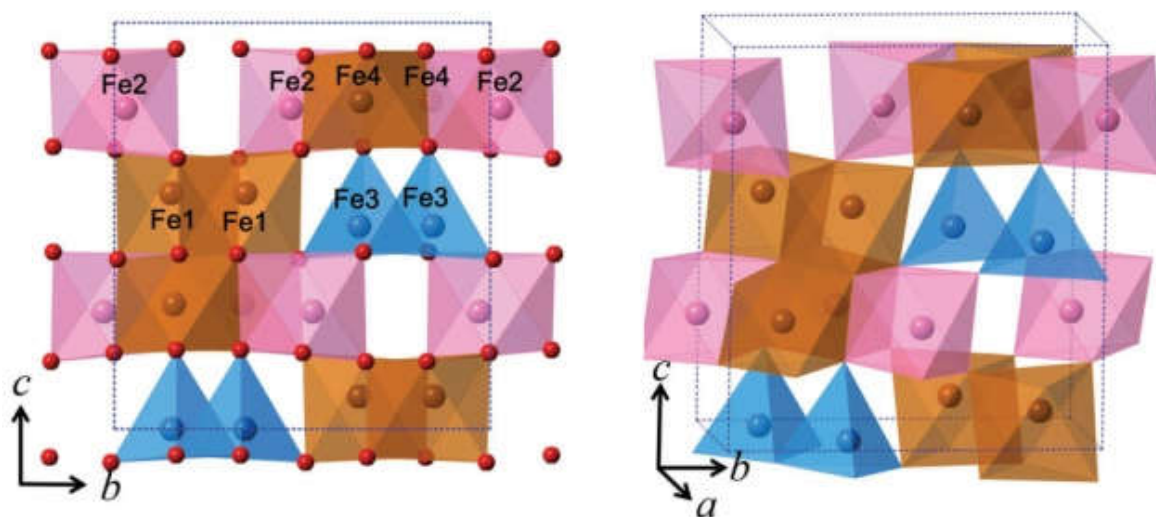


Рисунок 10. Изображение структуры $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Малые красные шарики – анионы кислорода, большие – катионы Fe^{3+} . Неэквивалентные позиции ионов железа обозначены [98]

$\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Получен искусственно из $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, подвергнутого давлению выше 30 ГПа. Стабилен после снятия давления. Принадлежит моноклинной сингонии ($I2/a$). Параметры ячейки: $a=0.9683$, $b=1.000$, $c=0.8949$ нм; $\beta=101.10^\circ$. Структура представлена на рис. 11. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N=69$ К [31].

Fe_{1-x}O , вюстит. Нестехиометрическое ($x=0.83\text{--}0.95$) и нестабильное при нормальных условиях соединение (ниже 840 К диспропорционирует на Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$), образующее кристаллы черного цвета. Принадлежит к кубической сингонии ($Fm\text{-}3m$). Стехиометрический вюстит имеет ГЦК упаковку анионов (рис. 12). Параметр решетки зависит от состава: $a=0.4334\text{--}0.478x$ [101]. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N=203\text{--}211$ К [33]. Мессбауэровский спектр вюстита обычно представлен двумя дублетами, принадлежащими взаимодействующим катионам: 1) Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях, 2) Fe^{3+} в тетраэдрических и Fe^{2+} в октаэдрических позициях [101].

$\alpha\text{-FeOOH}$, гетит. Минерал, цвет которого варьируется от желтого (дисперсный) до темно-коричневого или черного (крупнокристаллический). Наиболее термодинамически стабильный оксигидроксид. Имеет ГПУ анионов (O^{2-} , OH^-). Катионы Fe^{3+} находятся в

октаэдрическом окружении $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$. Структура изображена на рис. 13. Принадлежит орторомбической сингонии (Pnma или в другой установке – Pbnm). Параметры ячейки: $a=0.995$, $b=0.301$, $c=0.462$ нм [102]. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N=400$ К [33].

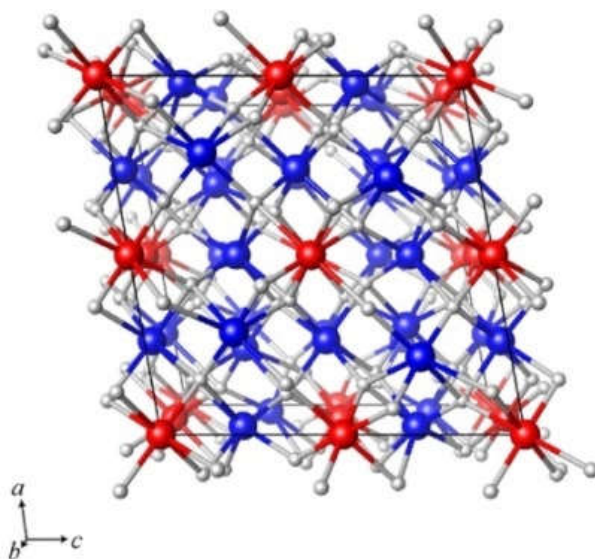


Рисунок 11. Изображение структуры $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Красные и синие шарики – позиции катионов железа унаследованные от структуры $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (от d и b позиций соответственно), серые – позиции анионов кислорода [31]

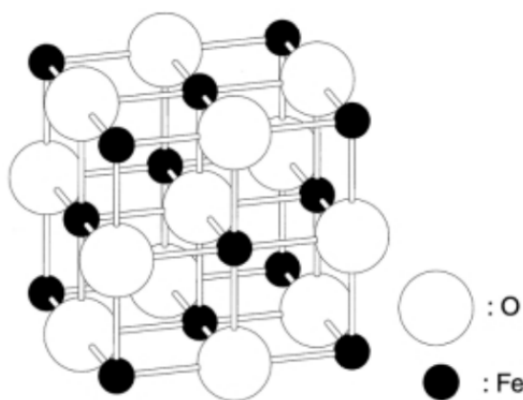


Рисунок 12. Изображение структуры вюстита [33]

$\beta\text{-FeOOH}$, акагени́т. Цвет варьируется от коричневого до ярко-желтого. Имеет ОЦК упаковку анионов. Катионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом окружении. Структура состоит из двойных цепей октаэдров, соединенных ребрами, выстроенных параллельно оси 4-го порядка. Эти двойные цепи делят вершины с соседними цепями, образуя трехмерную структуру с каналами, площадь сечения которых составляет около 0.5 нм^2 . Структура стабилизируется анионами хлора, фтора или похожих по размеру анионов (рис. 14). Если это ионы SO_4^{2-} , то формируется швертманнит. Принадлежит моноклинной сингонии (I2/m). Параметры ячейки: $a=1.0561$, $b=0.3031$, $c=1.0483$ нм; $\beta=90.63^\circ$ [33]. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N=250\text{--}300$ К [104].

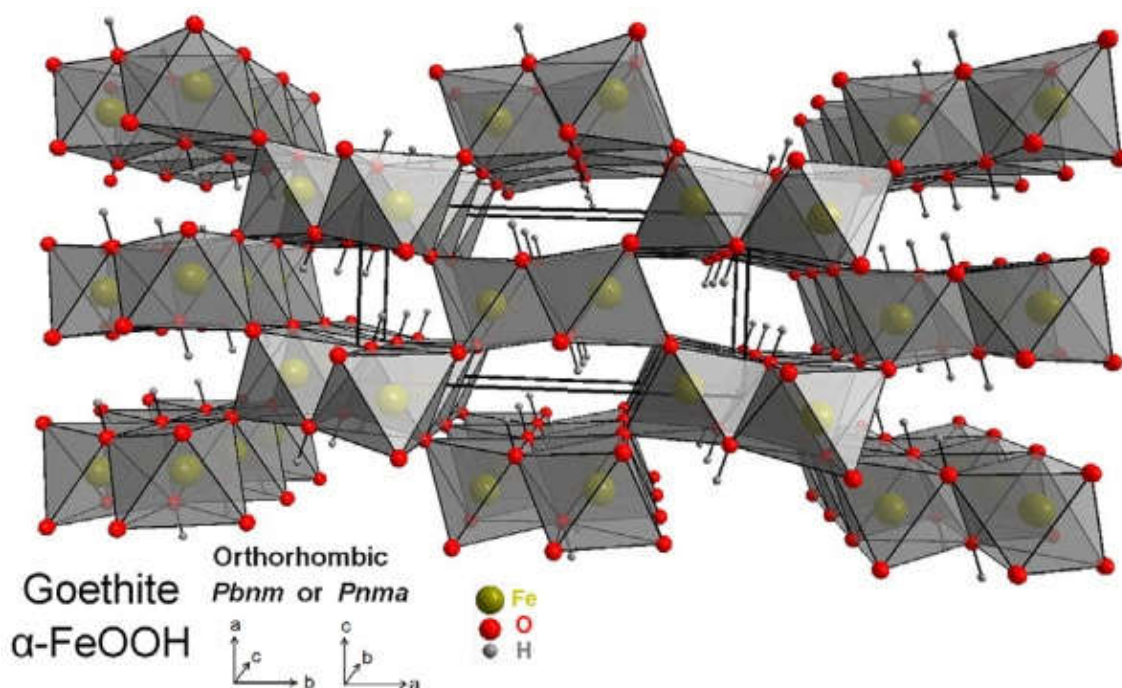


Рисунок 13. Изображение структуры $\alpha\text{-FeOOH}$ в модели полиэдров [103]

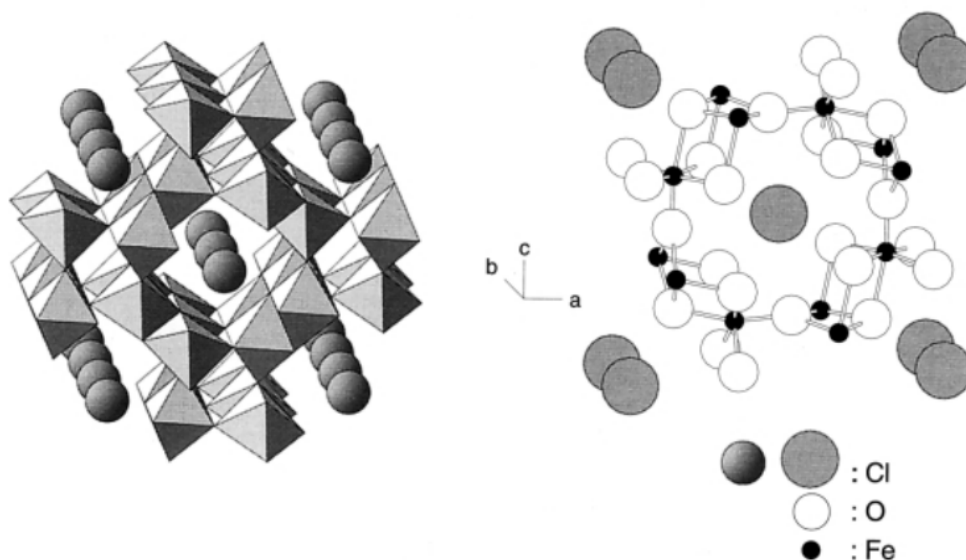


Рисунок 14. Изображение структуры $\beta\text{-FeOOH}$. Упаковка двойных цепей октаэдров происходит с формированием канальной структуры, в центре которой выстраиваются ионы хлора [33]

$\gamma\text{-FeOOH}$, лепидокрокит. Минерал оранжевого цвета. Имеет КПУ анионов. Принадлежит орторомбической сингонии ($Cmcm$ при равновероятном распределении атомов водорода по двум позициям на плоскости m перпендикулярной оси a или $Cmc2_1$ если они занимают конкретную позицию [105]). На рис. 15 приведена структура вещества. Параметры ячейки: $a=0.3071$, $b=1.2520$, $c=0.3873$ нм. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N=77$ К [33].

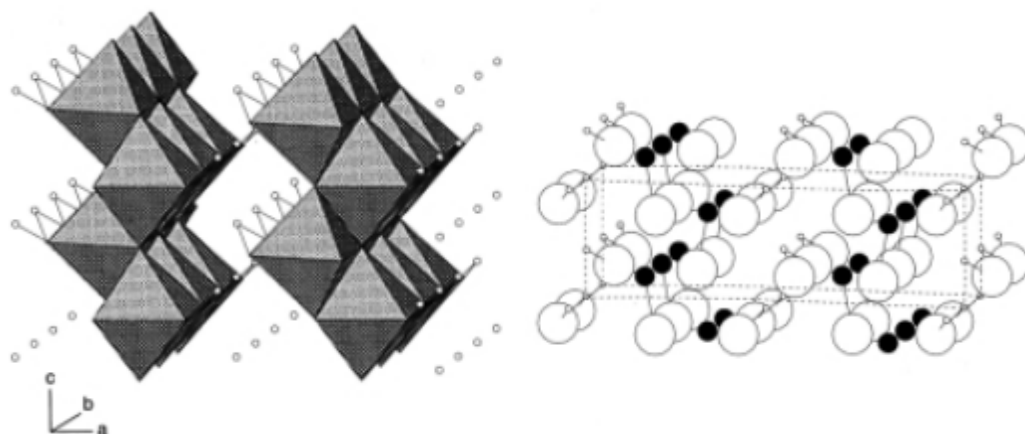


Рисунок 15. Изображение структуры γ -FeOON. Большие шарики изображают анионы кислорода, средние – катионы железа, малые – катионы водорода [33]

δ -FeOON. Получен искусственно. Его природный аналог **δ' -FeOON** (фероксигит) окристаллизован плохо. Цвет минерала красно-коричневый. Структура искусственного материала состоит из разупорядоченных ГПУ слоев анионов (октаэдры, соединенные ребрами), а катионы Fe^{3+} занимают половину октаэдрических пустот, но могут также занимать малую часть тетраэдрических позиций (рис. 16). В природном материале катионы разупорядочены. Принадлежит к гексагональной сингонии (группа не установлена). Параметры ячейки: $a=0.294$, $c=0.449$ нм (у природного: $a=0.293$, $c=0.460$ нм) [33, 104]. Различные модели структуры приведены в работе [106], в одном из вариантов (модель Дритса) предполагается принадлежность к группе $P-3m1$. Ферромагнетик с точкой Кюри $T_C=440-460$ К.

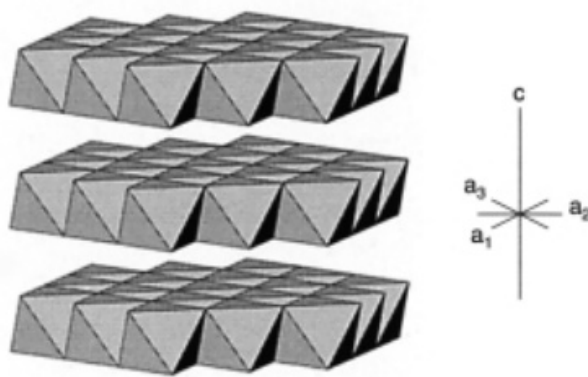


Рисунок 16. Упаковка слоев соединенных ребрами октаэдров в структуре δ -FeOON [33]

ϵ -FeOON. Фаза высокого давления. Получают нагревом (в течение часа) смеси гематита и NaOH до 500°C под давлением 8 МПа. Имеет орторомбическую ячейку ($Pn2_1m$) с параметрами $a=0.4932$, $b=0.4432$, $c=0.2994$ нм. Структура состоит из отдельных цепочек октаэдров $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, которые соединены ребрами и выстроены вдоль оси c (рис. 17). Цепочки связаны друг с другом через вершины октаэдров [33].

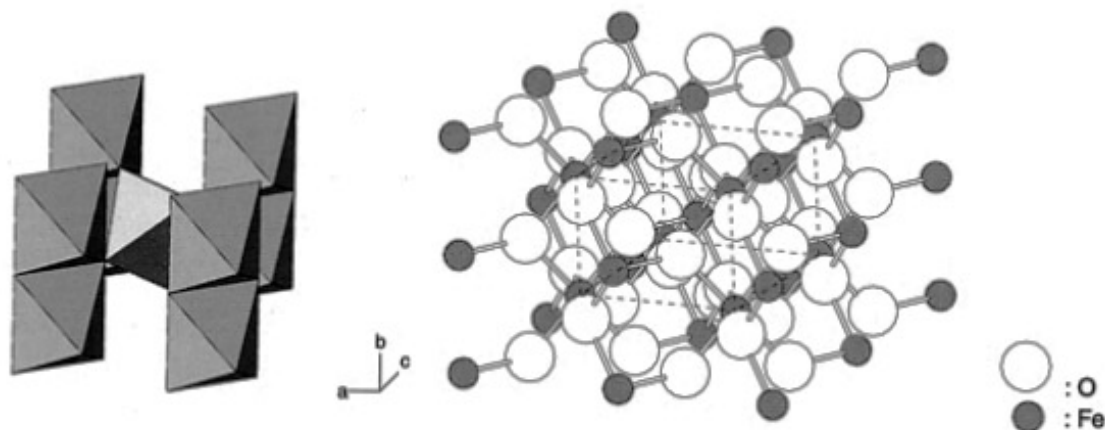


Рисунок 17. Изображение структуры ϵ -FeOOH. Ячейка выделена пунктиром [33]

Fe₅O₈H 4H₂O, ферригидрит. Минерал красно-коричневого оттенка. Существует исключительно в виде наночастиц. Содержание воды в составе может варьироваться. Является предшественником более стабильных оксидов. Имеет ГПУ упаковку анионов. Принадлежит к гексагональной сингонии. Параметры ячейки, согласно [33]: $a=0.2955$, $c=0.937$ нм, кристаллографическая группа не установлена. По рентгенограммам выделяют 2- и 6-типолосный ($d=0.251$, 0.225 , 0.198 , 0.173 нм и два перекрывающихся рефлекса на углах, соответствующих межплоскостным расстояниям близким к 0.148 нм [107]) ферригидрит в зависимости от количества широких рефлексов, присутствующих на них. Совсем недавно вышла работа [108], в которой авторам удалось расшифровать структуру 2-полосного ферригидрита (рис. 18). Они подтвердили принадлежность ферригидрита к гексагональной сингонии ($P6_3mc$). Приведенные ими параметры ячейки: $a=0.5843$, $c=0.9154$ нм. Согласно установленному составу авторы предлагают следующие формулы для соединения: $5Fe_2O_3 \cdot 8H_2O$ или $Fe_{10}O_{14}(OH)_2 \cdot 7H_2O$. Данный материал относят к сперомагнетикам [33].

Fe(OH)₃. В природе известен минерал берналит $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ зеленого цвета. Имеет орторомбическую ячейку (возможно, $Pmmn$ или $Immm$) с параметрами $a=0.7544$, $b=0.7560$, $c=0.7558$ нм. Доля 8-координированных позиций занята молекулами воды (рис. 19) [33].

Fe(OH)₂. В природе встречается минерал амакинит $(Fe,Mg,Mn)(OH)_2$. Имеет ГПУ упаковку анионов. Цвет колеблется от белого до коричневого в зависимости от состава и доли катионов железа Fe^{3+} в структуре. Принадлежит к тригональной сингонии (вероятно, $P-3m1$). Параметры ячейки: $a=0.3258$, $c=0.4605$ нм. Структура состоит из листов соединенных вершинами тригонально искаженных $Fe(OH)_6$ октаэдров, выстроенных по направлению $[001]$. Катионы Fe^{2+} занимают половину октапозиций [33].

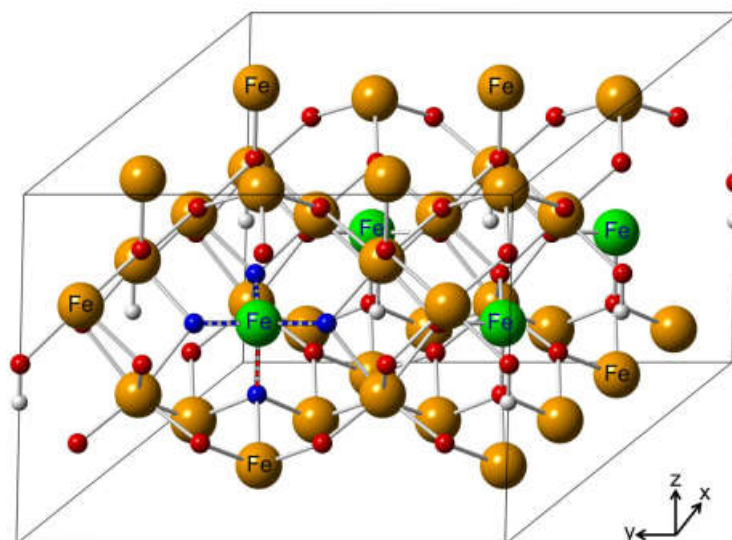


Рисунок 18. Изображение структуры 2-полосного ферригидрита. Зеленым цветом обозначены катионы железа в тетраэдрическом окружении, оранжевым – в октаэдрическом. Красные и синие шары – анионы кислорода, белые – катионы водорода [108]

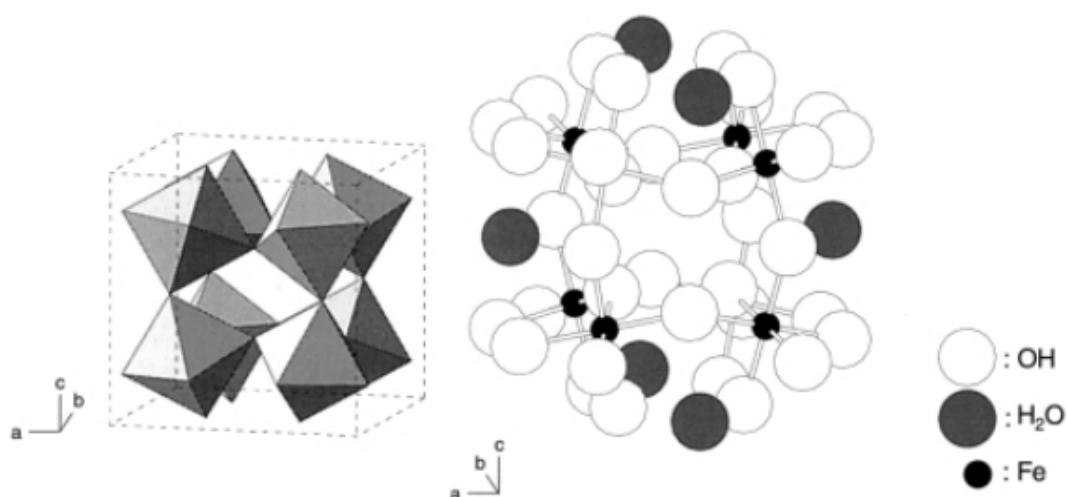


Рисунок 19. Изображение структуры берналита [33]

Мессбауэровские данные по обсуждаемым соединениям, взятые из различных литературных источников, собраны в таблице 3.

Таблица 3. Параметры мессбауэровских спектров оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов железа, приведенные в различных работах

Фаза	T, K	Γ (мм/с)	δ (мм/с)	ε (мм/с)	H (Тл)	источник
α -Fe ₂ O ₃	room	—	0.39	-0.21	51.8	[89]
	83	—	0.49	0.41	54.2	
	room	—	0.37	-0.21	51.7	[97]

Фаза	T, K	Г (мм/с)	δ (мм/с)	ε (мм/с)	H (Тл)	источник	
α-Fe ₂ O ₃	room	—	0.37	-0.20	51.1	[109]	
	77	—	0.48	0.38	54.3		
	4	—	0.49 0.49	0.41 -0.20	54.2 53.5		
Fe ₃ O ₄ (A) Fe ₃ O ₄ (B)	280	—	0.27 0.67	—	49.2 46.1	[89]	
Fe ₃ O ₄ (A) Fe ₃ O ₄ (B)	room	—	0.28 0.66	—	49.1 46.0	[96]	
Fe ₃ O ₄ (A) Fe ₃ O ₄ (B)	room	0.25-0.26 0.35-0.37	0.264-0.267 0.659-0.663	—	49.0-49.1 45.8-45.9	[110]	
Fe ₃ O ₄ (A) Fe ₃ O ₄ (B)	room	—	0.27 0.66	0.00 0.00	49.0 45.9	[111] (массивный образец)	
Fe ₃ O ₄ (A) Fe ₃ O ₄ (B)	120	—	0.37 0.77	0.00 0.00	50.3 47.9		
Fe ₃ O ₄ (a) Fe ₃ O ₄ (b1) Fe ₃ O ₄ (b2) Fe ₃ O ₄ (b3) Fe ₃ O ₄ (b4)	115	—	0.38 0.47 0.77 0.96 0.98	0.01 -0.1 -0.02 -0.3 1.88	50.4 51.6 50.5 48.2 35.7		
Fe ₃ O ₄ (a) Fe ₃ O ₄ (b1) Fe ₃ O ₄ (b2) Fe ₃ O ₄ (b3) Fe ₃ O ₄ (b4)	4.2	—	0.39 0.51 0.81 0.98 1.02	0.01 -0.08 -0.04 -0.81 1.94	50.7 52.3 51.6 48.8 35.9		
Fe ₃ O ₄ (A) Fe ₃ O ₄ (B)	room	—	0.27 0.65	0.00 0.00	48.7 45.6		[111] (36 нм)
Fe ₃ O ₄ (a) Fe ₃ O ₄ (b1) Fe ₃ O ₄ (b2) Fe ₃ O ₄ (b3) Fe ₃ O ₄ (b4) Fe ₃ O ₄ (b5)	140	—	0.34 0.45 0.50 0.90 0.95 0.74	0.01 -0.02 -0.01 -0.58 1.85 0.10	50.2 51.5 50.7 48.3 35.7 46.7		

Фаза	T, К	Γ (мм/с)	δ (мм/с)	ε (мм/с)	H (Тл)	источник
Fe ₃ O ₄ (a)	77	—	0.39	0.02	50.5	[111] (36 нм)
Fe ₃ O ₄ (b1)			0.49	-0.05	51.9	
Fe ₃ O ₄ (b2)			0.60	-0.02	51.2	
Fe ₃ O ₄ (b3)			0.94	-0.75	48.6	
Fe ₃ O ₄ (b4)			1.00	1.85	35.8	
Fe ₃ O ₄ (b5)			0.84	0.16	47.1	
Fe ₃ O ₄ (a)	4.2	—	0.42	0.01	50.7	
Fe ₃ O ₄ (b1)			0.50	0.08	52.3	
Fe ₃ O ₄ (b2)			0.68	-0.04	51.6	
Fe ₃ O ₄ (b3)			0.97	-0.83	48.8	
Fe ₃ O ₄ (b4)			1.02	1.90	35.9	
Fe ₃ O ₄ (b5)			0.85	0.05	47.4	
Fe ₃ O ₄ (A)	room	—	0.29	0.00	47.1	[111] (9 нм)
Fe ₃ O ₄ (B)			0.61	0.00	44.6	
Fe ₃ O ₄ (a)	210	—	0.32	-0.03	48.3	
Fe ₃ O ₄ (b1)			0.41	-0.01	48.2	
Fe ₃ O ₄ (b2)			0.52	-0.08	42.7	
Fe ₃ O ₄ (b3)			0.87	-0.49	48.1	
Fe ₃ O ₄ (b4)			0.92	1.83	35.5	
Fe ₃ O ₄ (b5)			0.67	0.06	46.3	
Fe ₃ O ₄ (a)	77	—	0.38	0.01	50.3	
Fe ₃ O ₄ (b1)			0.47	-0.03	51.8	
Fe ₃ O ₄ (b2)			0.62	-0.02	51.1	
Fe ₃ O ₄ (b3)			0.95	-0.70	48.5	
Fe ₃ O ₄ (b4)			1.02	1.87	35.6	
Fe ₃ O ₄ (b5)			0.85	0.13	47.0	
Fe ₃ O ₄ (a)	4.2	—	0.41	-0.01	50.5	
Fe ₃ O ₄ (b1)			0.49	0.09	52.1	
Fe ₃ O ₄ (b2)			0.68	0.01	51.5	
Fe ₃ O ₄ (b3)			0.96	-0.90	48.6	
Fe ₃ O ₄ (b4)			1.00	1.95	35.7	
Fe ₃ O ₄ (b5)			0.86	0.01	47.3	

Фаза	T, K	Γ (мм/с)	δ (мм/с)	ε (мм/с)	H (Тл)	источник
γ -Fe ₂ O ₃ (A) γ -Fe ₂ O ₃ (B)	room	—	0.27 0.41	0 0	48.8 49.9	[97]
γ -Fe ₂ O ₃	room	—	0.30 0.33	0 0	50.3 49.1	[109]
γ -Fe ₂ O ₃	77	—	0.53 0.32 0.33	0.03 -0.02 -0.12	52.6 52.4 50.6	
γ -Fe ₂ O ₃	4	—	0.34 0.47	-0.03 -0.01	48.1* 51.0*	
β -Fe ₂ O ₃ (d) β -Fe ₂ O ₃ (b)	room	—	0.37 0.37	0.69 0.90	—	[97]
β -FeOOH	room	—	0.37 0.37	0.56 0.96	—	[109]
β -FeOOH	77	—	0.51	-0.15	46.6**	
β -FeOOH	4	—	0.48 0.50	-0.26 -0.07	47.7 49.4	
β -FeOOH	room	—	0.38 0.37	0.55 0.95	—	[33]
β -FeOOH	4.2	—	0.49	-0.02 -0.24 -0.81	48.9 47.8 47.3	
ε -Fe ₂ O ₃ (oct) ε -Fe ₂ O ₃ (oct) ε -Fe ₂ O ₃ (oct) ε -Fe ₂ O ₃ (tetr)	room	0.24 0.24 0.37 0.42	0.37 0.39 0.38 0.21	-0.19 -0.06 0.00 -0.07	45.0 45.2 39.5 26.2	[99]
ε -Fe ₂ O ₃ (oct) ε -Fe ₂ O ₃ (oct) ε -Fe ₂ O ₃ (tetr)	80	0.39 0.39 0.71	0.45 0.47 0.30	-0.03 -0.05 -0.01	51.8 50.3 43.1	
α -FeOOH	room	—	0.37	-0.26	38.0	[33]
α -FeOOH	4.2	—	0.48	-0.25	50.6	
α -FeOOH	room	—	0.35	-0.24	35.6**	[109]

Фаза	T, K	Γ (мм/с)	δ (мм/с)	ε (мм/с)	H (Тл)	источник
α -FeOOH	77	—	0.49 0.47	-0.24 -0.24	50.7 49.2	[109]
α -FeOOH	4	—	0.48	-0.24	50.7	[109]
γ -FeOOH	room	—	0.37	0.53	—	[33]
γ -FeOOH	4.2	—	0.25	0.02	45.4	
γ -FeOOH	room	—	0.37 0.37	0.94 0.57	—	[109]
γ -FeOOH	77	—	0.48 0.48	0.92 0.56	—	
γ -FeOOH	4	—	0.47	0.02	45.8	
ε -Fe ₂ O ₃ (oct)	room	—	0.37	-0.25	44.5	[100]
ε -Fe ₂ O ₃ (oct)			0.37	-0.25	44.6	
ε -Fe ₂ O ₃ (oct)			0.38	-0.03	38.7	
ε -Fe ₂ O ₃ (tetr)			0.23	-0.15	25.6	
FeO (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) _{oct}		—	0,95	0,85	—	[101]
FeO (Fe ²⁺ _{oct} , Fe ³⁺ _{tetr})			0,65	0,57		

Изомерные сдвиги даны относительно α -Fe. Обозначение «room» соответствует температуре 290-300 К. * – среднее магнитное поле, ** – наиболее интенсивное поле в распределении магнитных полей.

1.5. Доменная структура и суперпарамагнетизм

Ферромагнитные материалы, как известно, обладают доменной структурой, способствующей понижению их магнитной энергии. Выгодным оказывается разбиение макроскопических образцов таким образом, чтобы соседние домены были намагничены антипараллельно вдоль оси легкого намагничивания, замыкаясь небольшими областями с перпендикулярным направлением вектора намагниченности (рис. 20) [112]. Вследствие этого любая достаточно крупная (> 1 мкм) частица ферромагнетика обычно обладает приблизительно нулевым суммарным магнитным моментом, если не поместить её во внешнее магнитное поле. В поле происходит переориентация магнитных моментов атомов, приводящая к увеличению размера доменов, выгодно расположенных относительно поля, а соответственно росту намагниченности образца. Очевидно, что намагничивание материала до насыщения вдоль направления "легкой оси" (оси легкого намагничивания) осуществляется в более слабых магнитных полях (отсюда и название).

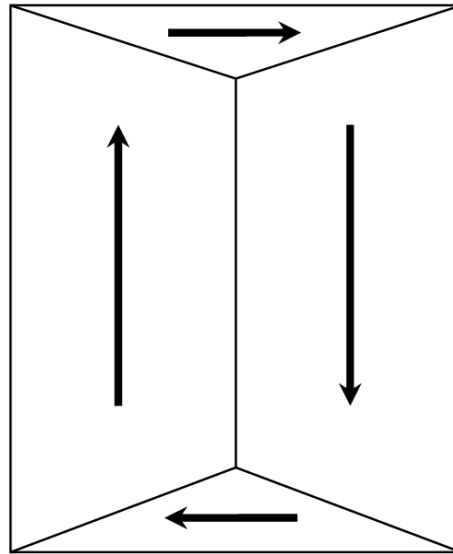


Рисунок 20. Схема разбиения ферромагнетика на домены

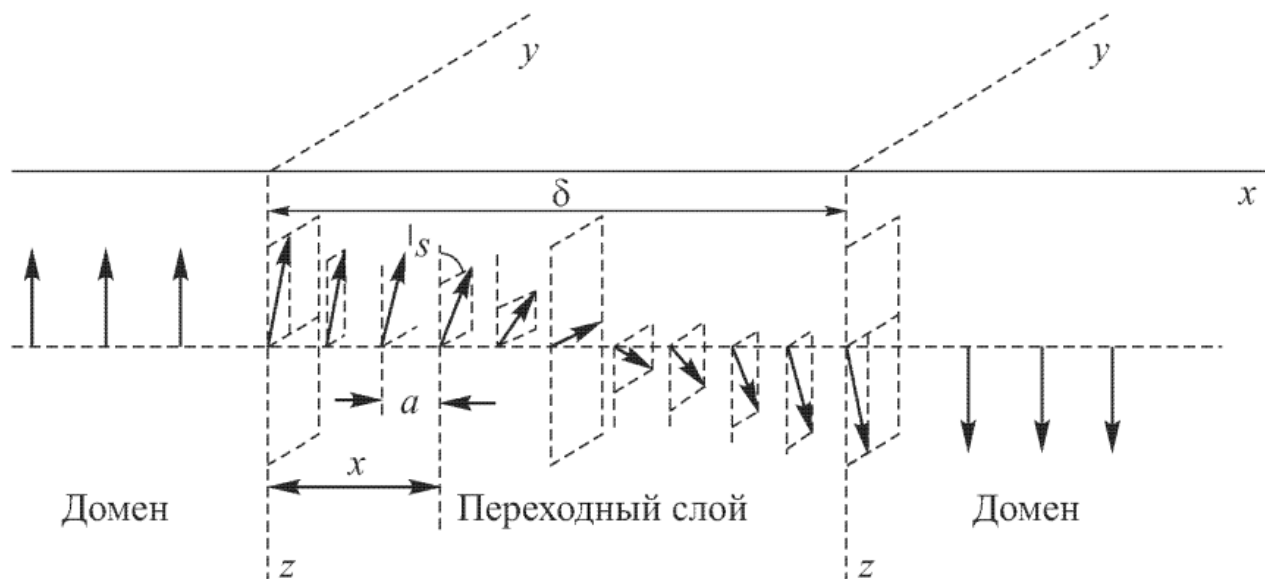
При переходе от одного домена к другому вектор намагниченности меняет направление почти непрерывно. Такой переходный слой называют доменной стенкой (рис. 21). Его существование обусловлено снижением обменной энергии взаимодействия ферромагнитных областей с резко отличающимся направлением намагниченности (180° в случае магнитно-одноосного кристалла). Препятствием, ограничивающим толщину этого слоя, является возрастание энергии магнитной анизотропии, стремящееся уменьшить количество спинов, отклонившихся от направления легкого намагничивания.

Рост "выгодных" доменов при намагничивании ферромагнетика сопровождается смещением доменных стенок и вдали от насыщения (область линейного намагничивания) является полностью обратимым процессом. Намагниченный же до насыщения материал обычно имеет некоторый остаточный магнитный момент, вследствие, например, сопротивления дефектов кристаллической структуры движению доменных стенок. Величину поля, которую необходимо приложить для полного размагничивания образца называют коэрцитивной силой.

При уменьшении размера ферромагнитной частицы до некоторого критического значения образование доменных стенок становится энергетически невыгодным, и она приобретает равномерную намагниченность по всему объему – превращается в однодоменную. Перемагничивание такой частицы может быть произведено лишь за счет вращения её магнитного момента, которому препятствует магнитная анизотропия частицы (как кристаллическая, так и связанная с формой частицы или напряжениями), поэтому при размерах частиц порядка критического размера домена достигается максимум коэрцитивной силы материала. Изменение направления магнитного момента частицы связано с преодолением энергетического барьера, который для магнитно-одноосного кристалла составляет

$E = KV \sin^2 \theta$, где K – энергия анизотропии единицы объема, V – объем частицы, θ – угол между направлением магнитного момента частицы и осью легкого намагничивания.

а)



б)

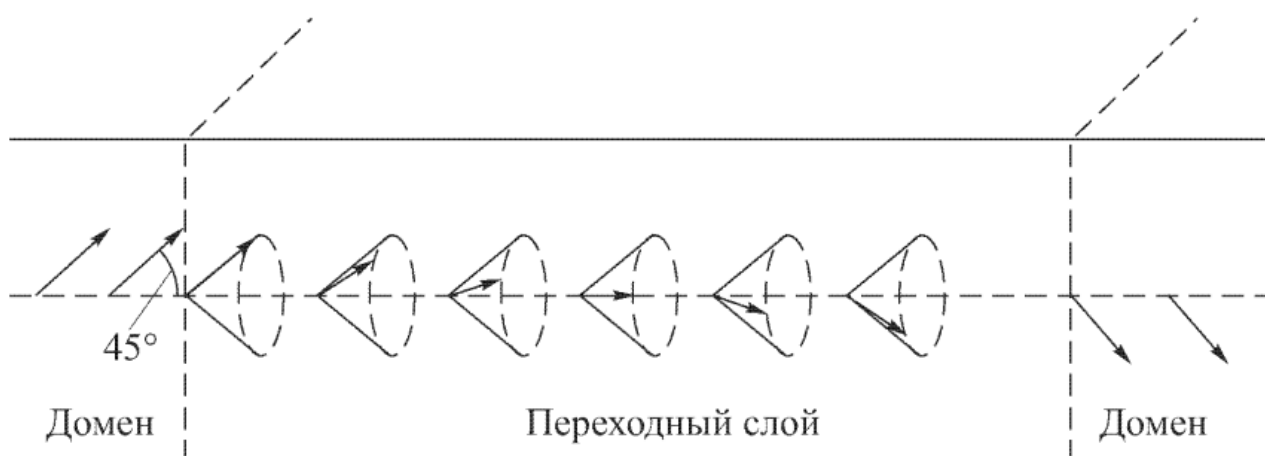


Рисунок 21. Схематическое изображение переходного слоя в магнетиках [112] при 180 (а) и 90-градусных (б) границах между доменами. a – постоянная решетки, δ – толщина слоя, I_s – вектор намагниченности

Дальнейшее уменьшение размеров частицы, и, соответственно, уменьшение барьера KV между осями легкого намагничивания, приводит к тому, что становятся возможными термически активированные переходы между ними, а частота таких переходов экспоненциально зависит от отношения $\frac{k_B T}{KV}$. Коэрцитивная сила частицы при этом падает до

нуля – частица становится суперпарамагнитной. В отличие от парамагнетиков, где в отсутствии магнитного поля моменты самих атомов/ионов ориентированы хаотично, для суперпарамагнитного состояния ферромагнитных материалов случайно ориентированы магнитные моменты именно частиц, однако, в каждой такой частице моменты всех её атомов всё ещё направлены в одну сторону.

В данной диссертационной работе явление суперпарамагнетизма наблюдалось методом мессбауэровской спектроскопии. Как уже говорилось, тепловые флуктуации направления магнитного момента в суперпарамагнитных частицах при определенной температуре становятся достаточно велики, чтобы преодолеть барьер KV между легкими осями и начать перескакивать между ними. Если смены направления происходят за время $\tau \sim e^{\frac{KV}{k_B T}}$ меньшее характерного времени измерения, определяемого в случае мессбауэровской спектроскопии ларморовской частотой прецессии ядерного спина в сверхтонком поле, то магнитное расщепление в ЯГР-спектрах (ядерный гамма-резонанс) исчезает (сверхтонкое поле лишь перестает наблюдаться, магнитная структура вещества сохраняется). Вводится понятие температуры блокировки однодоменной частицы – температуры, при которой тепловая энергия уже не способна обеспечить скачок направления вектора магнитного момента данной частицы. Гистерезисное поведение таких частиц впервые было теоретически описано в работе [113]. Изменения мессбауэровского спектра ансамбля однодоменных частиц при приближении к температуре блокировки и переходе через неё происходят не резко, а сопровождаются постепенным ослаблением величины магнитного расщепления совместно с уширением спектральных линий и появлением магнитонерасщепленной компоненты.

Первая работа по исследованию суперпарамагнетизма методом мессбауэровской спектроскопии была проведена в 1964 г [114]. Обнаружено, что для частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диаметром 5 нм в области температур 120-300 К происходит кардинальное изменение мессбауэровского спектра. При температуре 120 К спектр представляет собой секстет, в то время как при 300 К он состоит из парамагнитного (точнее суперпарамагнитного) дублета. Необычно большая величина квадрупольного расщепления этого дублета была соотнесена с влиянием поверхности. Наглядный график зависимости наблюдаемой при комнатной температуре доли суперпарамагнитной компоненты в мессбауэровских спектрах наночастиц гематита (рис. 22) был построен в работе [115].

В работе [116] представлена модифицированная модель суперпарамагнитной релаксации, сочетающая как обычную (для того времени) модель суперпарамагнетизма, так и влияние флуктуации направления магнитного момента частицы вблизи "легкой" оси. Модель,

как показано в статье, объясняет уменьшенную величину наблюдаемого сверхтонкого поля и асимметрию формы линий в спектрах малых частиц магнитоупорядоченных соединений. Теоретические спектры, построенные с помощью предложенной модели, хорошо согласовывались с представленными в работе для частиц магнетита размером 6 и 10 нм. Если для более крупных частиц мессбауэровский спектр, снятый при комнатной температуре, был представлен заметно уширенным секстетом, то в случае частиц размером 6 нм, он оставался суперпарамагнитным синглетом даже при $T=227$ К.

Исходя из указанных данных, частицы, получаемые в текущей работе, не должны давать магниторасщепленного мессбауэровского спектра при комнатной температуре, при условии, что они сформированы именно в порах.

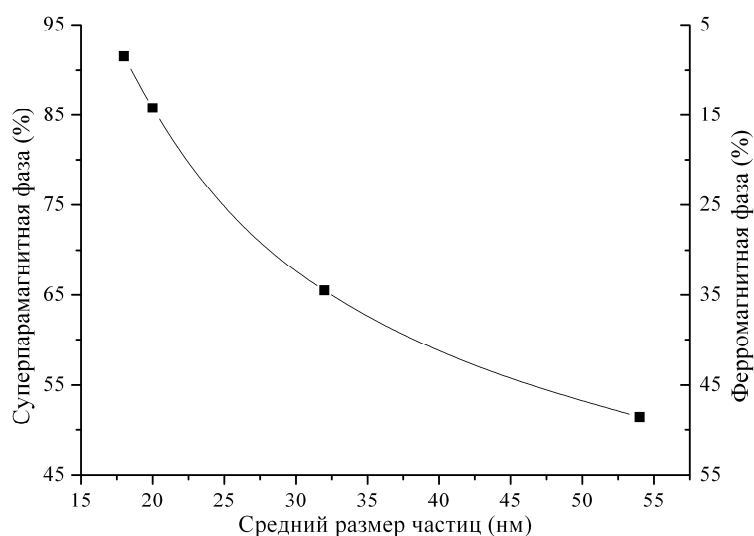


Рисунок 22. Соотношение размера частиц гематита и доли суперпарамагнитной компоненты в мессбауэровском спектре [115]

1.6. Синтез, исследование и применение наноразмерных и наноструктурированных систем на основе оксидных фаз железа

Пористый силикагель с различным диаметром пор (2, 4, 6, 15, 30 нм), содержащий суперпарамагнитные частицы гематита, получали путем пропитки его раствором нитрата железа(III) с последующей сушкой и отжигом при температуре 550 °С в течение 60-80 часов [117]. Все полученные образцы были рентгеноаморфными, однако, некоторые из образцов (с большим содержанием железа) наряду с суперпарамагнитным дублетом демонстрировали наличие магнитной компоненты в мессбауэровских спектрах, снятых при комнатной температуре. Вышеупомянутый дублет описывали в рамках модели ядро-оболочка, где оболочке приписывали компоненту с большим параметром квадрупольного расщепления.

Авторами было показано, что намагниченность насыщения полученных образцов превышает таковую для крупнокристаллического вещества, а величина сверхтонкого поля убывает с уменьшением размера частиц гематита.

В работе [9] железосодержащие нанокомпозиты были получены пропиткой мезопористого кремнезема SBA-15 раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с последующим отжигом (750°C , 6 часов) и восстановлением в токе водорода (750°C , 6 часов). Продукты представляли собой смесь оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) и металлического железа. Образцы хорошо показали себя в экспериментах по удалению органических загрязнителей из воды. Отдельно отмечается, что образцы могут быть с легкостью регенерированы и использованы повторно.

Матрицы из пористого диоксида кремния были пропитаны раствором наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в гексане [118]. Затем образцы были отожжены на воздухе при температурах 350, 400, 425, 450°C . Сами наночастицы были получены разложением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с одновременной стабилизацией их раствором олеиновой кислоты. Повышение температуры блокировки полученных частиц с ростом температуры отжига объясняется формированием и удлинением нанонитей, что увеличивает фактор геометрической анизотропии.

Магнитные нанонити были получены в работе [119] путем пропитки матриц марки MCM-41 (диаметр пор 2,5-5 нм) пентакарбонилем железа с последующей обработкой ультрафиолетовым излучением в вакууме. Получены нити металлического железа толщиной порядка 1-1,5 нм и длиной более 100 нм. Мольная доля железа в образце составила около 10 %. Потенциально данная работа является заделом для получения материалов, пригодных для создания устройств хранения информации с высокой плотностью записи.

Два способа интеркаляции железа в каналы (диаметр пор 2 нм) алюмосиликатной пористой матрицы, изготовленной по описанной в статье [120] методике, были продемонстрированы в работе [22]. В первом случае осуществлялась пропитка матрицы пентакарбонилем железа и сушка в атмосфере аргона с последующим отжигом в токе водорода при различных температурах ($200\text{--}700^\circ\text{C}$). Выше 600°C было зарегистрировано появление фазы $\alpha\text{-Fe}$ (длина нитей более 30 нм). Во втором случае была проведена процедура ионного обмена путем выдержки прокаленной алюмосиликатной матрицы в растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в течение 6 часов. Затем образец восстанавливался в токе водорода при разных температурах. В результате данных манипуляций ионы железа встроились в стенки каналов матрицы.

Таким образом, внедрение в мезопористые матрицы высокодисперсных железосодержащих соединений (путем соосаждения из раствора с последующей гидротермальной обработкой и отжигом или посредством импрегнирования готового кремнезема раствором/расплавом прекурсора и последующим термолизом) позволяет

дополнить функциональность кремнеземной матрицы и расширить диапазон возможных практических приложений конечного материала.

Рассматриваемые объекты могут найти широкое применение во многих сферах человеческой деятельности: медицине (адресная доставка, контрастирование, гипертермия, воздействие на патогенные микроорганизмы), биологических исследованиях (клеточная сепарация), в сфере природоохраны (очистка воды и почвы), катализе (в качестве катализатора или управляемого носителя катализаторов), оптике (компонент оптических покрытий), электронике (устройства хранения информации, различные сенсоры) [7-12].

Несмотря на широкие возможности практического применения, процессы, происходящие при синтезе данных композитных материалов, остаются до сих пор недостаточно изученными. В связи с этим, исследование механизмов образования и морфологии частиц различных железосодержащих фаз непосредственно в порах мезопористых кремнеземов представляет собой важную фундаментальную задачу. Матрица играет роль нанореактора [13] и накладывает ограничения на скорость обмена веществом с внешней средой, предотвращает межчастичные контакты и спекание, может взаимодействовать с продуктами термолиза.

В настоящей диссертационной работе в качестве матрицы используется мезопористый структурированный кремнезем марки SBA-15 с унимодальным распределением по размеру цилиндрических гексагонально-упорядоченных пор (каналов). В качестве прекурсоров выступают кристаллическая и аморфная формы оксалата железа(III). Целью настоящей работы является изучение влияния химической природы и концентрации прекурсора – оксалата железа(III), морфологических и структурных параметров кремнеземной матрицы, а также условий синтеза на механизм термолиза, морфологию оксидных частиц и физико-химические свойства получаемых композиционных материалов. В работе описаны методики получения прекурсора – оксалата железа(III), результаты исследования его физико-химических свойств и процессов, протекающих при его термолизе внутри пор мезопористой кремнеземной матрицы SBA-15. Испытаны различные методики импрегнирования мезопористой кремнеземной матрицы SBA-15 раствором оксалата железа(III), позволяющей достичь высокой концентрации железа в образцах. В результате проведенных исследований получены композиционные материалы на основе высокодисперсных оксидов железа, помещенных в мезопоры структурированного кремнезема марки SBA-15. Полученные результаты и их обсуждение представлены в следующих главах.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные материалы

Мезопористый кремнезем марки SBA-15, используемый в качестве матрицы, был предоставлен Институтом химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск). Матрица была приготовлена по методике, описанной в работе [45]. Физические параметры матрицы, полученные из адсорбционного эксперимента (рис. 23) и малоугловой дифрактограммы (рис. 24) приведены в таблице 4.

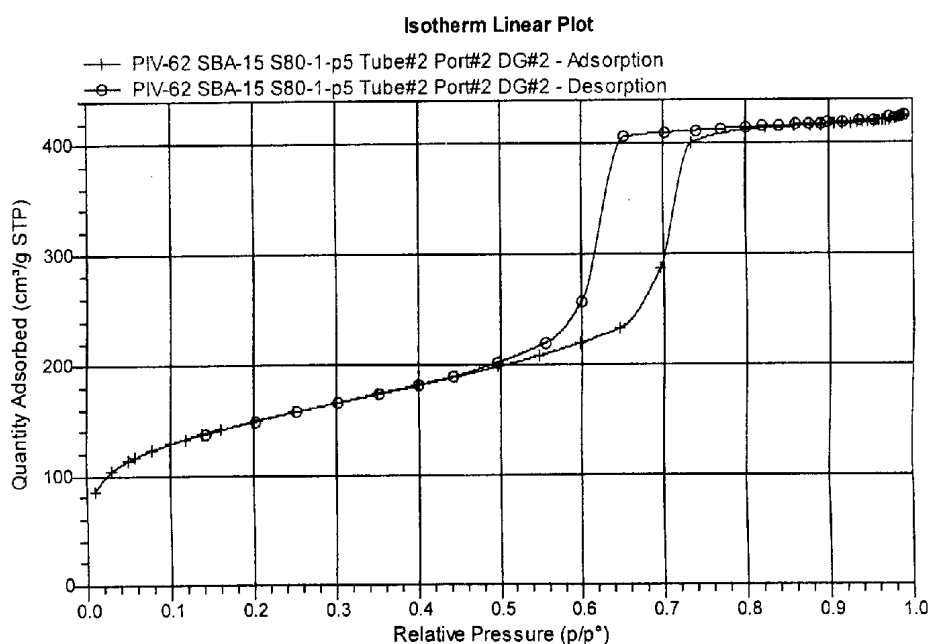


Рисунок 23. Изотермы адсорбции и десорбции используемой матрицы SBA-15

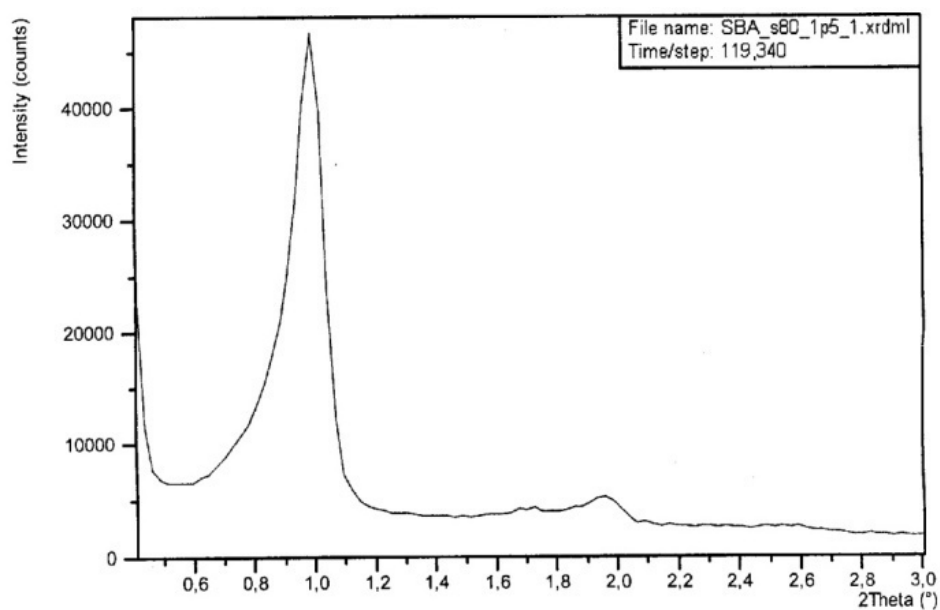


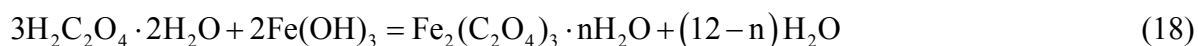
Рисунок 24. Дифрактограмма используемой матрицы SBA-15 в области малых углов

Таблица 4. Характеристики используемой матрицы SBA-15

Параметр решетки, Å	104
Площадь поверхности по ВЕТ, м²/г	533
Объем пор, см³/г	0.66
Максимум распределения по ВЈН, Å	74

Изображения матрицы, снятые на сканирующем (СЭМ) и просвечивающем (ПЭМ) электронных микроскопах, даны на рис. 25. Материал состоит из агломерировавшихся частиц мезопористого диоксида кремния SBA-15 с размерами ~1 мкм. Отчетливо видна пористая квазиупорядоченная канальная структура таких частиц.

Прекурсор, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, синтезировали самостоятельно из стандартных ХЧ реактивов: щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ согласно уравнению реакции (18). Гидроксид железа(III) помещали в стеклянный стакан, а раствор щавелевой кислоты концентрацией 100 г/л и температурой около 60 °С приливали небольшими порциями, постоянно помешивая содержимое стакана. Последовательность действий повторяли до полного растворения осадка. Затем раствор сушили в чашке Петри при комнатной температуре в темном месте для предотвращения фотолиза оксалата железа(III).



Для получения аморфной фазы оксалата железа(III) гидроксид железа брали в избытке 10 масс. % относительно стехиометрического количества и помещали в стеклянный стакан. Раствор щавелевой кислоты концентрацией 100 г/л и температурой около 60 °С приливали небольшими порциями, постоянно помешивая содержимое стакана. После смешения реагенты оставляли на ночь в темном месте, затем дважды фильтровали через бумажный фильтр от непрореагировавшего осадка. Раствор сушили в темном месте при комнатной температуре в чашке Петри, помещенной в эксикатор, а в качестве осушителя использовали серную кислоту либо силикагель.

Содержание воды определяли методом гравиметрии по изменению массы образцов после их прогрева на воздухе в течение 1 часа при 500 °С, единственным продуктом разложения оксалата железа в этом случае является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

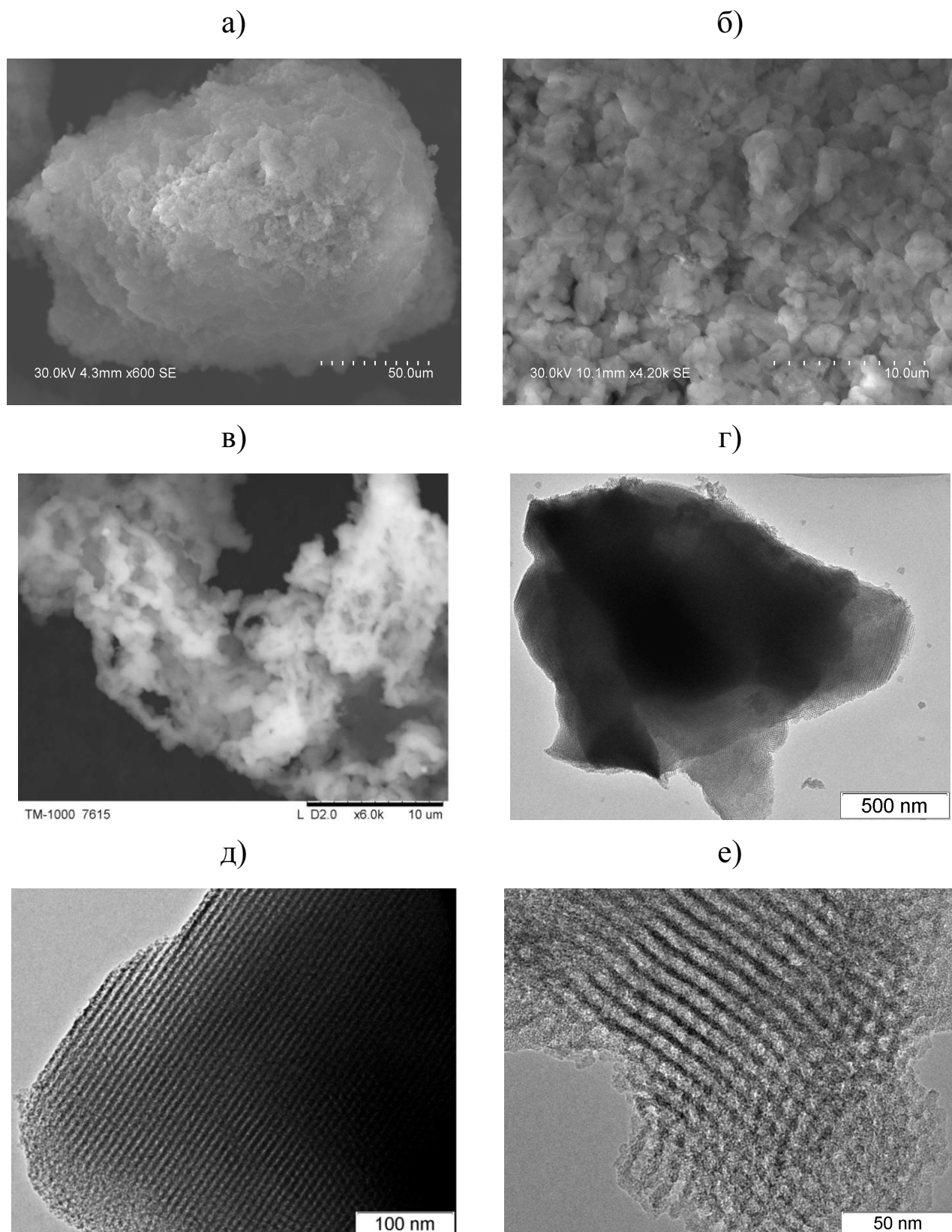


Рисунок 25. Изображения используемой матрицы SBA-15, полученные с помощью сканирующего (а-в) и просвечивающего (г-е) электронных микроскопов

2.2. Образцы

Были получены три серии образцов. Образцы серии 1 (таблица 5) использовали в эксперименте по исследованию термолиза оксалата железа(III) в свободном состоянии и внутри пор мезопористого кремнезема марки SBA-15. Задачей было определение влияния используемой матрицы на процессы, протекающие при термическом разложении данного прекурсора. Для исследований приготовили образцы, полученные многократной пропиткой мезопористой матрицы раствором прекурсора $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и различающиеся итоговым количеством введенного в поры матрицы раствора: 3 порции (1-SBA3) и 5 порций (1-SBA5) по 2 мл каждая (концентрация соли 30 г/л). Из-за большой доли растворителя после каждой пропитки кремнезем сначала подвергали сушке, и только после этого проводили пропитку следующей порцией раствора.

Таблица 5. Краткое описание образцов серии 1

1-SBA3	1-SBA5
SBA-15, трехкратно пропитанный водным раствором $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SBA-15, пятикратно пропитанный водным раствором $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Образцы серии 2 (таблица 6) и серии 3 (таблица 7) были приготовлены с целью получения и исследования композиционных материалов на базе высокодисперсных оксидов железа и мезопористой матрицы SBA-15. Базовый образец серии 2 (2-SBA) был приготовлен 4-кратным повторением следующих процедур: импрегнирование матрицы водным раствором (45 г/л) оксалата железа(III), осушка на плите (70 °C, 1 час), низкотемпературный термолиз (200 °C, 3 часа) в воздушной атмосфере. Далее проводили спекание двумя способами: 1) прогревом 3 часа при 350 °C в воздушной атмосфере (2-SBA1); 2) прогревом 4 часа при 350 °C в восстановительной $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ (2-SBA2) атмосфере.

Таблица 6. Условия синтеза образцов серии 2

Образцы	2-SBA	2-SBA1	2-SBA2
Предшественник	оксалат железа(III) + SBA-15	2-SBA	2-SBA
Атмосфера	воздух	воздух	$\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$
Температура обработки, °C	200	350	350
Время обработки, ч	3	3	4

Базовые образцы серии 3 были приготовлены следующим образом. Матрицу SBA-15 импрегнировали высококонцентрированным водным раствором свежеполученного

(приготовленного по методике синтеза аморфного вещества) оксалата железа(III) и сушили на плите при 70 °С в течение 2 часов (3-SBA11). Затем образец подвергали 3-часовому низкотемпературному (200 °С) термолизу в воздушной атмосфере (3-SBA12), за которым следовал ещё один цикл пропитки-осушки (3-SBA21) и термолиза (3-SBA22). Спеченные образцы готовили так: 1) 3-часовым прогревом образца 3-SBA22 в воздушной среде при 500 °С (3-SBA23); 2) медленным прогревом образца 3-SBA21 в форвакууме до температуры 400 °С (3-SBA24).

Таблица 7. Условия синтеза образцов серии 3

Образцы	3-SBA11	3-SBA12	3-SBA21	3-SBA22	3-SBA23	3-SBA24
Прекурсор	SBA-15 + оксалат железа(III)	3-SBA11	3-SBA12 + оксалат железа(III)	3-SBA21	3-SBA22	3-SBA21
Атмосфера	воздух	воздух	воздух	воздух	воздух	форвакуум
Температура обработки, °С	70	200	70	200	500	400
Время обработки, ч	2	3	2	3	3	–

2.3. Методы исследования физико-химических свойств

Физико-химические свойства образцов были охарактеризованы современными методами исследования твердых тел, включающими синхронный термический анализ, рентгенофазовый анализ, мессбауэровскую спектроскопию, оптическую микроскопию, сканирующей электронную микроскопию в том числе с элементным микроанализом, электронную микроскопию высокого разрешения, ИК-спектроскопию, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и адсорбционные измерения.

2.3.1. Синхронный термический анализ

Термический анализ образцов проводили в окислительной (смесь 80 % аргона и 20 % кислорода) и инертной (аргон) атмосферах с помощью специализированного прибора STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Скорость нагрева составляла 3 и 5 °С/мин, соответственно, для окислительной и инертной сред при суммарном потоке газа 50 мл/мин. Прибор оснащен масс-спектрометром QMS403 C Aeolos (Netzsch, Германия), что позволило проанализировать фазовый состав газообразных продуктов, выделяющихся при термолизе.

2.3.2. Рентгенофазовый анализ

При проведении рентгенофазового анализа образцов применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Сканирование в диапазоне углов 2θ вели с шагом равным 0.01945° . Дополнительно были проведены дифракционные исследования оксалата железа(III) с использованием синхротронного излучения на станции 4-го канала СИ накопителя ВЭПП-3 в СЦСТИ (ИЯФ СО РАН) [121]. Регистрация дифракционной картины в этом случае проводилась на двухкоординатном детекторе MAR-345 ("marXperts", Германия). Идентификацию фаз проводили путем сравнения с теоретическими дифрактограммами, построенными по данным из базы PDF2. Размер ОКР определяли методом Вильямсона-Холла [122] с помощью программы PowderCell 2.4 [123].

2.3.3. Мессбауэровская спектроскопия

Информацию о локальном химическом окружении и зарядовом состоянии катионов железа получали методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . В качестве источника гамма-квантов использовали $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Съемку спектров осуществляли в геометрии на пропускание. Для данной задачи использовали спектрометр NP 255/610 (Венгрия) с блоком управления скоростью NZ-640, работающим в режиме постоянных ускорений с реверсом скорости, и многоканальным анализатором CMCA-550 (WissEl, Германия). Большая часть спектров была получена при температуре 298 К. Для низкотемпературных измерений применяли самодельную установку с управляемой (посредством терморегулятора РИФ-101) подачей жидкого азота. При обработке спектров использовали оригинальную программу их разложения на лоренцевские линии. Изомерные сдвиги, приведенные в работе, даны относительно металлического железа $\alpha\text{-Fe}$ с погрешностью $\pm 0.005 \text{ мм/с}$. Погрешности определения параметров квадрупольных расщеплений (сдвигов), сверхтонких магнитных полей, ширин линий составляют $\pm 0.01 \text{ мм/с}$, а относительных площадей спектров – $\pm 0.1 \%$.

2.3.4. Электронная микроскопия и элементный микроанализ

Анализ структурных изменений матрицы и морфологических особенностей частиц оксидов железа проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с помощью микроскопа JEM 2010 (JEOL, Япония).

Сканирование поверхности образцов и анализ распределения железа проводили с помощью электронного микроскопа TM1000 (Hitachi, Япония), укомплектованного энергодисперсионным спектрометром TM-1000 EDS (Oxford Instrument, Великобритания). Для каждого образца получали несколько эмиссионных спектров в разных его участках, фиксируя отношение массовых долей Fe:Si. Для изучения матрицы также применяли сканирующий

электронный микроскоп S3400N (Hitachi, Япония). Для предварительной характеристики морфологии в ряде случаев использовали метод оптической микроскопии.

2.3.5. ИК-спектроскопия

Спектры пропускания инфракрасного излучения кристаллической и аморфной форм оксалата железа(III) регистрировали в диапазоне $374\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 (Digilab, США). Спектры других образцов регистрировали в диапазоне $550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью автоматизированного комплекса Infracum FT801 (Люмекс, Россия).

2.3.6. Малоугловое рентгеновское рассеяние

Распределение частиц оксидов железа по размеру для ряда образцов дополнительно вычисляли в экспериментах по малоугловому рассеянию с помощью программного пакета ATSAS [124] в приближении рассеяния от полидисперсных сфер. Эксперименты были поставлены на базе дифрактометра S3-Micro (Hecus, Австрия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения и точечной коллимацией пучка. Съемки проводили в кварцевых капиллярах с диаметром 1.5 мм. Для исключения влияния паразитного рассеяния от частиц и пор носителя образец пропитывали контрастирующим веществом (контрастером), взятым в большом избытке [125]. Капилляр с образцом и контрастером запаивали и подвергали измерениям.

2.3.7. Адсорбционные измерения

Величины удельной поверхности, объема и диаметра пор образцов получены измерением количества адсорбированного азота с помощью прибора ТермоСорб TPD 1200 (Катакон, Россия). Удельную площадь поверхности образцов определяли многоточечным БЭТ методом в диапазоне относительных давлений p/p_0 от 0.05 до 0.25.

Глава 3. Исследование оксалата железа(III)

В данной главе представлены результаты исследований синтезированного нами прекурсора для получения высокодисперсных оксидов железа – оксалата железа(III). Прекурсор был получен нами в кристаллической (в виде тетрагидрата) и аморфной формах. В обоих случаях образцы были охарактеризованы различными методами, в т.ч. приведенными ниже.

3.1. Рентгенофазовый анализ

Для характеристики кристаллической структуры образца $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием синхротронного излучения. Полученные результаты хорошо согласуются со структурной моделью, приведенной в работе [15] (рис. 26). Кроме стабильной кристаллической формы тетрагидрата оксалата железа(III) нами была получена и впервые охарактеризована новая аморфная гидратная форма оксалата железа(III). Дифрактограмма этой фазы содержит лишь два широких диффузных пика в области углов $2\theta = 16\text{--}26^\circ$ и $2\theta = 36\text{--}44^\circ$. В ходе дегидратации данной формы на дифрактограмме образца наблюдается появление рефлексов, соответствующих кристаллическому тетрагидрату оксалата железа(III) (рис. 27). Аморфная фаза $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ существует, по крайней мере, в интервале n от 9 до 6.

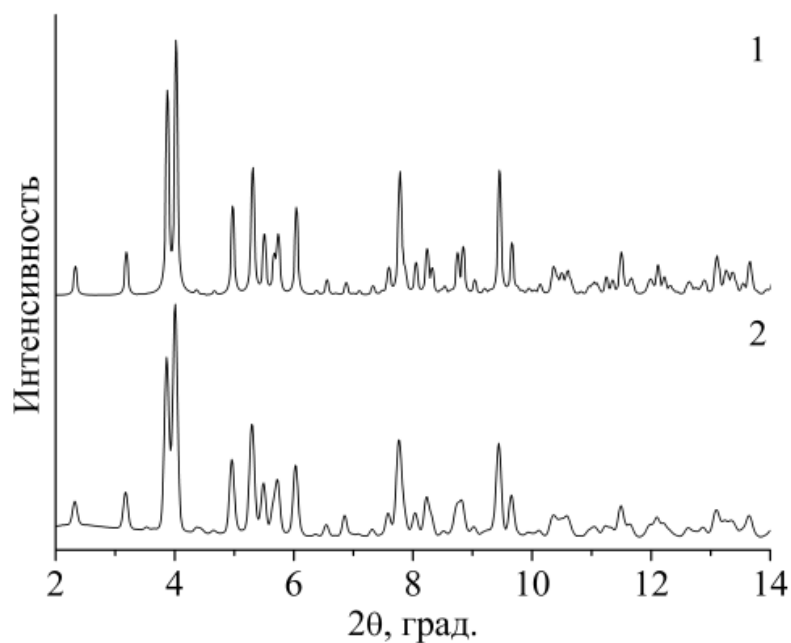


Рисунок 26. Сравнение дифрактограмм $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: теоретической (1), построенной по структурным данным работы [15], и снятой для полученного нами образца (2). Длина волны излучения: $\lambda=0.3685 \text{ \AA}$

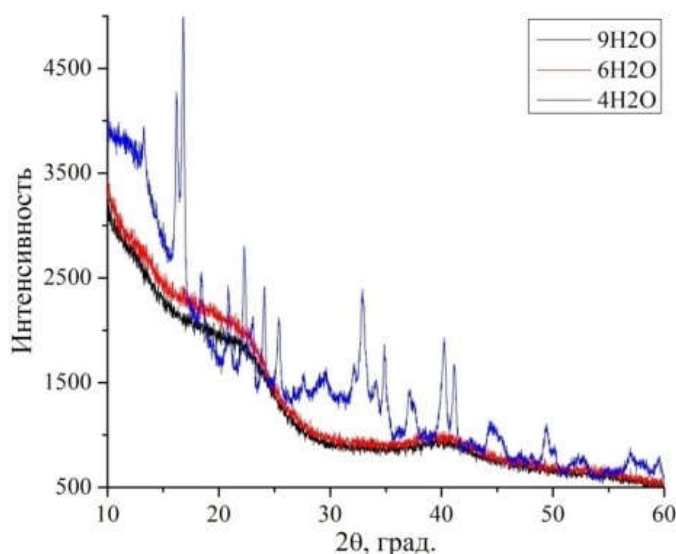


Рисунок 27. Изменения дифракционной картины свежеполученной аморфной гидратной фазы оксалата железа(III) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации до $n=9$ (черный цвет кривой), $n=6$ (красный), $n=4$ (синий)

Дифрактограммы, снятые при дегидратации аморфного (рис. 28, кривые 1 и 2) и кристаллического (рис. 28, кривые 3 и 4) ферриоксалата железа, показывают, что, во-первых, аморфная фаза переходит в кристаллическую, самопроизвольно дегидратируя, и, во-вторых, кристаллическая фаза продолжает терять воду вплоть до достижения состава $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что можно интерпретировать как удаление межслоевой воды из структуры (остаются только молекулы воды, непосредственно участвующие в координировании катионов Fe^{3+}), при этом существенных изменений структуры не происходит (таблица 8).

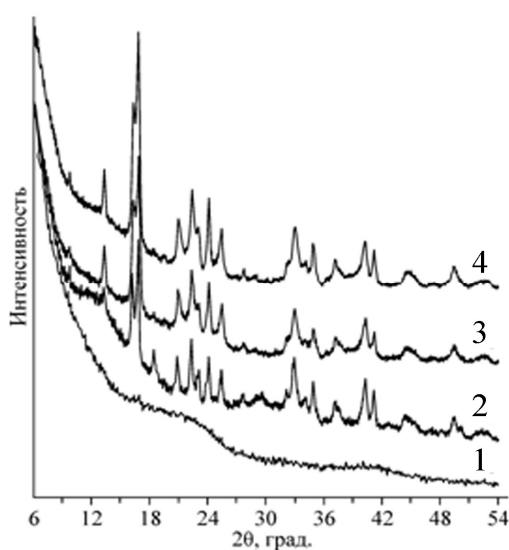


Рисунок 28. Дифрактограммы двух пар образцов оксалата железа(III). Аморфная форма $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: свежеполученная (1) и после самопроизвольной дегидратации на воздухе (2); кристаллическая форма $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: до (3) и после осушки – $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

Таблица 8. Уточненные по методу Ритвельда параметры образцов, полученных в текущей работе, и структурные данные тетрагидрата оксалата железа(III) из работы [15]

Образец	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [15]
a, Å	5,323(1)	5,318(1)	5,3065(1)
b, Å	6,632(1)	6,633(1)	6,6373(1)
c, Å	9,135(1)	9,139(1)	9,1381(1)
α, °	91,38(1)	91,47(1)	91,793(1)
β, °	97,81(1)	97,77(1)	97,583(1)
γ, °	92,61(1)	92,91(1)	93,323(1)
V, Å³	319,01(13)	318,83(13)	318,26(1)
U	0,50	0,0556	—
V	1,7448	1,9199	—
W	-0,075	-0,0428	—
$\Delta\theta_0$	0	0,0007	—
R_p, %	7,0	4,87	—
R_{wp}, %	9,33	6,51	—
R_{exp}, %	6,27	4,77	—

3.2. Мессбауэровская спектроскопия

На рис. 29.а и рис. 29.б приведены мессбауэровские спектры кристаллической и аморфной форм оксалата железа(III), претерпевающих самопроизвольную дегидратацию, снятые при 298 К. Спектральные параметры этих спектров и не только даны отдельно в таблице 9. Параметры аморфной и кристаллической фаз заметно отличаются, изомерный сдвиг для неё оказывается повышен на 0.02 мм/с, а квадрупольное расщепление на 0.2–0.3 мм/с. Данная закономерность воспроизводится и превышает величины погрешностей определения рассматриваемых параметров.

Исследована зависимость параметров мессбауэровского спектра замороженного раствора ферриоксалата железа в диапазоне температур 85–233 К (рис. 30). Экстраполяцией полученных данных определено значение изомерного сдвига при температуре 298 К. При сравнении полученного значения со значением изомерного сдвига в спектрах аморфного оксалата железа(III) было выявлено их сходство, что косвенно может говорить о схожести ближайшего окружения катионов Fe^{3+} в водном растворе оксалата железа(III) и аморфном образце.

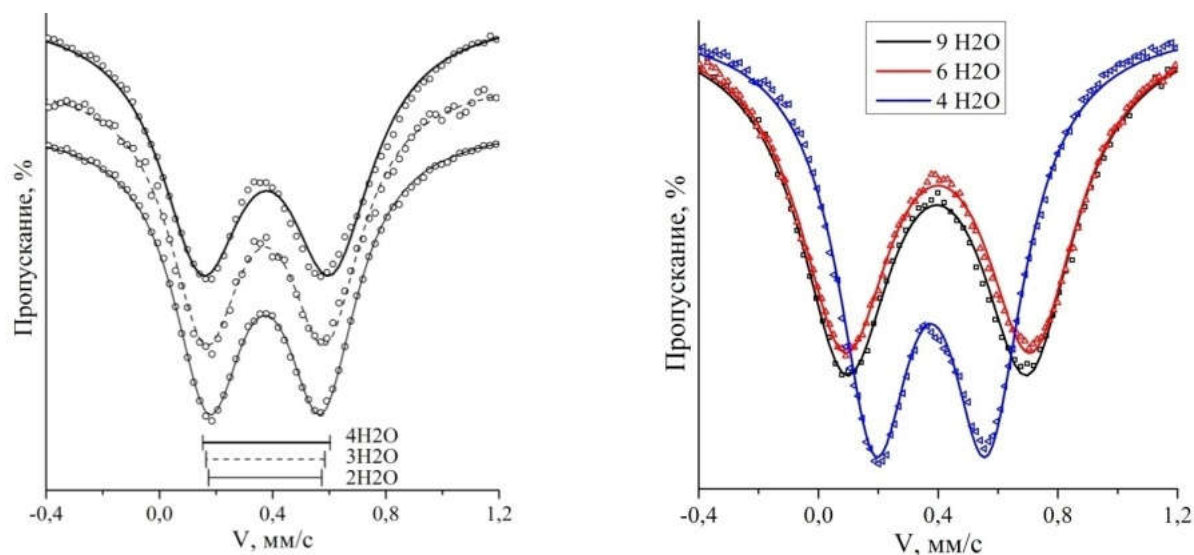


Рисунок 29. Изменения мессбауэровских спектров (а) кристаллического $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и (б) аморфного $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ оксалата железа(III) при дегидратации. Параметры спектров занесены в таблицу 9

Таблица 9. Параметры мессбауэровских спектров различных образцов оксалата железа(III), сгруппированные по образцам. Курсивным начертанием выделены параметры спектров, приведенных на рисунке 29

$n\text{H}_2\text{O}$	Квадрупольное расщепление ϵ , мм/с (± 0.01)	Изомерный сдвиг δ , мм/с (± 0.005)
4	<i>0,45</i>	<i>0,378</i>
3	0,4	0,373
2	0,4	0,373
6	0,6	0,396
—	0,38	0,375
—	0.7	0.398
—	0,47	0,375
9	<i>0,61</i>	<i>0,395</i>
6	<i>0,62</i>	<i>0,399</i>
4	<i>0,45</i>	<i>0,379</i>

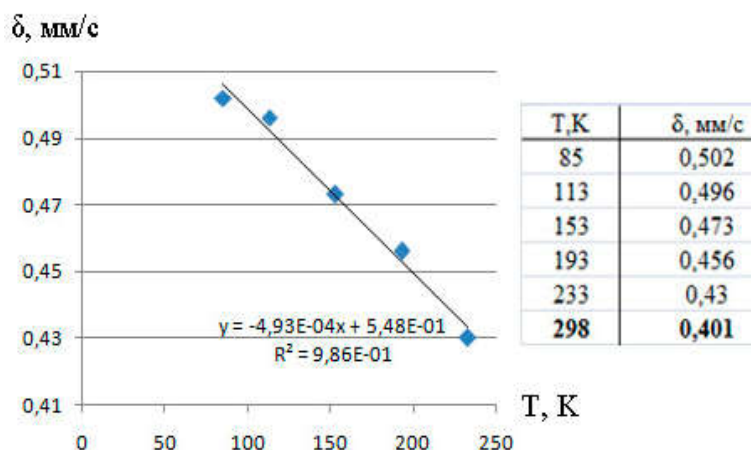


Рисунок 30. Температурная зависимость значения изомерного сдвига δ в мессбауэровском спектре замороженного раствора оксалата железа(III). Значение δ при 298 К получено экстраполяцией

3.3. ИК-спектроскопия

Проведены исследования кристаллического (рис. 31) и аморфного (рис. 32) оксалата железа(III) методом ИК-спектроскопии. Все отсылки, представленные в данном параграфе и касающиеся количества, типа и длин связей в молекуле оксалата железа(III), относятся к данным из работы [15]. Спектр кристаллического тетрагидрата оксалата железа(III) очень хорошо согласуется с литературными данными [56], поэтому при соотнесении полос и колебаний было решено придерживаться схожего варианта интерпретации спектров.

Широкая слабоструктурированная полоса в области $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям воды и свидетельствует о большом разнообразии состояний молекул воды в образце: от свободных (мало) до связанных водородными связями различной силы (длины этих связей, относящихся к молекуле оксалата железа(III), согласно структурным данным должны составлять $1.71\text{--}2.14\text{ \AA}$), а также координирующих атомы железа.

Не менее богато в структуре оксалата железа(III) представлены связи углерод-кислород. Как было сказано в первой главе, к катионам железа(III) координируются 3 оксалатных иона, два бидентатно-циклически и один монодентатно, а также одна молекула воды. Бидентатные лиганды попарно объединены общими катионами железа и образуют систему параллельно ориентированных зигзагообразных цепей, которые соединены друг с другом монодентатными лигандами, формируя слои (рис. 4). Всего в структуре присутствует 5 типов связей С–О различной длины ($1.23\text{--}1.31\text{ \AA}$), участвующих в координировании катионов железа, и один тип С–О (концевая группа) с длиной $1.25\text{ \AA}$. Не вызывает сомнения, что три высокоинтенсивные широкие полосы в области $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ принадлежат валентным колебаниям именно данных связей (полоса 1734 см^{-1} , вероятно относится к концевой группе). Полоса деформационных

колебаний воды, которая должна быть расположена в области $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, оказывается перекрыта и потому не наблюдается.

Также с валентными колебаниями C–O групп должны быть связаны полосы 1263 и 1349 см^{-1} . Первая, сравнимая по интенсивности с полосами из вышеупомянутой "тройки", может соотноситься с типом C–O связи наибольшей длины (1.31 Å), принадлежащей монодентатному лиганду. Вторая интерпретировалась в работе [56] как составное колебание связей C–O и C–C. Тогда полосы с частотами 815 и 758 см^{-1} можно, опираясь на данные той же работы, приписать составным колебаниям $\nu(\text{C–O}) + \delta(\text{O–C–O})$. Для полос с частотами менее 600 см^{-1} довольно трудно провести соотнесение с конкретными колебаниями, но с большой вероятностью они так или иначе связаны с колебаниями связей Fe–O.

Основное отличие ИК-спектров аморфного и кристаллического оксалата железа(III) заключается в появлении на ИК-спектрах аморфного образца дополнительных полос в области валентных колебаний CO-групп (таблица 10), что может быть связано с утратой молекулой её centrosymmetrichnosti. Также наблюдается заметное смещение всех остальных полос.

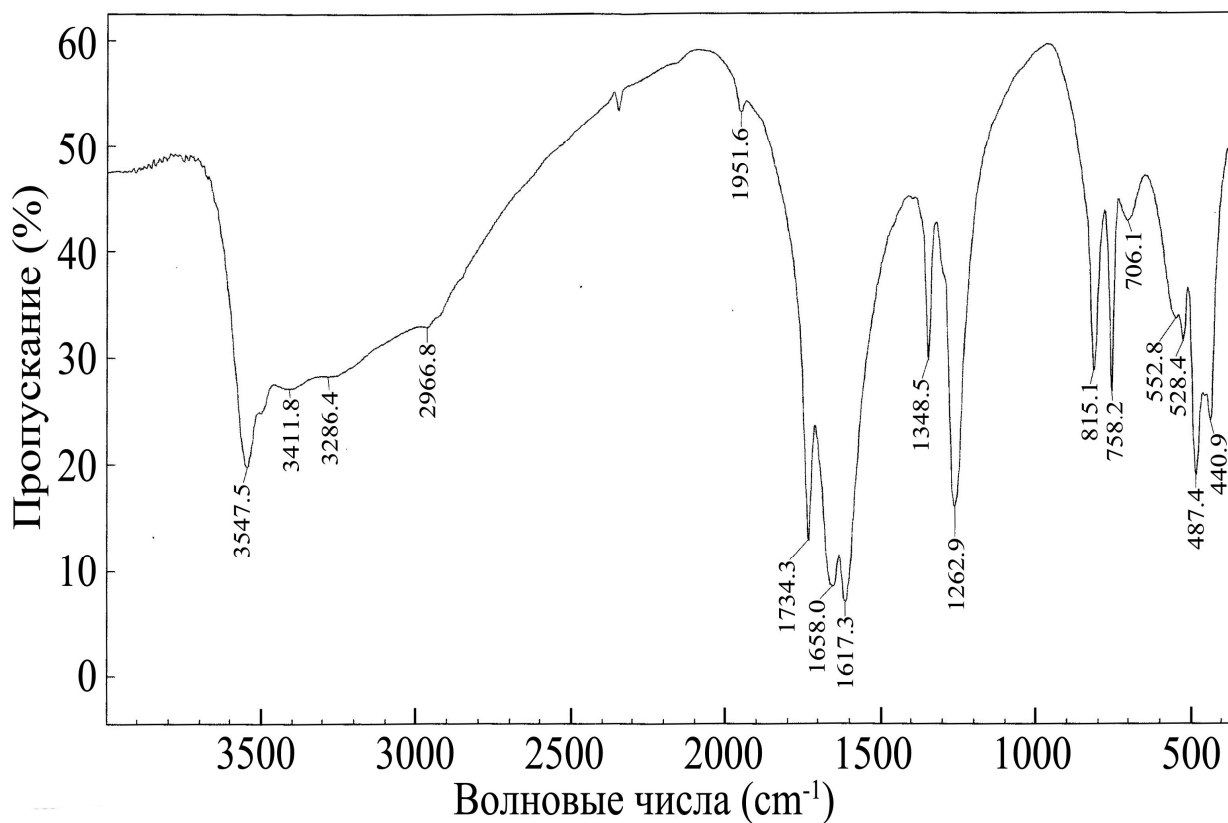


Рисунок 31. ИК-спектр кристаллического оксалата железа(III)

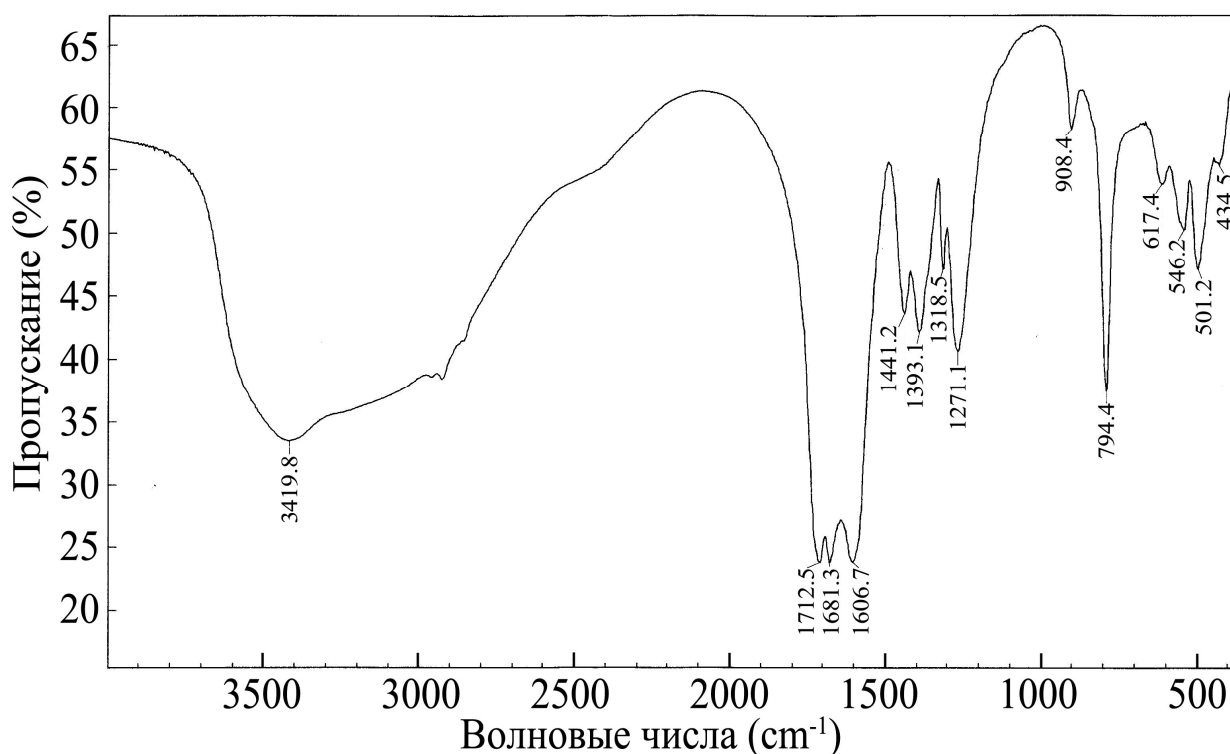


Рисунок 32. ИК-спектр аморфного оксалата железа(III)

Таблица 10. Интерпретация полос в ИК-спектрах аморфного и кристаллического оксалата железа(III)

Положение линий (см ⁻¹)		Отнесение полос
аморфная фаза	кристаллическая фаза	
3700–2500	3700–2500	$\nu(\text{O-H})$
1713	1734	$\nu(\text{C-O})_{\text{term}}$
1681, 1607, 1441, 1393, 1271	1658, 1617, 1263	$\nu(\text{C-O})$
1319	1349	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$
794	815, 758	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{O-C-O})$
546, 501, 435	553, 528, 487, 441	$\nu(\text{FeO}) + ?$

Обозначения колебаний связей: ν – валентные, δ – деформационные.

3.4. Микроскопия

Образцы оксалата железа(III) были исследованы методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. В то время как кристаллическая фаза имеет яркий зеленый цвет, свежеполученная аморфная фаза представляет собой прозрачную желтоватую пленку (рис. 33), не проявляющую анизотропии в поляризованном свете. При нахождении в вакуумной камере электронного микроскопа аморфный образец интенсивно дегидратирует, что

проявляется в виде растрескивания изначально сплошных (на видимом масштабе) частиц на более мелкие частицы произвольной формы (рис. 34). Кристаллическая фаза в данных условиях стабильна. Её частицы испещрены мелкими (до 10 мкм) трещинами (рис. 35.а). Местами заметны более крупные почти прямые трещины, раскалывающие частицы образца на блоки близкой к параллелепипеду формы. Продольный размер блоков составляет до 20 мкм. Эти блоки сохраняют контакты между собой (рис. 35.б).

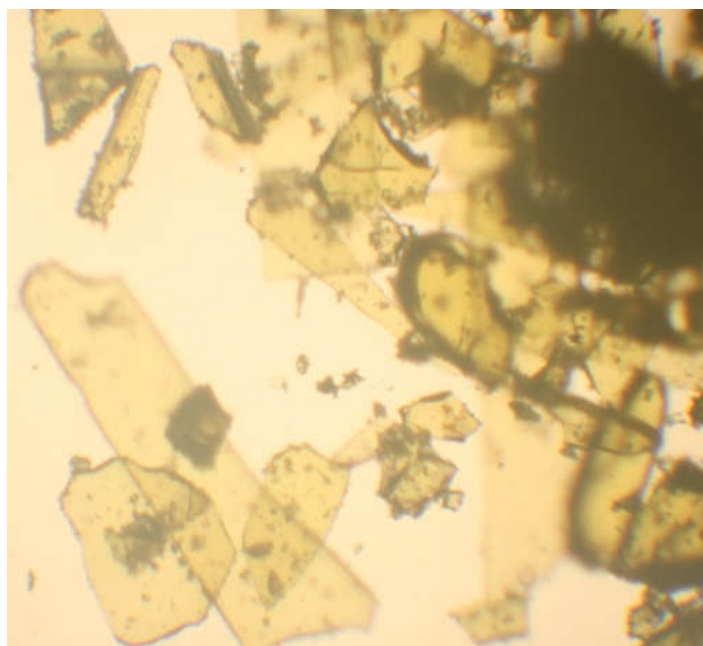
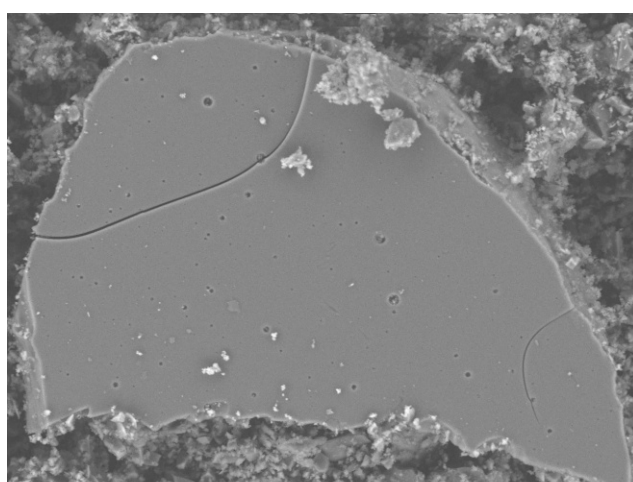


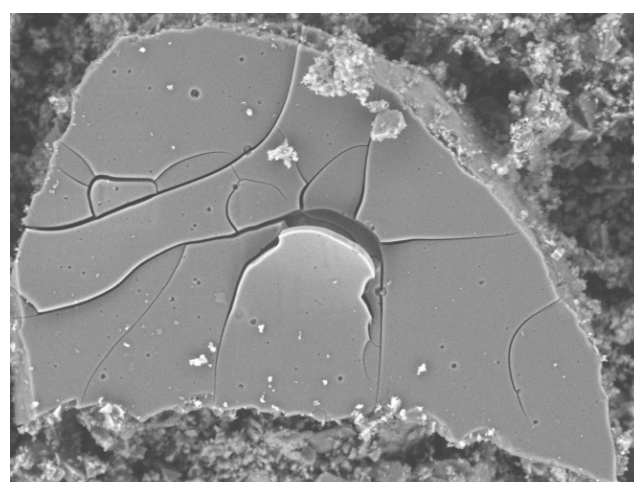
Рисунок 33. Фотография частиц аморфного оксалата железа(III), полученная с помощью оптического микроскопа

а)

б)



TM-1000 2016.04.20 L D2.0 x800 100 um



TM-1000 2016.04.20 L D1.9 x800 100 um

Рисунок 34. Электронные микрофотографии образца аморфного оксалата железа(III), полученные методом СЭМ: а) исходное состояние исследуемого образца, б) спустя несколько минут после начала съемки в камере СЭМ

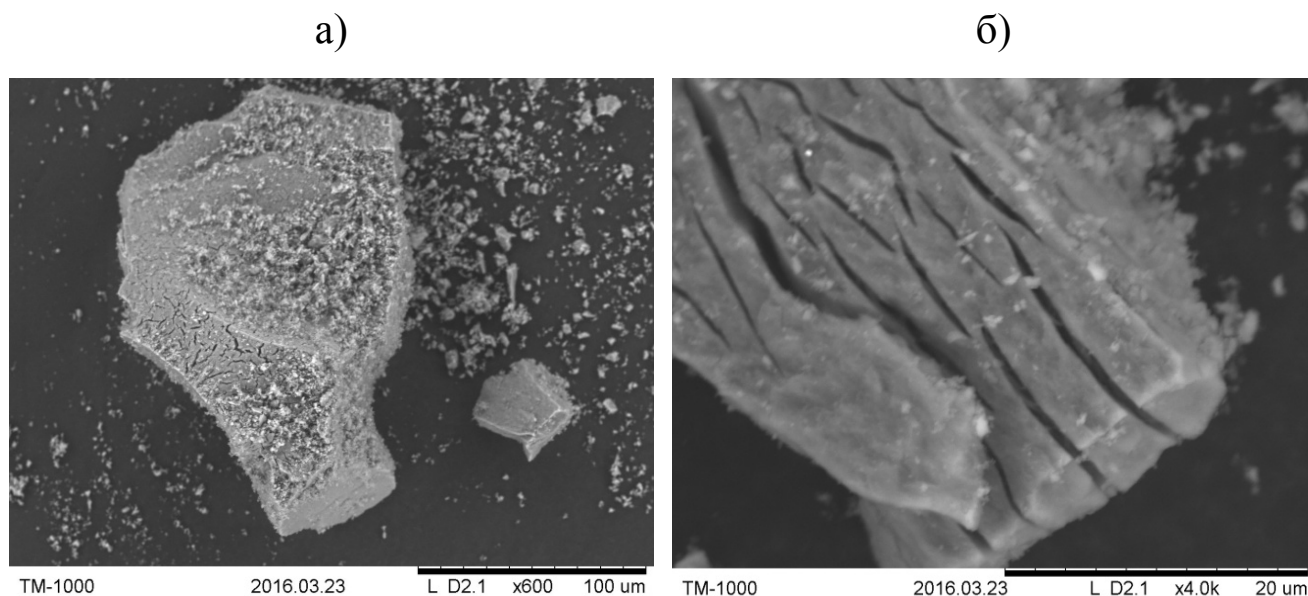


Рисунок 35. СЭМ-изображения образца кристаллического оксалата железа(III). (а) и (б) – различные исследуемые области образца

При разложении тетрагидрата оксалата железа(III), как и в случае оксалата железа(II), сохраняется исходная форма и размеры первичных частиц, однако большая часть внутреннего пространства оказывается заполнена пустотой. Формирующиеся в процессе термолиза вторичные более мелкие частицы оксидов железа, из которых теперь состоят первичные частицы, находятся в контакте между собой (рис. 36).

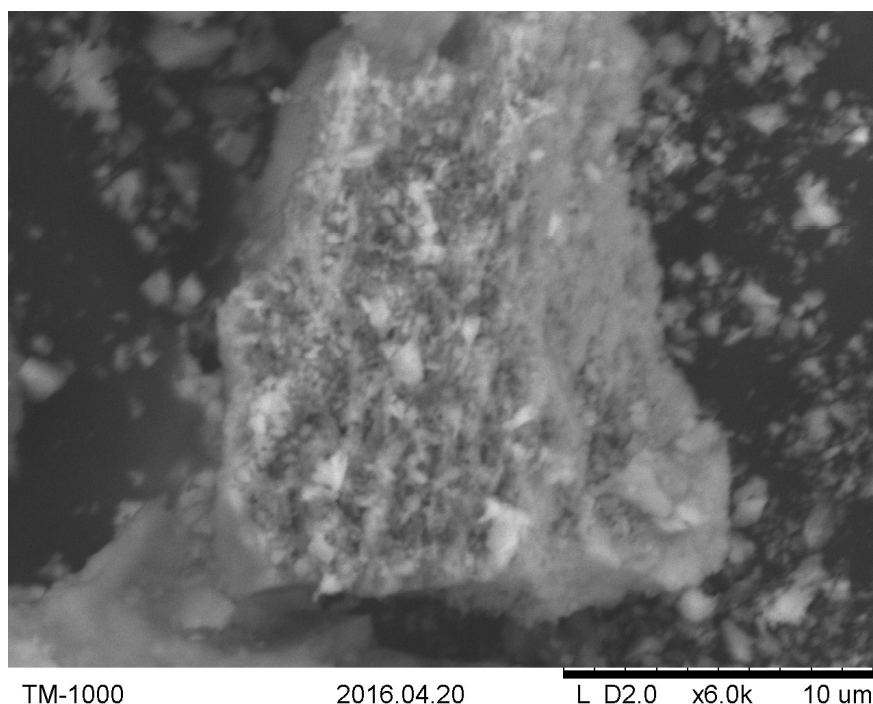


Рисунок 36. СЭМ-изображение образца оксалата железа(III), разложенного на воздухе при 200 °C

3.5. Оксалат железа(III) в порах матрицы SBA-15

Для сравнительного исследования изменения свойств оксалата железа при его помещении в поры были приготовлены образцы серии 1. Данные образцы (1-SBA3, 1-SBA5) представляют собой мезопористые кремнеземные матрицы, многократно импрегнированные водным раствором прекурсора $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ без промежуточного термолиза. На дифрактограмме образца 1-SBA3, приведенной на рис. 37, полностью отсутствуют брегговские рефлексы, характерные для кристаллического оксалата железа(III). Вместо них присутствуют три сильно уширенных пика («гало»), типичных для аморфных фаз с $2\theta = 10\text{--}16^\circ$, $16\text{--}24^\circ$ и $40\text{--}46^\circ$. Следовательно, можно предположить, что оксалат железа(III) внутри пор матрицы находится в виде аморфной фазы, либо смеси аморфной фазы и водного раствора. Первое гало, судя по его положению, полностью принадлежит оксалату железа(III), а остальные два перекрываются с широкими рефлексами матрицы. Для образца 1-SBA5 ситуация совершенно иная – здесь мы наблюдаем четкие брегговские рефлексы кристаллической фазы прекурсора.

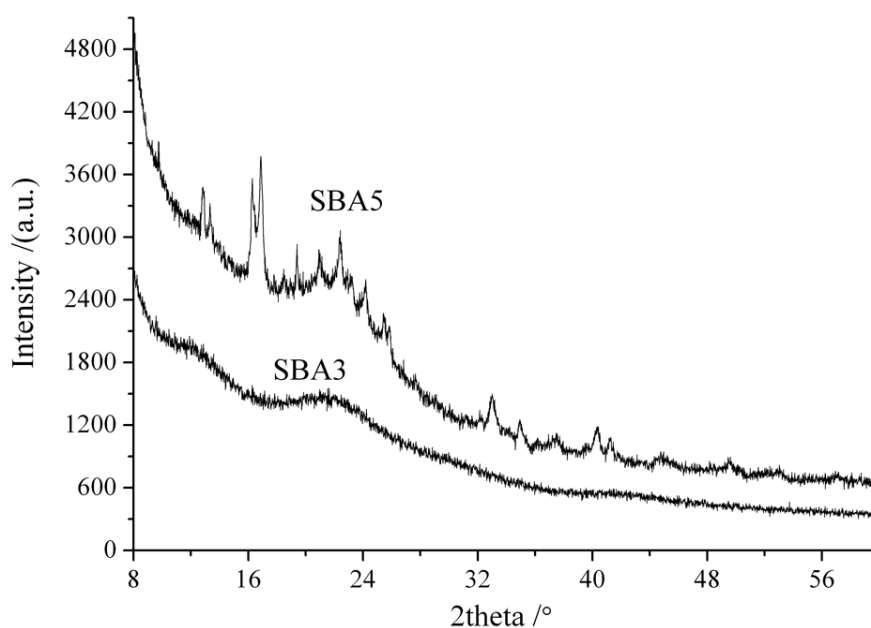


Рисунок 37. Дифрактограммы образцов 1-SBA3 и 1-SBA5

Мессбауэровские спектры образцов представлены на рис. 38. В обоих случаях мы наблюдаем высокоспиновое состояние катионов железа Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Спектральные параметры образца 1-SBA3 ($\delta=0.396$ мм/с, $\Delta E_Q=0.61$ мм/с) похожи на параметры аморфного оксалата железа(III). Спектр образца 1-SBA5 лучше всего описывается в рамках предположения наличия в образце обеих фаз, аморфной ($\delta=0.404$ мм/с, $\Delta E_Q=0.68$ мм/с) и кристаллической ($\delta=0.381$ мм/с, $\Delta E_Q=0.41$ мм/с). Мы полагаем, что аморфная фаза стабилизируется внутри пор, а часть раствора, оставшаяся на внешней поверхности матрицы, кристаллизуется в стабильный тетрагидрат оксалата железа(III). Исходя из расчета, количество

прекурсора, взятое для эксперимента (180 и 300 мг соли для 1-SBA3 и 1-SBA5, соответственно), было недостаточным для полного заполнения пор в имеющемся количестве матрицы тетрагидратом оксалата железа(III) (464 мг потенциально, рассчитано на основе данных работы [15] и параметров матрицы), то, по-видимому, доступ в поры был заблокирован водным раствором, вошедшим в поры на первых циклах пропитки, и не удаляющимся из образца при его хранении на воздухе при комнатной температуре. Поэтому некоторое количество соли не проникло в поры и осталось в виде осадка на внешней поверхности частиц мезопористой матрицы.

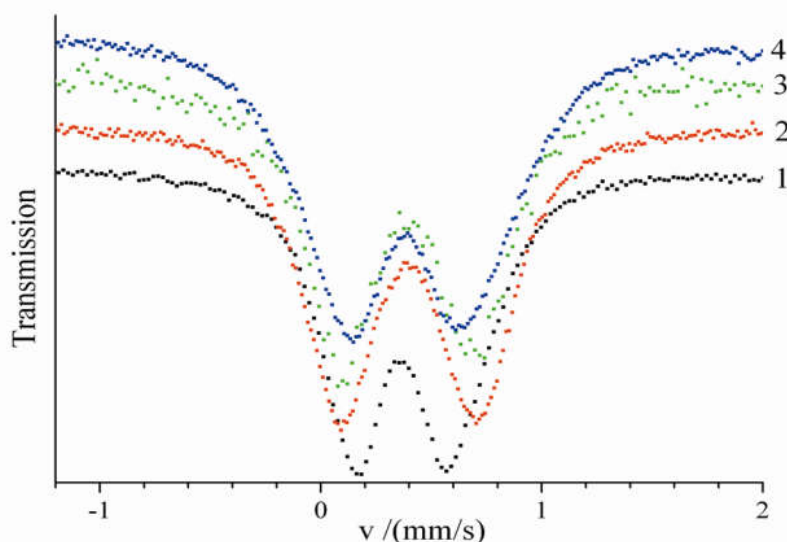


Рисунок 38. Мессбауэровские спектры (^{57}Fe) образцов (1) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (2) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (3) 1-SBA3 и (4) 1-SBA5

Резюмируя данную главу, еще раз укажем полученные результаты:

- На основании исследования гидратных форм оксалата железа(III) состава $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $9 \geq n \geq 2$, обнаружена и впервые описана аморфная форма оксалата железа(III). При дегидратации до состава с $n < 6$, фаза кристаллизуется в относительно стабильный тетрагидрат, который за длительное время самопроизвольно превращается в дигидрат без значительного изменения физико-химических свойств вещества. Предполагаемый механизм дегидратации – удаление межслоевой воды с сохранением структуры.

- Аморфная фаза имеет специфические мессбауэровский и ИК спектры, отличающиеся от спектров кристаллической фазы. Её растворимость в воде приблизительно в 10 раз выше, чем у кристаллической формы. Экспериментально зафиксированная (но не предельная) концентрация Fe^{3+} в растворе аморфного оксалата железа(III) составила 78,7 г/л. Для достижения такого значения требуется растворить около 315 г кристаллического тетрагидрата оксалата железа(III)

в 1 л воды, однако, практически невозможно достигнуть концентрации раствора более 30-45 г/л, используя кристаллическую фазу.

– Параметры мессбауэровских спектров аморфного оксалата железа(III), мезопористого кремнезема, пропитанного раствором оксалата железа(III), и замороженного раствора оксалата железа(III) не отличаются друг от друга в пределах погрешности измерения.

– По-видимому, аморфная фаза может осаждаться в порах мезопористого кремнезема и находиться там вместе с раствором при комнатной температуре довольно продолжительное время, препятствуя эффективному заполнению мезопор матрицы солью.

Глава 4. Термическое разложение оксалата железа(III) в различных условиях

В данной главе представлены экспериментальные данные по исследованию термолитиза оксалата железа в различных условиях методом синхронного термического анализа [126]. Синхронный термический анализ образцов проводили в окислительной ($\text{Ar} + 20\%\text{O}_2$) и инертной (Ar) атмосферах. Фазовый анализ продуктов термолитиза выполнен методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

4.1. Исследование термолитиза чистого тетрагидрата оксалата железа(III)

Процесс термолитиза исходного ферриоксалата железа и в окислительной, и в инертной средах начинается с реакции дегидратации при температуре выше 100°C . Выше 150°C происходит разложение соли сопровождающееся выделением CO_2 . В инертной среде термолитиз проходит в две стадии: образование промежуточного оксалата железа(II) с выделением CO_2 по реакции (5) и окончательного термолитиза FeC_2O_4 при температурах выше 310°C , реакция (6).

Кривые синхронного термического анализа представлены на рис. 39. Твердые продукты термолитиза представлены смесью фаз магнетита (Fe_3O_4), маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и металлического железа ($\alpha\text{-Fe}$), что показано на дифрактограмме продукта термолитиза (рис. 40.a). Образование этих фаз указывает на диспропорционирование вюститита, реакция (10). Магнетит, образующийся при данном процессе, вероятно, оказывается нестехиометрическим, и при нагреве из него частично формируется фаза маггемита.

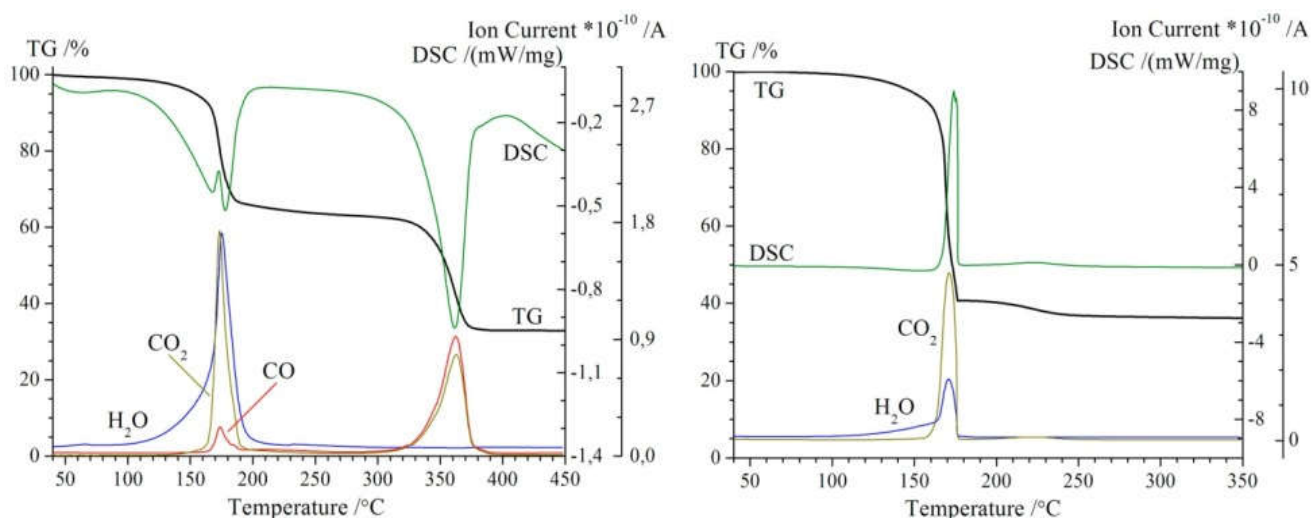


Рисунок 39. Данные синхронного термического анализа оксалата железа(III) тетрагидрата $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в инертной (слева) и окислительной (справа) атмосферах. Скорость нагрева составляет 5 и $3^\circ\text{C}/\text{мин}$, соответственно

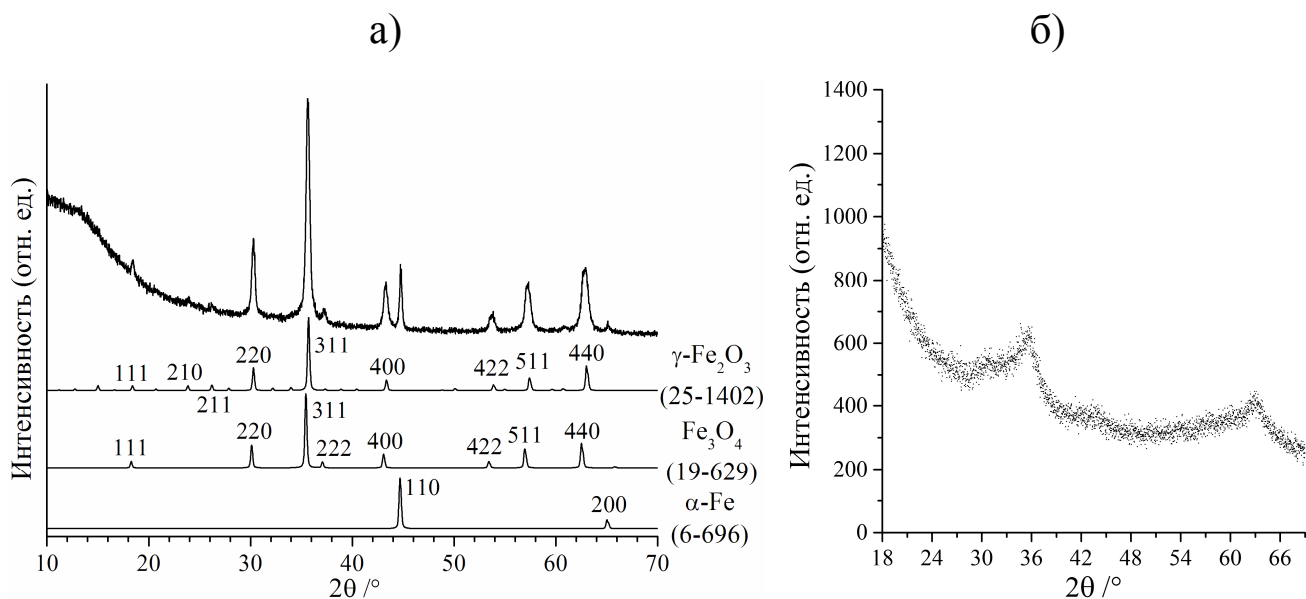


Рисунок 40. Дифрактограммы продуктов разложения тетрагидрата оксалата железа(III) в (а) инертной и (б) окислительной средах.

В окислительной среде процесс кажется одностадийным, однако известно, что даже в этом случае изначально формируется фаза безводного оксалата железа(II) [51]. Поэтому здесь параллельно протекают процессы (5) и (19):



Образующийся при окислительном термолизе оксалатов железа плохо кристаллизованный (или аморфный) Fe_2O_3 формирует фазу ферригидрита (рис. 40.б). Характерные широкие рефлексы с центрами $2\theta = 35^\circ$ и $2\theta = 63^\circ$ указывают на так называемый двухполосный ферригидрит $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [108]. Стоит, тем не менее, отметить, что конечным продуктом термолиза оксалатов железа в окислительной среде является гематит, который получается при дальнейшем прогреве ферригидрита.

4.2. Исследование термолиза образцов серии 1

Обнаружено, что матрица оказывает существенное влияние на процессы, протекающие при термолизе оксалата железа(III), помещенного в мезопоры структурированного кремнезема SBA-15 (рис. 41, 42).

Выделение CO_2 , связанное с распадом ферриоксалата железа до феррооксалата железа по реакции (5), при термолизе образцов 1-SBA3 и 1-SBA5 начинается уже при 80°C (вместо 150°C для свободного прекурсора). Кроме того, пики газовыделения на втором этапе термолиза (6, 10) в инертной атмосфере смещаются на $30\text{--}40^\circ\text{C}$ в сторону меньших температур.

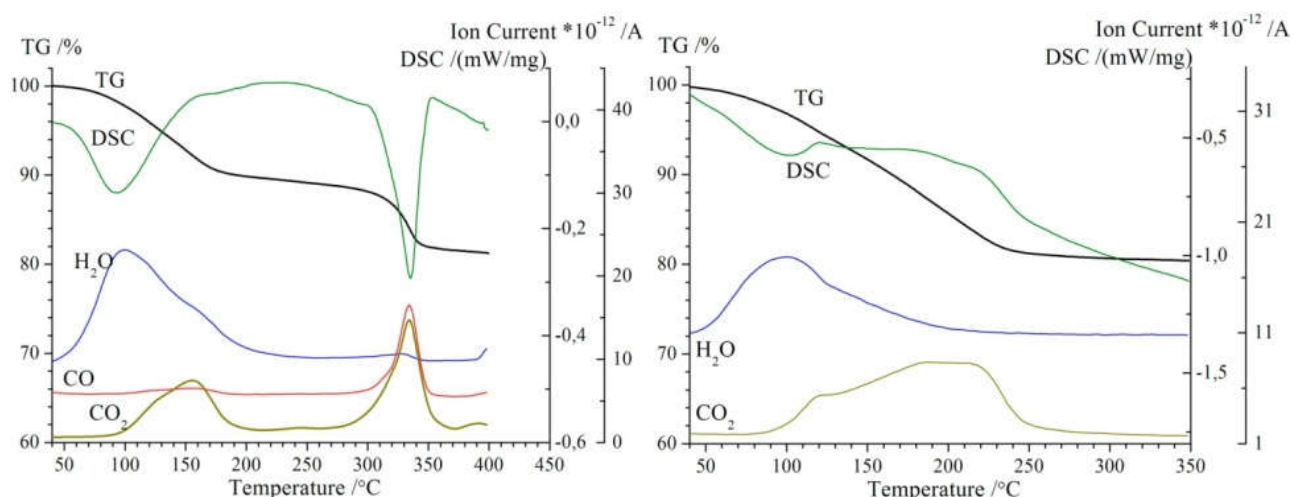


Рисунок 41. Данные синхронного термического анализа образца 1-SBA3 в инертной (слева) и окислительной (справа) атмосферах. Скорость нагрева составляет 5 и 3 °C/мин, соответственно

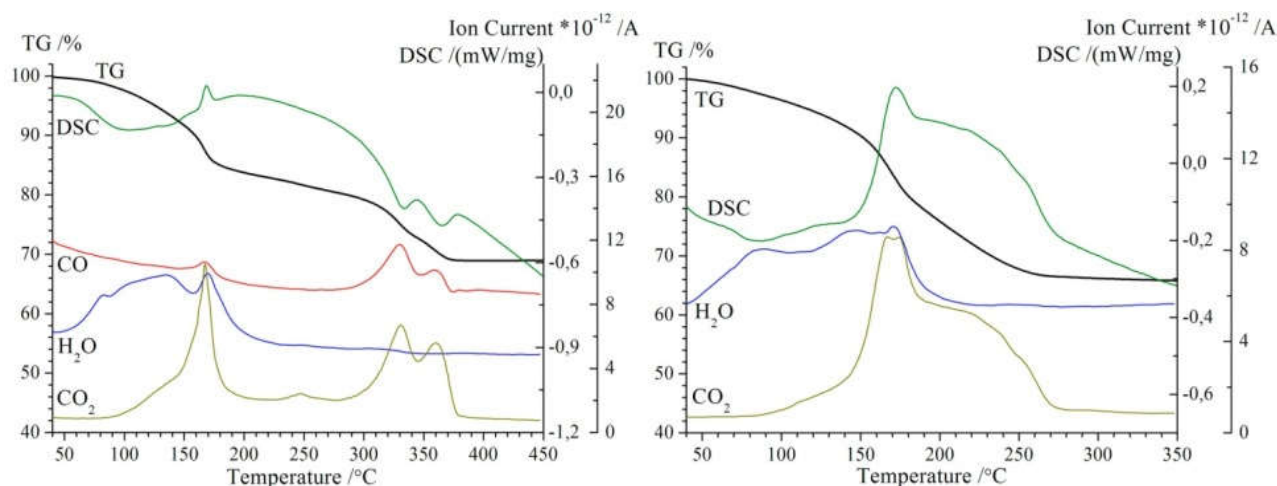


Рисунок 42. Данные синхронного термического анализа образца 1-SBA5 в инертной (слева) и окислительной (справа) атмосферах. Скорость нагрева составляет 5 и 3 °C/мин, соответственно

Результаты исследований термолитиза в мезопорах в условиях инертной атмосферы не вполне однозначны. С одной стороны, отсутствие фазы α -Fe в продуктах термолитиза (рис. 43.а, и рис. 43.в, таблица 11) и локальное повышение давления CO_2 внутри матрицы позволяют сделать предположение о протекании реакции обратной к (16), обозначим её как (20):



Она может идти вместо или совместно с ожидаемым диспропорционированием вюститита (10). С другой стороны, высокодисперсная фаза активного металлического железа могла успеть вступить в реакцию с атмосферным кислородом до или во время проведения фазового анализа.

В окислительной среде (рис. 43.б и рис. 43.г, таблица 11), вследствие диффузионных затруднений процессов удаления CO_2 , выделяющегося при термолитизе ферриоксалата железа (5),

и поступления кислорода, окисляющего образующийся феррооксалат железа (19), становится возможным протекание реакций (6, 10, 20) или даже реакций, характерных для атмосферы конверсионных газов [83]. Поскольку со временем в матрицу успевает поступить достаточное количество кислорода, конечный продукт остается, вероятно, тем же, что при окислительном термоллизе свободного оксалата железа(III). Однако, при этом температурный диапазон для данного этапа растягивается до тех пор, пока необходимое количество кислорода не будет подведено к реакционной зоне. В ходе исследований было зарегистрировано смещение температуры окончания термолиза на 100 °С по сравнению с разложением исходного прекурсора.

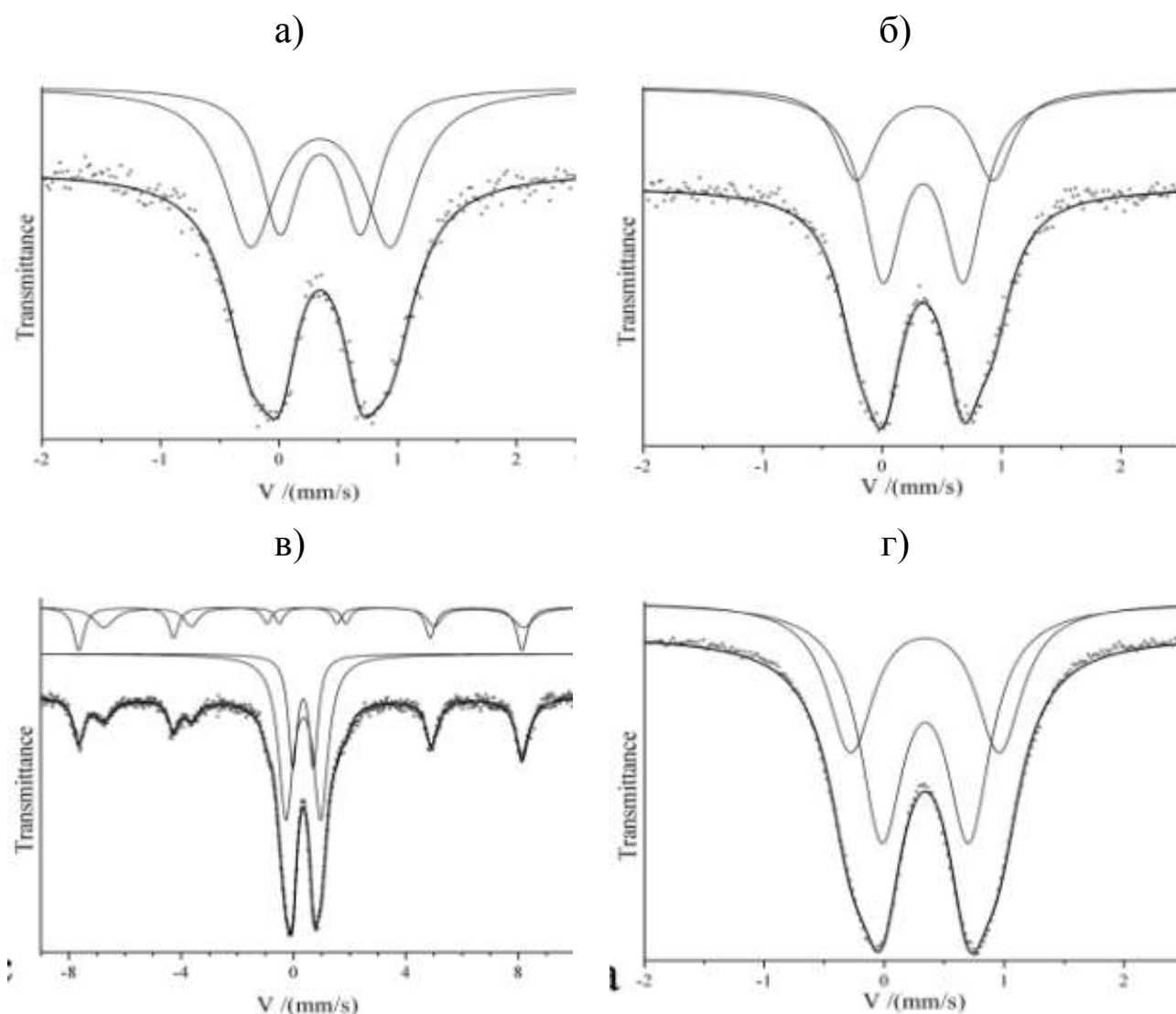


Рисунок 43. Мессбауэровские спектры образцов 1-SBA3 (а, б) и 1-SBA5 (в, г) после термолиза в инертной (а, в) и окислительной (б, г) атмосферах. Съемка проведена при комнатной температуре

Таблица 11. Параметры мессбауэровских спектров образцов серии 1 после термолиза

Обозначение спектра (рис. 43)	Условия термолиза	δ (мм/с)	$\Delta E_Q/\varepsilon_Q$ (мм/с)	H (Т)	A_R (%)
а	T=400°C	0.346	0.68	—	39.7
	Ar	0.347	1.18	—	60.3
б	T=350°C	0.343	0.67	—	67.1
	Ar + 20%O ₂	0.356	1.14	—	32.9
в	T=450°C	0.344	0.74	—	19.2
		0.352	1.24	—	45.9
	Ar	0.273	-0.03	49.1	17.9
		0.702	0.02	46.5	17.0
г	T=350°C	0.342	0.73	—	59.1
	Ar + 20%O ₂	0.340	1.24	—	40.9

Данные синхронного термического анализа представлены в таблице 11. Следует отметить, что форма кривых, снятых при синхронном термическом анализе образца 1-SBA5, может быть описана суперпозицией соответствующих кривых, наблюдающихся при термолизе прекурсора и образца 1-SBA3. Поскольку были взяты малые количества соли, недостаточные для полного заполнения пор, было выдвинуто предположение о том, что аморфный оксалат железа(III) вместе с раствором соли от предыдущих пропиток занимают весь объем пор матрицы, не давая новой порции раствора проникать внутрь. Поэтому часть оксалата железа(III) остается на внешней поверхности матрицы SBA-15 в виде крупных кристаллитов тетрагидрата, формирование которых подтверждено данными рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии.

Подведем итоги текущей главы.

– Синхронный термический анализ, рентгенофазовый анализ и мессбауэровская спектроскопия показали, что термолиз оксалата железа(III) вне пор и в их объеме протекает несколько иначе (таблица 12). Потеря массы исходной солью хорошо укладывается в теоретически рассчитанные значения 67.9 % и 64.3 % для реакций (5, 6) и (5, 19) в ходе которых образуется вюстит (инертная среда) и гематит (окислительная среда), соответственно. Относительно соли, помещенной в мезопористый кремнезем, было установлено следующее:

– Захваченный пораами раствор частично осаждается в виде аморфного оксалата железа(III). При разложении (как в инертной, так и в окислительной атмосфере) в порах формируются фазы ферригидрита и аморфного оксида железа. Причем, в первом случае преимущественно образуется аморфный оксид железа, а во втором – ферригидрит.

– Наблюдается снижение температуры начала реакции термоллиза (как в окислительной, так и в инертной атмосфере), что можно объяснить более реакционно-способным аморфным состоянием оксалата железа(III), помещенного в поры.

– В окислительной среде замедляется скорость протекания термоллиза и повышается температура окончания процесса, что связано, по-видимому, с затруднениями газообмена между поровым пространством и внешней газовой средой;

– Увеличение количества пропиток с 3 до 5 приводит к формированию кристаллического тетрагидрата оксалата железа(III) на поверхности матрицы, который разлагается также как свободная соль, формируя более крупные частицы оксидов железа (по крайней мере, в инертных условиях).

Таблица 12. Данные синхронного термического анализа прекурсора $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и образцов серии 1: 1-SBA3 и 1-SBA5

Образец	Атмосфера	Выделение H_2O	Выделение CO_2	Выделение CO	Потеря массы
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ar	100-210 °C	150-200; 310-400 °C	310-400 °C	67,1 %
	Ar + 20% O_2	110-180 °C	150-180 °C	-	63,8 %
1-SBA3	Ar	до 220 °C	80-200; 270-400 °C	270-400 °C	19 %
	Ar + 20% O_2	до 220 °C	80-280 °C	-	20 %
1-SBA5	Ar	до 230 °C	80-210; 280-380 °C	280-380 °C	31 %
	Ar + 20% O_2	до 220 °C	80-280 °C	-	34 %

Глава 5. Исследование нанокompозитов на основе высокодисперсных оксидов железа, сформированных в порах мезопористого кремнезема SBA-15

В данной главе обсуждаются результаты исследования образцов серий 2 [127] и 3, приготовленных с использованием разных методик импрегнирования матрицы раствором прекурсора и содержащих разное количество оксидов железа в мезопорах. Исследовано изменение фазового состава образцов в зависимости от метода приготовления прекурсора, условий термолиза и последующего спекания.

5.1. Исследование образцов серии 2

Образцы серии 2 представляют собой нанокompозиты на основе высокодисперсных оксидов железа и мезопористой матрицы SBA-15. Они были получены многократным повторением процедур импрегнирования матрицы SBA-15 водным раствором оксалата железа(III) с концентрацией 45 г/л, сушки и низкотемпературного термолиза с последующим спеканием в окислительной или восстановительной атмосферах. Условия получения образцов серии 2, фазовый состав и другие характеристики образцов представлены в Таблице 13.

Таблица 13. Сводная таблица данных для образцов серии 2

Образцы	2-SBA	2-SBA1	2-SBA2
Прекурсор	оксалат железа(III)	2-SBA	2-SBA
Атмосфера термолиза/спекания	воздух	воздух	Ar + 5%H ₂
Температура обработки	200 °C	350 °C	350 °C
Время обработки	3 ч	3 ч	4 ч
Фазовый состав	аморфный оксид железа, ферригидрит	аморфный оксид железа, ферригидрит	магнетит и/или маггемит
Оценка размера частиц, нм	МУРР: 4.6 и 15.2; ПЭМ: 5	МУРР: 5.4 и 21.2; ПЭМ: 5	ОКР: 8-9; ПЭМ: 5 и 10-20

Анализ этих данных показывает, что базовый образец 2-SBA, полученный четырехкратной последовательной процедурой пропитки матрицы раствором оксалата железа с концентрацией 45 г/л и низкотемпературного термолиза при 200 °C, можно рассматривать как рентгеноаморфный образец. На рис. 44 представлены результаты рентгеновской порошковой дифракции образцов серии 2.

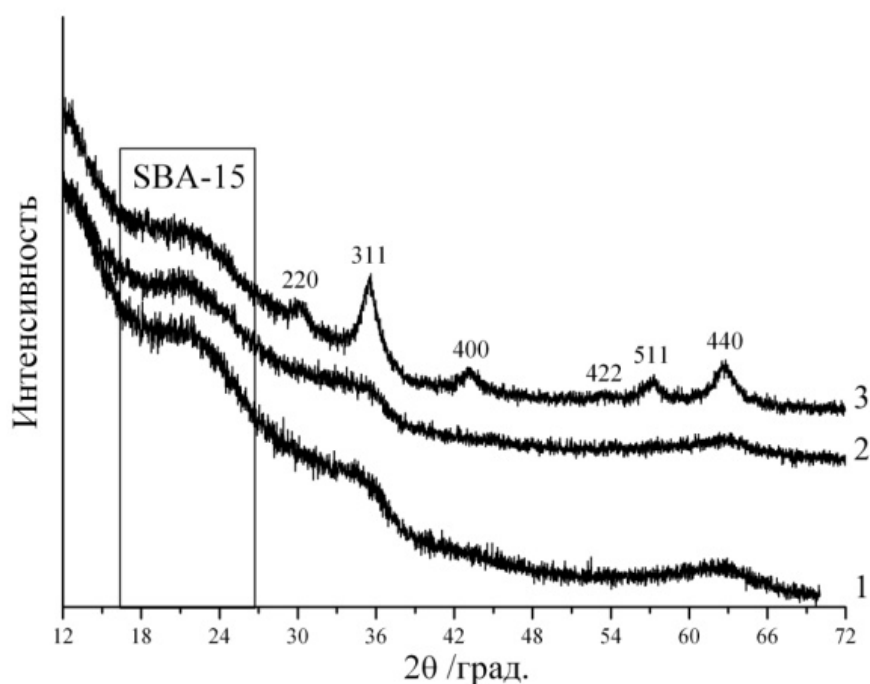


Рисунок 44. Дифрактограммы исследуемых образцов: (1) 2-SBA, (2) 2-SBA1 и (3) 2-SBA2. Указаны рефлексы, относящиеся к фазе со структурой шпинели

На рентгенограмме образца 2-SBA (рис. 44, кривая 1) имеется пара широких рефлексов с положениями центров $2\theta=35^\circ$ и $2\theta=63^\circ$ и широкий максимум с центром $2\theta\approx 22^\circ$, присутствующий на всех дифрактограммах и принадлежащий матрице. Как уже было сказано в предыдущей главе, такая дифракционная картина наблюдается для нанодисперсного частично гидратированного оксида железа – ферригидрита [108]. В зависимости от размера частиц на дифрактограммах могут присутствовать 2 уширенных или 6 более узких рефлексов. В нашем случае наблюдаются два уширенных рефлекса, что указывает на очень малый (единицы нанометров) размер частиц оксидной фазы.

По данным метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), общее распределение частиц по размерам имеет бимодальный характер с двумя максимумами при 4.6 и 15.2 нм (рис. 45.а). Результаты исследования морфологии образца 2-SBA методом электронной микроскопии высокого разрешения представлены на рис. 46. Как видно из электронно-микроскопических снимков, оксидная фаза (темные области) практически полностью находится в порах матрицы SBA-15, которые расположены параллельно друг другу (рис. 46.а), тем не менее не все пористое пространство оказывается заполненным. При более близком рассмотрении (рис. 46.б) оказывается, что оксидная фаза располагается в порах в виде сцепленных наночастиц околосферической формы, а не в виде однородных нитей.

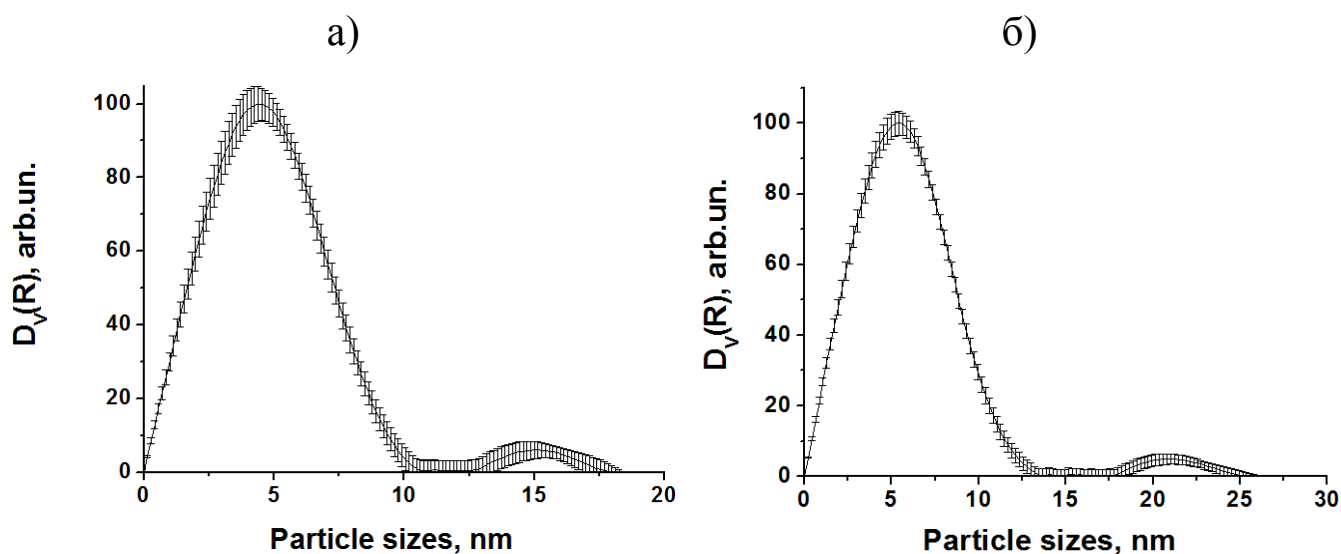


Рисунок 45. Объемное распределение частиц оксида железа в образцах (а) 2-SBA и (б) 2-SBA2 по размерам

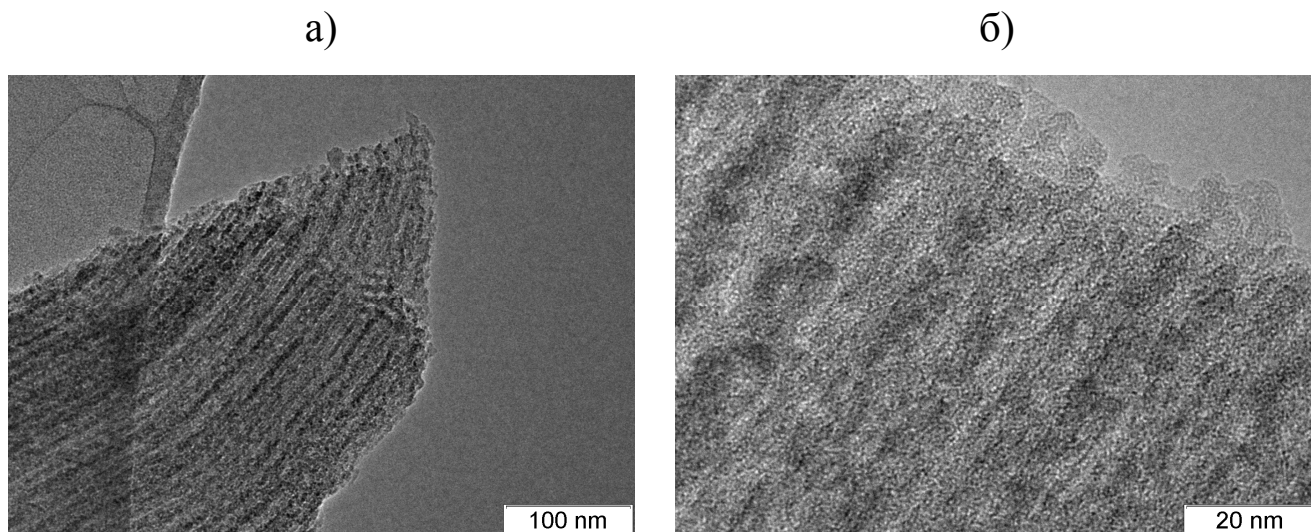


Рисунок 46. Изображения образца 2-SBA, полученные методом ПЭМ высокого разрешения

После прогрева образца 2-SBA в окислительной атмосфере (этот образец обозначен как 2-SBA1) существенных изменений структуры и морфологии не происходит. На рентгенограмме образца 2-SBA1, как и для образца 2-SBA (рис. 44, кривая 2), имеется пара широких рефлексов с положениями центров $2\theta=35^\circ$ и $2\theta=63^\circ$, что указывает на наличие ферригидрита. По данным МУРР, распределение частиц по размерам имеет бимодальный вид с характерными размерами 5.4 и 21.2 нм (рис. 45.б). На электронно-микроскопических снимках отчетливо видно заполнение пор оксидной фазой (рис. 47). Распределение оксида железа в порах не слишком равномерное (рис. 47.а), однако заметно, что границы между отдельными частицами размываются, формируя нитеподобную морфологию. Частицы вытянутой формы локализованы в порах матрицы и обладают поперечными размерами около 5 нм.

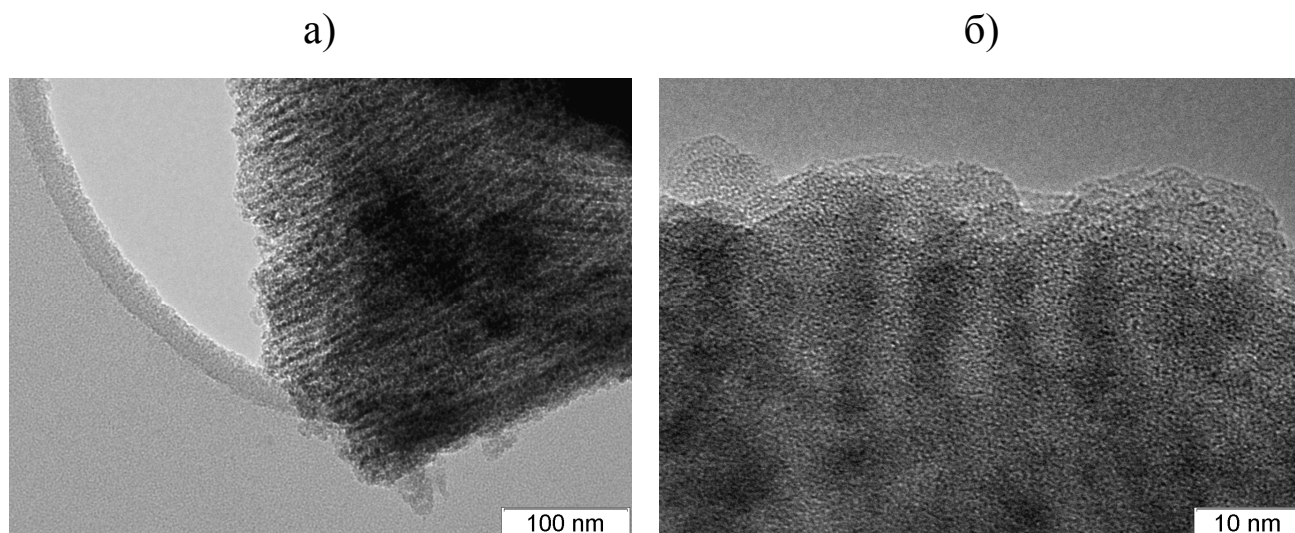


Рисунок 47. Изображения образца 2-SBA1, полученное методом ПЭМ высокого разрешения

После прогрева образца 2-SBA в восстановительной атмосфере (этот образец обозначен как 2-SBA2) наблюдается изменение структуры и морфологии. На порошковых дифрактограммах (рис. 44, кривая 3) появляется набор рефлексов, относящихся к оксидам железа со структурой шпинели (Fe_3O_4 и/или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ширина рефлексов соответствует размеру ОКР 8–9 нм. По данным электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 48), нагрев в восстановительной атмосфере приводит к частичному разрушению пористой структуры матрицы (рис. 48.а), что является следствием спекания и кристаллизации наночастиц оксида железа, находящихся в порах. При этом некоторая доля частиц оказывается выброшенной на поверхность матрицы. Вышедшие на поверхность частицы хорошо видны при высоком увеличении, их приблизительный размер составляет 10–20 нм (рис. 48.б). Тем не менее, значительная доля матриц все еще сохраняет свою структуру (рис. 48.в), а выход оксидных частиц на поверхность происходит лишь вблизи границ частиц кремнезема (рис. 48.б, рис. 48.г).

Для определения локального структурно-химического состояния ионов железа в нанокompозитах были проведены исследования образцов методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры образцов 2-SBA и 2-SBA1, снятые при комнатной температуре, показаны на рис. 49. Параметры, полученные обработкой спектров, представлены в таблице 14. Аппроксимация каждого из спектров, как и для образцов серии 1, ввиду небольшого отличия формы линий от лоренцевой при отсутствии заметной их асимметрии, была проведена через построение двух дублетов с близкими изомерными сдвигами, но различающихся по величине квадрупольного расщепления (таблица 14). Спектры характерны для высокоспиновых катионов Fe^{3+} в суперпарамагнитных оксидных системах, причем наличие

дублета с относительно большим квадрупольным расщеплением (более 1 мм/с), как уже обсуждалось выше, может быть вызвано присутствием аморфного оксида железа, а второй дублет с высокой вероятностью характеризует фазу ферригидрита.

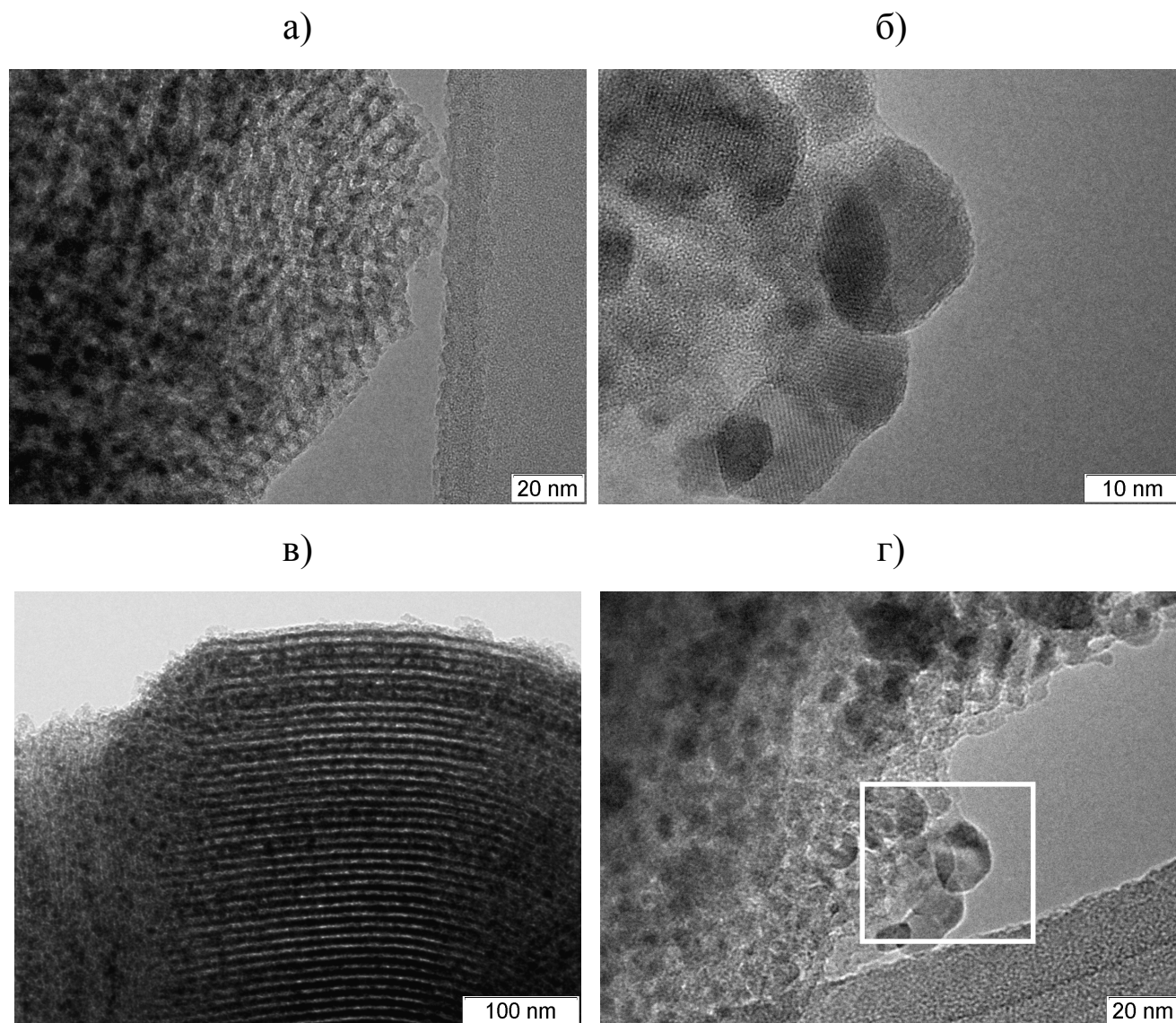


Рисунок 48. Изображение образца 2-SBA2, полученное методом ПЭМ высокого разрешения

Уменьшение площади компоненты с большим параметром квадрупольного расщепления в общей площади спектра при переходе от образца 2-SBA (рис. 49.а) к образцу 2-SBA1 (рис. 49.б) свидетельствует в пользу частичной перестройки аморфного оксида железа в фазу ферригидрита при укрупнении частиц. Исходя из этого, можно прийти к заключению, что частицы заключают в своей внутренней части ядро из ферригидрита, окруженное оболочкой из аморфного оксида железа.

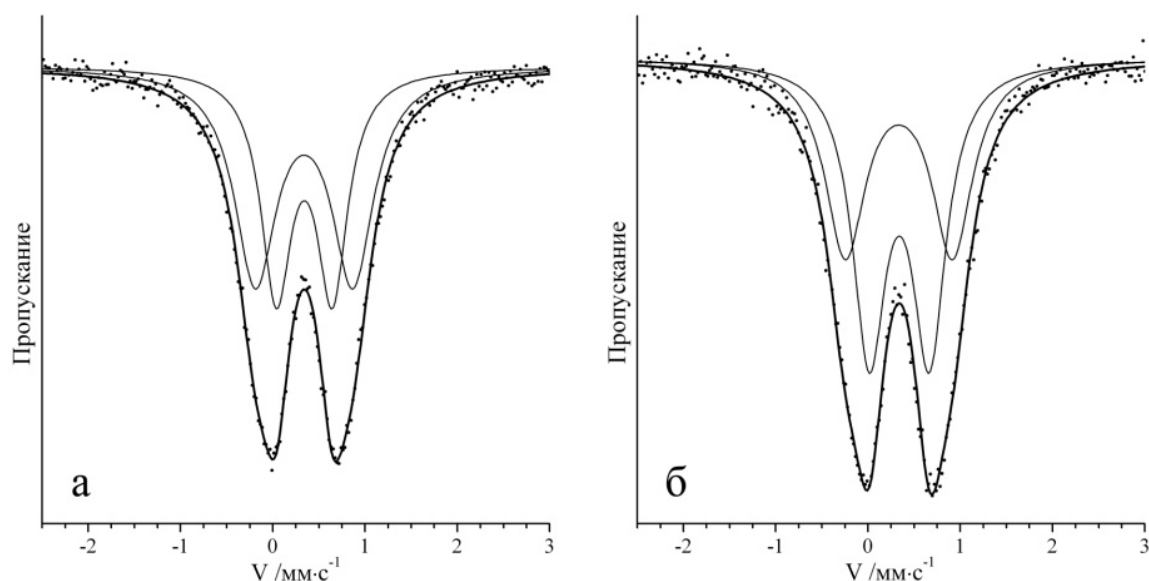


Рисунок. 49. Мессбауэровские спектры образцов 2-SBA (а) и 2-SBA1 (б), снятые при комнатной температуре

Таблица 14. Параметры обработки мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре (рис. 49-50). Погрешности определения даны в скобках

Образцы	Γ , мм/с ($\pm 0,01$)	δ , мм/с ($\pm 0,005$)	ΔE_Q , мм/с ($\pm 0,01$)	R_A , % ($\pm 0,1$)
2-SBA	0.40	0.341	0.61	43.6
	0.55	0.339	1.06	56.4
2-SBA1	0.44	0.339	0.65	55.0
	0.53	0.334	1.16	45.0
2-SBA2	0.88	0.372	0.85	100.0

На рис. 50 приведены мессбауэровские спектры образца 2-SBA2, снятые при комнатной температуре и 83 К. При комнатной температуре спектр образца состоит из уширенного дублета формы несколько отличающейся от лоренцевской, очевидно, свидетельствующий о проявлении суперпарамагнитной релаксации в данном спектре. Подтверждением данному заключению служит спектр, полученный при температуре жидкого азота. Здесь наблюдается слабое проявление магнитной сверхтонкой структуры на фоне все еще довольно интенсивного суперпарамагнитного дублета. Изменение формы спектра говорит о приближении к температуре блокировки однодоменных частиц оксида железа (магнетита, маггемита или их смеси), причем доля относительно крупных (более 5–10 нм) частиц в образце довольно мала. Образцы 2-SBA и 2-SBA1 при 83 К не обнаруживали в своих мессбауэровских спектрах

проявлений магнитной сверхтонкой структуры, что говорит об отсутствии заметного количества крупнокристаллических фаз.

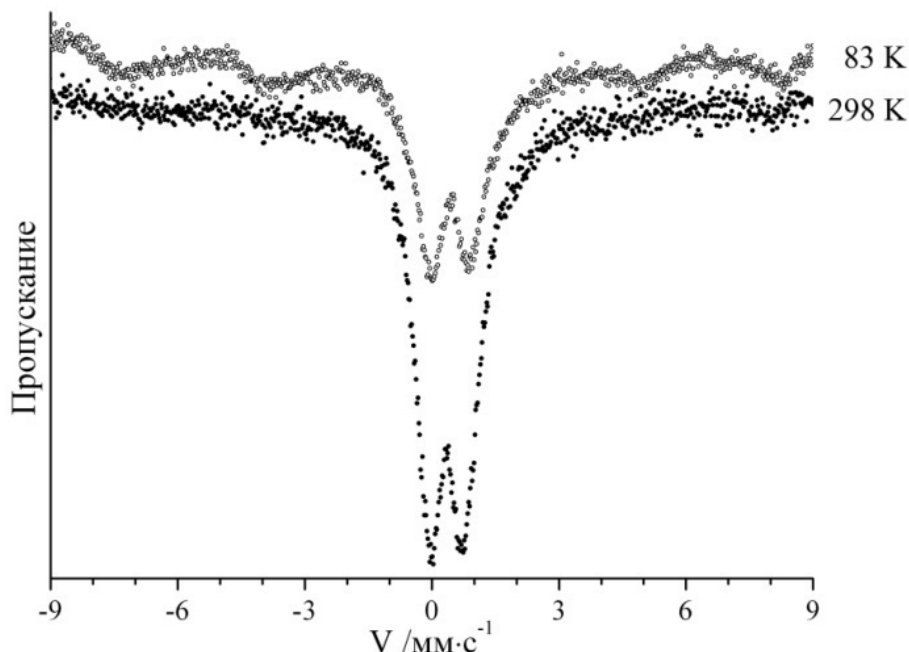


Рисунок 50. Мессбауэровские спектры образца 2-SBA2, снятые при разных температурах (приведены рядом с соответствующими кривыми)

Результаты исследований образцов методом адсорбции азота представлены в таблице 15. Сравнительный анализ показывает, что при введении в поры кремнеземной матрицы оксида железа, а затем и при отжиге базового образца (2-SBA) наблюдается уменьшение удельной поверхности материала, что объясняется заполнением пор и укрупнением сформированных в них частиц оксида. Довольно слабое изменение удельной поверхности образца 2-SBA2, позволяет утверждать, что значительного разрушения матрицы и выхода частиц на поверхность не происходит, поскольку увеличение диаметра частиц в 2–4 раза на данном масштабе должно приводить к значительному падению удельной поверхности. Данный вывод вполне согласуется с вышеприведенным результатом мессбауэровской спектроскопии образца.

Таблица 15. Данные исследования текстурных характеристик методом адсорбции азота и анализа распределения железа в исходной матрице и образцах

Образцы	SBA-15	2-SBA	2-SBA1	2-SBA2
Удельная площадь поверхности, м ² /г	533	304	297	269
Удельный объем пор, см ³ /г	0.66	0.14	0.14	0.13
Диаметр пор (4V/A), нм	7.4	1.8	1.8	1.9
Параметр ячейки, нм	10.4			
Отношение Fe/Si, масс. доли	—	—	0.57-0.64	0.62-0.73

По данным энергодисперсионного анализа, проведенного в камере сканирующего электронного микроскопа, образцы характеризуются равномерным распределением железа в объеме материала, при этом массовое отношение Fe/Si составляет в среднем 0.60 ± 0.04 и 0.68 ± 0.06 для образцов 2-SBA1 и 2-SBA2, соответственно.

5.2. Исследование образцов серии 3

Образцы серии 3 были получены импрегнированием матрицы SBA-15 высококонцентрированным (относительно тетрагидрата концентрация составляет около 321 г/л) водным раствором свежеполученного оксалата железа(III) с последующим низкотемпературным термолизом и спеканием в различных условиях. Обозначения и условия синтеза образцов приведены в таблице 16. Образцы исследовались методами синхронного термического анализа, мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, адсорбции азота и микроэлементного анализа. Исходя из расчетных данных по закладке прекурсора, а также результатов элементного микроанализа, содержание оксидных фаз в отдельных образцах серии 3 составляет более 50 масс. %. Все фазы синтезированных образцов были идентифицированы методами рентгенофазового анализа, результаты приведены на рис. 51.а, рис. 51.б и в таблице 16.

Таблица 16. Сводная таблица данных для образцов серии 3. Обозначение FH дано для фазы ферригидрита

Образцы	3-SBA11	3-SBA12	3-SBA21	3-SBA22	3-SBA23	3-SBA24
Предшественник	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, SBA-15	3-SBA11	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, 3-SBA12	3-SBA21	3-SBA22	3-SBA21
Процедура синтеза	пропитка, сушка 2 ч, 70 °C	термолиз (воздух) 200 °C, 3 ч	пропитка, сушка 2 ч, 70 °C	термолиз (воздух) 200 °C, 3 ч	нагрев (воздух) 500 °C, 3 ч	термолиз (форвакуум) 400 °C, 3 ч
Фазовый состав	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	FH, аморф. оксид железа	FH, аморф. оксид железа, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	FH, аморф. оксид железа	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FH	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}$
Размер ОКР, нм	-	-	-	-	27 (гематит)	17 (магнетит)

На рентгеновских дифрактограммах образцов, полученных пропиткой матрицы солью (3-SBA11), пропиткой и термолизом на воздухе при 200 °C (3-SBA12), повторной пропиткой после термолиза (3-SBA21) и после двух циклов импрегнирования-термолиза (3-SBA22), имеются лишь широкие пики («галы»), типичные для рентгеноаморфных фаз (рис. 51.а,

рис. 51.б). На дифрактограмме образца 3-SBA11 имеются два перекрывающихся диффузных пика от матрицы и аморфной фазы ферриоксалата железа (рентгенограмма аналогична образцу 1-SBA3). На дифрактограмме образца 3-SBA12 присутствуют три широких пика: диффузный пик при $2\theta \approx 22^\circ$ от матрицы SBA-15 и два пика (при $2\theta \approx 35^\circ$ и $2\theta \approx 63^\circ$), относящиеся к фазе ферригидрита. Рентгенограмма образца 3-SBA21 сглажена, вследствие наложения на аморфный пик от матрицы нескольких «галов» от двух рентгеноаморфных фаз, ферригидрита и аморфного оксалата железа(III), при сопоставимых массовых долях данных компонентов. Дифрактограмма образца 3-SBA22 отличается от таковой для образца 3-SBA12 более полным перекрытием с аморфным пиком от матрицы, вследствие увеличения массовой доли ферригидрита.

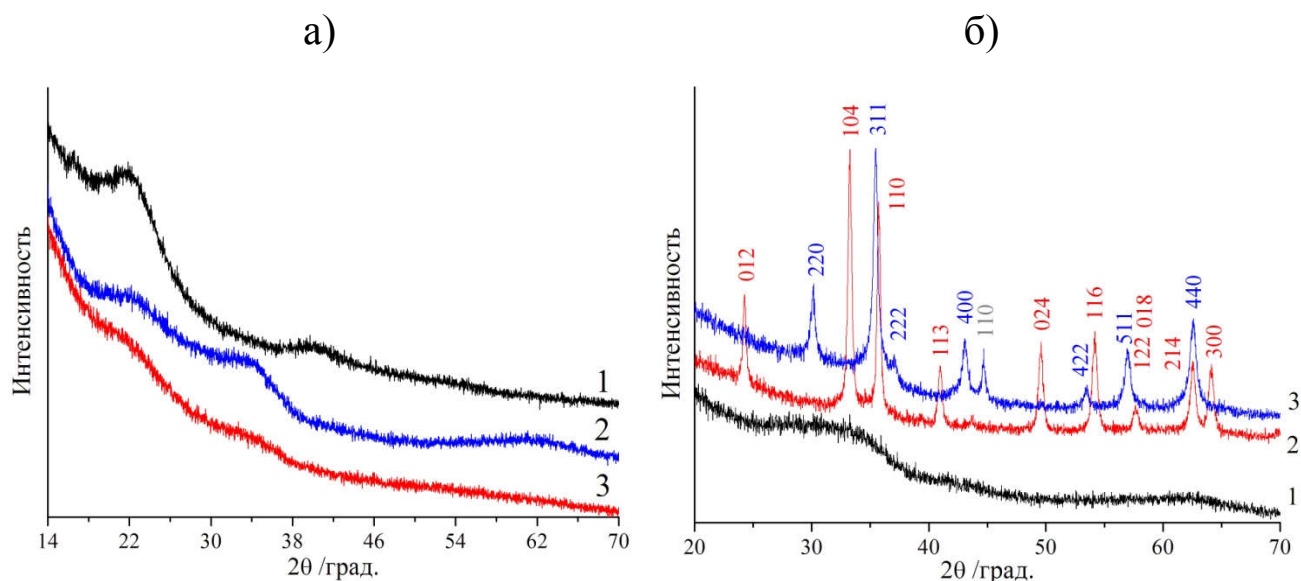


Рисунок 51. Дифрактограммы образцов серии 3: а) (1) 3-SBA11, (2) 3-SBA12, (3) 3-SBA21; б) (1) 3-SBA22, (2) 3-SBA23, (3) 3-SBA24. Красным цветом обозначены рефлексы гематита, синим – кубических шпинелей, серым – α -Fe

Нагрев рентгеноаморфного образца 3-SBA22 на воздухе при 500°C (образец 3-SBA23) или в вакууме при 400°C (образец 3-SBA24) приводит к заметным изменениям на рентгенограммах (рис. 51.б) образцов. На дифрактограмме образца 3-SBA23, полученного нагреванием на воздухе при 500°C в течение 3 часов, появляются брегговские рефлексы, соответствующие частицам гематита с размером ОКР 27 нм. На дифрактограмме образца, полученного прогревом в вакууме при 400°C , имеются рефлексы, относящиеся к шпинельным фазам (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с ОКР 17 нм, а также рефлекс, соответствующий наиболее интенсивному дифракционному максимуму от кристаллографических плоскостей (110) металлического железа.

Мессбауэровские спектры образца 3-SBA21 (повторная пропитка матрицы раствором прекурсора после первого цикла импрегнирования-термолиза), полученные после проведения термического анализа в инертной и окислительной атмосфере (не представлены в таблице 16) приведены на рис. 52. Несмотря на то, что в данном случае при термическом анализе в порах матрицы сосуществовали как прекурсор, оксалат железа(III), так и оксидная фаза, сформированная после первого этапа термолиза, какого-либо значительного изменения спектров по сравнению с таковыми для образца 1-SBA5 (для которого был проведен термический анализ в схожих условиях) выявить не удалось. Образец 3-SBA21, прогретый в инертной атмосфере (спектр 1), содержит в основном магнетит, что видно по характерным для него перекрывающимся секстетам, и следовые количества металлического железа. По всей видимости, он также содержит маггемит, поскольку доля тетраэдрически координированных катионов железа, исходя из соотношения площадей секстетов, превышает долю октаэдрически координированных, что противоречит структуре магнетита. Данный спектр, как и спектр образца, прогретого в окислительной атмосфере (спектр 2), имеют дублет, соотносящийся со смесью фаз ферригидрита и аморфного оксида железа.

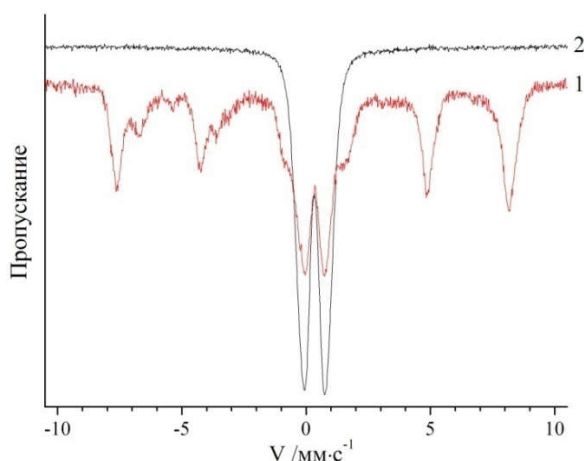


Рисунок. 52. Мессбауэровские спектры образца 3-SBA21, после проведения синхронного термического анализа в инертной (1) и окислительной (2) средах. Значения конечной температуры нагрева: в инертной среде 450 °С, в окислительной среде 350 °С

Мессбауэровский спектр образца 3-SBA22 (рис. 53) аналогичен представленным выше спектрам образцов серии 2 (2-SBA и 2-SBA1). Судя по спектру, в состав образца также входят наноразмерные ферригидрит и аморфный оксид железа.

Нагрев рентгеноаморфного образца 3-SBA22 на воздухе при 500 °С (образец 3-SBA23) приводит к появлению в мессбауэровском спектре хорошо разрешенного магнитного секстета (рис. 54). По характерной величине сверхтонкого поля (16.54 Тл) можно без сомнения идентифицировать данную фазу как крупнокристаллический гематит, который гарантированно

расположен вне пор матрицы. Дублетом, вероятно представлен спектр суперпарамагнитных наноразмерных частиц гематита, инкапсулированных в матрицу, что помешало их спеканию. Исходя из соотношения площадей спектров, можно сказать, что около 1/3 всего гематита является нанокристаллическим. Маловероятно, что дублет представлен фазой ферригидрита, поскольку при такой высокой температуре должны интенсивно происходить процессы десорбции воды с поверхности оксидных частиц и спекания. Также в спектре образца отсутствует дублет связанный с аморфным оксидом железа, что указывает на состоявшуюся кристаллизацию вещества, а имеющийся обладает заметно большим значением параметра квадрупольного расщепления чем в ранее наблюдавшихся спектрах ферригидрита.

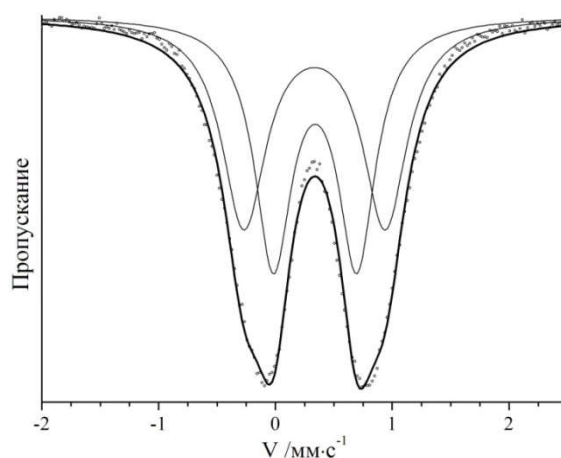


Рисунок 53. Мессбауэровский спектр образца 3-SBA22

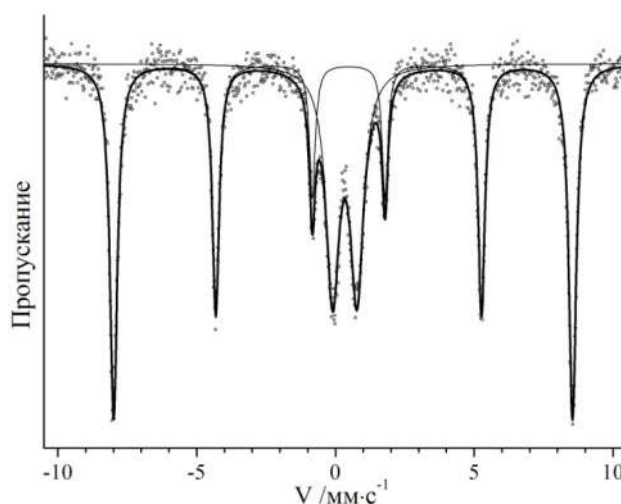


Рисунок 54. Мессбауэровский спектр образца 3-SBA23

Термолиз образца 3-SBA21 в вакууме при 400 °С (образец 3-SBA24) дает спектр (рис. 55), в котором присутствуют два секстета, соответствующих нестехиометрическому магнетиту, а также суперпарамагнитный дублет – спектр от более мелких частиц магнетита. Дублет приписан наночастицам магнетита, поскольку его параметры заметно отличаются от параметров, наблюдавшихся для фазы ферригидрита.

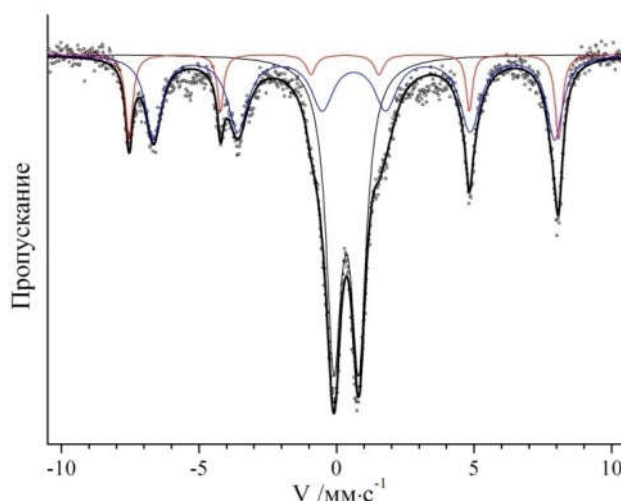


Рисунок 55. Мессбауэровский спектр образца 3-SBA24

Результаты исследований, проведенных с помощью мессбауэровской спектроскопии (рис. 52-55, таблица 17) хорошо согласуются с данными рентгеноструктурных исследований (рис. 51): во всех случаях результаты обработки спектров указывают на существование фаз, которые регистрируются на рентгеновских дифрактограммах. Довольно большие значения размера ОКР образцов 3-SBA23 и 3-SBA24 с высокой вероятностью свидетельствуют о выходе железосодержащих фаз на поверхность кремнеземной матрицы. К сожалению, нам не удалось провести электронно-микроскопические исследования образцов серии 3, чтобы доказать это напрямую. Тем не менее, по своим параметрам образцы серии 3 близки к образцам серии 2, для которых связь между выходом кристаллических фаз на поверхность матрицы и появлением в мессбауэровских спектрах магниторазрешенных компонент (а также появлением брэгговских рефлексов на дифрактограммах) была наглядно показана.

Таблица 17. Параметры мессбауэровских спектров, приведенных на рис. 53-55. Для секстетов в качестве параметра Γ приведены максимальные значения ширины линий.

Образцы	Γ , мм/с ($\pm 0,01$)	δ , мм/с ($\pm 0,005$)	ΔE_Q , мм/с ($\pm 0,01$)	H , мм/с ($\pm 0,01$)	R_A , % ($\pm 0,1$)
3-SBA22	0,38	0,339	0,72	—	49,5
	0,46	0,335	1,21	—	50,5
3-SBA23	0,57	0,337	0,87	—	36,3
	0,32	0,376	—	16,54	63,7
3-SBA24	0,66	0,353	0,91	—	45,2
	0,43	0,285	—	15,62	12,4
	0,99	0,637	—	14,59	42,4

Сравнительный анализ эффективности методик введения оксидов железа в поры мезопористой матрицы SBA-15 представлен в таблице 18.

Таблица 18. Сравнение условий получения образцов и оценка количества железа

	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Исходная концентрация фазы $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в растворе прекурсора, г/л	30	45	321
Количество пропиток	3 и 5	4	1 и 2
Количество стадий промежуточного термолиза	-	4	1 и 2
Оценка достигнутого весового содержания железа в нанокompозитах, масс. %	$\approx 7\%$ (1-SBA3) и $\approx 11\%$ (1-SBA5) (после термолиза в окислительной среде)	$\approx 16-20\%^*$	$\approx 29\%$ (3-SBA12) $\approx 39\%$ (3-SBA22)

* незначительная часть оксидной фазы не входит в поры и находится на поверхности частиц матрицы.

Таким образом, результаты исследования композитов серии 3, полученных импрегнированием матрицы SBA-15 высококонцентрированным водным раствором свежеполученного оксалата железа(III) с последующим низкотемпературным термолизом и спеканием в различных условиях, показывают возможность получения материалов с более высоким содержанием железа в матрице SBA-15, достигающим $\approx 40\%$. При этом сохраняются те же качественные закономерности, которые наблюдались в образцах серии 2.

Заключение

Сравнение характеристик нанокомпозитов, полученных в настоящей работе, с результатами ранних работ показывает, что использование прекурсора на основе водного раствора оксалата железа(III) позволяет значительно сократить затраты времени и энергии на получение материала. Так в работе [117] для получения суперпарамагнитных частиц гематита в матрице мезопористого силикагеля использовали метод пропитки матрицы раствором нитрата железа(III) с последующей сушкой и отжигом при температуре 550 °С в течение 60-80 часов. Полученные материалы обладали повышенной намагниченностью насыщения. В нашей работе похожие образцы получены после термолиза при использовании более низкой температуры и малых времен прогрева. Кроме того, мезопористая матрица SBA-15 позволяет получить нанокомпозиты заданной формы с упорядоченной мезоструктурой. Так в работе [9] железосодержащие нанокомпозиты были получены пропиткой мезопористого кремнезема SBA-15 раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с последующим отжигом при 750 °С. Полученные авторами материалы хорошо показали себя в экспериментах по удалению органических загрязнителей из воды. Однако, так как температура прогрева была очень высока, а материал представлял собой смесь оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) и металлического железа, то можно ожидать, что мезопористая структура разрушилась, и соединения железа перешли в «нормальное» (не наноразмерное) кристаллическое состояние. В нашей работе определены условия, при которых удастся получить и сохранить оксиды железа в порах матрицы. В работах [118, 119] соединения железа были введены в мезопоры матриц SBA-15 и MCM-41 методом пропитки. В первом случае пропитку проводили коллоидным раствором, содержащим наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в гексане. Прогрев материала при температурах 350-450 °С приводил к образованию формированием и удлинением нанонитей оксида железа. Во втором случае пропитку проводили пентакарбонилем железа с последующей обработкой ультрафиолетовым излучением в вакууме. В результате были получены нанонити металлического железа, мольная доля железа в образце составила около 10 %. Результаты данных работ являются заделом для получения материалов, для устройств хранения информации с высокой плотностью записи. В этой связи, результаты, полученные в настоящей работе, также можно рассматривать как первый шаг, сделанный в направлении создания аналогичных материалов. При этом использование оксалатного прекурсора позволяет существенно упростить методику получения материалов. Кроме того, в ходе работы были получены и детально исследованы:

- Метастабильная аморфная фаза оксалата железа(III) состава $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $9 \leq n \leq 6$, характеризующаяся собственными мессбауэровским и ИК спектрами и значительно

большей растворимостью в воде при нормальных условиях по сравнению с кристаллическим веществом $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- Наноккомпозиты на основе мезопористого кремнезема SBA-15 и различных оксидов железа, проявляющие суперпарамагнитные свойства. Отдельные образцы характеризуются высоким содержанием оксидных фаз (до 39 масс. % железа в образце).

Полученные материалы в перспективе могут найти применение в медицине (адресная доставка, контрастирование, гипертермия, воздействие на патогенные микроорганизмы), биологических исследованиях (клеточная сепарация), в сфере природоохраны (очистка воды и почвы), катализе (в качестве катализатора или управляемого носителя катализаторов), оптике (компонент оптических покрытий), электронике (устройства хранения информации, различные сенсоры) [7-12].

Выводы

1. На основании исследования гидратных форм оксалата железа(III) состава $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $9 \geq n \geq 2$, обнаружена и впервые описана аморфная форма оксалата железа(III), которая переходит в кристаллический тетрагидрат оксалата железа(III) при дегидратации.

2. Обнаружено, что значения параметров мессбауэровских спектров (изомерного сдвига и квадрупольного расщепления) образцов аморфной фазы оксалата железа(III) схожи с параметрами для спектров образцов, полученных импрегнированием мезопористого кремнезема, водным раствором оксалата железа(III), что указывает на стабилизацию аморфного состояния гидрата оксалата железа(III) в порах матрицы.

3. Обнаружено существенное влияние матрицы на процессы, происходящие при термолизе гидрата оксалата железа, помещенного в поры матрицы. Обнаружено снижение температуры начала термолиза на несколько десятков градусов, что объясняется повышением реакционной способности частиц оксалатов железа.

4. Показано, что при проведении термолиза в мезопорах в инертной атмосфере протекают одновременно реакции диспропорционирования вюстита и его взаимодействие с CO_2 . В окислительной среде, вследствие затруднения процессов удаления CO_2 , выделяющегося при термолизе ферриоксалата железа, и поступления кислорода, верхняя граница температурного диапазона протекания реакции повышается на 100°C .

5. Методом пропитки с последующим нагреванием в различных условиях получены нанокomпозиты на основе мезопористого кремнезема SBA-15 и различных оксидов железа с высоким содержанием оксидных фаз (до 39 масс. % железа в образце), проявляющие суперпарамагнитные свойства. Показано, что фазовый состав и морфологию оксидных частиц можно контролировать изменением состава реакционной атмосферы при термолизе и массовой доли прекурсора в образце.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. Уварову Н.Ф. за руководство, постановку задачи и обсуждение полученных результатов, а также Петрову С.А. за его помощь на протяжении всей работы. Выражается благодарность Сидельникову А.А. и Матвиенко А.А. за помощь в обсуждении полученных результатов и постановке экспериментов по термолизу оксалата железа(III), а также Тимаковой Е.В. за ценные замечания и комментарии по диссертационной работе. Автор благодарит всех сотрудников ИХТТМ СО РАН, ИК СО РАН и ИЯФ СО РАН, оказавших помощь при проведении различных экспериментов, результаты которых использованы в диссертационной работе, или помогавших автору в их проведении: Анчарова А.И., Бохонова Б.Б., Булину Н.В., Герасимова К.Б., Герасимова Е.Ю. (ИК СО РАН), Ларичева Ю.В. (ИК СО РАН), Матейшину Ю.Г., Просанова И.Ю., Чуприкову Т.А., Шарафутдинова М.Р., Шацкую С.С, Шелудякову Л.А. (ИНХ СО РАН).

Автор выражает отдельную благодарность Кирику С.Д. (Сибирский федеральный университет) за предоставленный мезопористый силикагель марки SBA-15.

Список литературы

1. Patsula V., Moskvina M., Dutz S. and Horak D. Size-dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles // *J. Phys. Chem. Solids*. 2016. V. 88. P. 24–30.
2. Kovar D., Mala A., Mlcochova J., et al. Preparation and characterisation of highly stable iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging // *Journal of Nanomaterials*. 2017. V. 2017. Article ID: 7859289. 8 pp.
3. Parveen S., Wani A.H., Shah M.A., et al. Preparation, characterization and antifungal activity of iron oxide nanoparticles // *Microbial Pathogenesis*. 2018. V. 115. P. 287–292.
4. Pizzolato E., Scaramuzza S., Carraro F., et al. Water oxidation electrocatalysis with iron oxide nanoparticles prepared via laser ablation // *Journal of Energy Chemistry*. 2016. V. 25. Is. 2. P. 246–250.
5. Movlaee K., Ganjali M.R., Norouzi P. and Neri G. Iron-based nanomaterials/graphene composites for advanced electrochemical sensors // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. No. 12: 406. 33 pp.
6. Espinosa J.C., Catala C., Navalon S., et al. Iron oxide nanoparticles supported on diamond nanoparticles as efficient and stable catalyst for the visible light assisted Fenton reaction // *Appl. Catal., B: Environ.* 2018. V. 226. P. 242–251.
7. Li Y., Guan Y., van Santen R.A., et al. Direct hydrothermal synthesis of iron-containing mesoporous silica SBA-15: potential as a support for gold nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. No. 52. P. 21831–21839.
8. Escamilla-Perea L., Peza-Ledesma C.L., Nava R., et al. CO oxidation at 20 °C over Au/SBA15 catalysts decorated by Fe₂O₃ nanoparticles // *Catal. Commun.* 2011. V. 15. P. 108–112.
9. Huang H., Ji Y., Qiao Z., et al. Preparation, characterization, and application of magnetic Fe-SBA-15 mesoporous silica molecular sieves // *J. Autom. Methods Manage. Chem.* 2010. V. 2010. Article ID: 323509. 7 pp.
10. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А. и Лукашин А.В. Оптические свойства наночастиц γ-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34. Вып. 7. С. 36–43.
11. Mazilu I., Ciotonea C., Chiriac A., et al. Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al-)SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 241. P. 326–337.
12. Soltys M., Kovacik P., Lhotka M., et al. Radiofrequency controlled release from mesoporous silica nano-carriers // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 229. P. 14–21.

13. Tretyakov Yu.D., Lukashin A.V., Eliseev A.A. Synthesis of functional nanocomposites based on solid-phase nanoreactors // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. No. 9. P. 899–921.
14. Тяпкин П.Ю., Петров С.А., Чернышев А.П. и др. Особенности структуры гидратных форм оксалата железа(III) // *ЖСХ*. 2016. Т.57. №6. С. 1195–1201.
15. Ahouari H., Rousse G., Rodriguez-Carvajal J., et al. Unraveling the structure of iron(III) oxalate tetrahydrate and its reversible Li insertion capability // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. Is. 5. P. 1631–1639.
16. Тяпкин П.Ю., Петров С.А., Чернышев А.П. и Уваров Н.Ф.. Физико-химические свойства высокодисперсных оксидов железа, полученных внутри мезопористого кремнезема // *ЖОХ*. 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 884–888.
17. Imshennik V.K., Suzdalev I.P., Stavinskaya O.N., et al. Preparation and characterization of porous carbon loaded with iron particles: a possible magnetic carrier of medical drugs // *Microporous Mater.* 1997. V. 10. Is. 4–6. P. 225–230.
18. Zapotoczny B., Guskos N., Koziol J.J. and Dudek M.R. Preparation of the narrow size distribution USPIO in mesoporous silica for magnetic field guided drug delivery and release // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 374. P. 96–102.
19. Bhaumik A., Samanta S., Mal N.K.. Iron oxide nanoparticles stabilized inside highly ordered mesoporous silica // *Pramana*. 2005. V. 65. No. 5. P. 855–862.
20. Balu A.M., Dallinger D., Obermayer D., et al. Insights into the microwave-assisted preparation of supported iron oxide nanoparticles on silica-type mesoporous materials // *Green Chem.* 2012. V. 14. Is. 2. P. 393–402.
21. Tsoncheva T., Roggenbuck J., Paneva D., et al. Nanosized iron and chromium oxides supported on mesoporous CeO₂ and SBA-15 silica: Physicochemical and catalytic study // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. Is. 2. P. 523–530.
22. Vyacheslavov A.S., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., et al. Iron-containing nanocomposites based on mesoporous aluminosilicates // *Prog. Solid State Chem.* 2005. V. 33. Is. 2–4. P. 171–178.
23. Елисеев А.А., Григорьев С.В., Григорьева Н.А., и др. Структурные и магнитные свойства нанокомпозитных материалов на основе мезопористой матрицы диоксида кремния // *ЖЭТФ*. 2017. Т. 151. №3. С. 558–577.
24. Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Okorokov A.I., et al. Iron nanowires embedded in mesoporous silica: Polarized neutron scattering study. // *Physica E*. 2005. V. 28. Is. 3. P. 286–295.
25. Feynman R.P. There's plenty of room at the bottom // *Engineering and Science*. 1960. V. 23. Is. 5. P. 22–36.

26. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова // М.: Физматлит, 2008. 368 с.
27. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
28. Roco M.C., Williams R.S., Alivisatos P. Nanotechnology research directions: IWGN workshop report. Vision for nanotechnology R&D in the next decade. Springer Science+Business Media, Netherlands, 1999. XLIV, 318 pp.
29. Buffat Ph.A. and Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. No. 6. P. 2287–2298.
30. Zboril R., Mashlan M., Krausova D. and Pikal P. Cubic β -Fe₂O₃ as the product of the thermal decomposition of Fe₂(SO₄)₃ // Hyperfine Interact. 1999. V. 120/121. P. 497–501.
31. Tucek J., Machala L., Ono S., et al. Zeta-Fe₂O₃ – A new stable polymorph in iron(III) oxide family // Sci. Rep. 2015. V. 5: 15091. 11 pp.
32. Черепанова С.В., Анчарова У.В., Булавченко О.А. и др. Наноструктурированные оксиды // Коллективная монография. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2016. 206 с.
33. Cornell R.M. and Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Germany, 2003. 664 pp.
34. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997. 527 с.
35. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина // М.: Физматлит, 2003. 592 с.
36. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. / Под ред. В.П. Прянишникова // М.: Мир, 1982. Т. 1,2. 1127 с.
37. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model // Colloids Surf., A. 2000. V. 173. P. 1–38.
38. Potapov V.V. and Zhuravlev L.T. Temperature dependence of the concentration of silanol groups in silica precipitated from a hydrothermal solution // Glass Phys. Chem. 2005. V. 31. No. 5. P. 661–670.
39. Zhuravlev L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // Langmuir. 1987. V. 3. Is.3. P. 316–318.
40. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. No. 4. P. 603–619.
41. Kistler S.S. Coherent expanded aerogels and jellies // Nature. 1931. V. 127. P. 741.
42. Смирнов Б.М. Аэрогели // УФН. 1987. Т. 152. Вып. 1. С. 133–157.

43. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. 1991. V. 359. P. 710–712.
44. Zhao D., Feng J., Huo Q., et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // *Science*. 1998. V. 279. P. 548–552.
45. Zhao D., Huo Q., Feng J., et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. No. 24. P. 6024–6036.
46. Dickey F.H. The preparation of specific adsorbents // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1949. V. 35. No. 5. P. 227–229.
47. Горбунова О.В. Формирование микро- и мезопористых кремнеземных материалов в условиях золь-гель синтеза в присутствии полиэтиленгликоля / Дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / О.В. Горбунова // Омск: Институт проблем переработки углеводородов, 2014. 129 с.
48. Онищенко М.И. Синтез и свойства Pd-содержащих катализаторов на основе ионных жидкостей, иммобилизованных на мезопористых молекулярных ситах / Дис. канд. хим. наук: 02.00.15 / М.И. Онищенко // М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2015. 108 с.
49. Wu S.-H., Mou Ch.-Yu., Lin H.-P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. Is. 9. P. 3862–3875.
50. Broekhoff J.C.P. Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1979. V. 3. P. 663–684.
51. Hermankova P., Hermanek M., Zboril R. Thermal decomposition of ferric oxalate tetrahydrate in oxidative and inert atmospheres: the role of ferrous oxalate as an intermediate // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 2010. P. 1110–1118.
52. Белозерский Г.Н., Болдырев В.В., Луцкина Т.К. и др. Исследование фотолиза ферриоксалатов методом мессбауэровской спектроскопии // *Кинетика и катализ*. 1972. Т. 13. Вып. 1. С. 73–79.
53. Gallagher P., Kurkjian C. Study of the thermal decomposition of some complex oxalates of iron(III) using the Mossbauer effect // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 2. P. 214–219.
54. Saito N., Sano H., Tominaga T. and Ambe F. Mossbauer resonance absorption study of the photolysis and radiolysis of ferric oxalate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965. V. 38. No. 4. P. 681–682.
55. Edwards H.G.M. and Russell N.C. Vibrational spectroscopic study of iron(II) and iron(III) oxalates // *J. Mol. Struct.* 1998. V. 443. P. 223–231.
56. Maria C.D., Alejandra W., Daniel P. et al. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2009. V. 20. No. 3. P. 445–450.

57. Sigma-Aldrich website. Product №381446 – Iron(III) oxalate hexahydrate. Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR005929.PDF>
58. Hay M. and King W. Alternative enhanced chemical cleaning basic studies results FY09 report. Savannah River National Laboratory, USA, 2010. 67 pp.
59. Dong P., Liang H., Liu J., et al. Crystalline-selected synthesis of ferrous oxalate dihydrate from spent pickle liquor // *Metall. Res. Technol.* 2017. V. 114. No. 5: 515. 7 pp.
60. Ogasawara H. and Koga N. Kinetic modeling for thermal dehydration of ferrous oxalate dihydrate polymorphs: a combined model for induction period-surface reaction-phase boundary reaction // *J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 118. No. 13. P. 2401–2412.
61. Кондрашев Ю.Д., Богданов В.С., Голубев С.Н. и Пронь Г.Ф. Кристаллическая структура упорядоченной фазы оксалата цинка и строение безводных оксалатов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} // *ЖСХ.* 1985. Т. 26. № 1. С. 90–93.
62. Takuya E. and Mitsuyoshi K. Single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic studies on humboldtine and lindbergite: weak Jahn–Teller effect of Fe^{2+} ion // *Phys. Chem. Miner.* 2008. V. 35. P. 467–475.
63. Caric S., Marinkov L., Slivka J. A Mossbauer study of the thermal decomposition of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Phys. Status Solidi A.* 1975. V. 31. Is. 1. P. 263–268.
64. Halsey M.J. and Pritchard A.M. Thermal decomposition of iron(II) oxalate dihydrate in nitrogen using the Mossbauer effect // *J. Chem. Soc. (A).* 1968. P. 2878–2880.
65. K. Ono and A. Ito. Mossbauer study of magnetic properties in ferrous compounds // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1964. V. 19. No. 6. P. 899–907.
66. Fluck E., Kerler W., Neuwirth W. The Mössbauer effect and its significance in chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1963. V. 2. No. 6. P. 277–287.
67. Abras A. Synthesis and Mossbauer study of iron oxalate coordination polymers of the type $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{L})_x(\text{H}_2\text{O})_{2-x}$ // *Hyperfine Interact.* 1991. V. 66. P. 271–278.
68. Яценко Д.А., Пахарукова В.П., Цыбуля С.В. и др. Фазовый состав и структура нанокристаллических продуктов твердофазного окислительного термолиза дигидрата оксалата железа // *ЖСХ.* 2012. Т. 53. № 3. С. 554–562. (Yatsenko D.A., Pakharukova V.P., Tsybulya S.V., et al. Phase composition and structure of nanocrystalline products of solid-phase oxidative thermolysis of iron oxalate dehydrate // *J. Struct. Chem.* 2012. V. 53. Is. 3. P. 548–556.)
69. Zboril R., Machala L., Mashlan M. and Hermanek M. Nanocrystalline iron(III) oxides formed under dynamic heating of ferrous oxalate dihydrate in air // *AIP Conf. Proc.* 2005. V. 765. P. 257–262.

70. Hermanek M., Zboril R., Medrik I., et al. Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. Is. 35. P. 10929–10936.
71. Hermanek M. and Zboril R. Polymorphous exhibitions of iron(III) oxide during isothermal oxidative decompositions of iron salts: A key role of the powder layer thickness // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. Is. 16. P. 5284–5295.
72. Barinova T.V. and Borovinskaya I.P. Solution-combustion synthesis of nanosized iron oxide from ferric oxalate // *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2012. V. 21. No. 1. P. 1–6.
73. Feng Yu, Hu T., Pu Zh., et al. Non-isothermal decomposition kinetics of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prepared by solid-state method aiming at the formation of Fe_2O_3 // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. V. 122. Is. 2. P. 947–953.
74. Smrcka D., Prochazka V., Novak P., et al. Iron oxalate decomposition process by means of Mossbauer spectroscopy and nuclear forward scattering // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1781: 020012. 8 pp.
75. Macklen E.D. Influence of atmosphere on the thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. V. 29. Is. 5. P. 1229–1234.
76. Nicholson G.C. The thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. V. 29. Is. 7. P. 1599–1604.
77. Dollimore D. The thermal decomposition of oxalates. A review // *Thermochim. Acta.* 1987. V. 117. P. 331–363.
78. Mohamed M.A., Galwey A.K., Halawy S.A. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 429. P. 57–72.
79. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П. и др. Исследование процесса механохимического синтеза и термического разложения оксалата железа (II) // *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология.* 2014. Т. 57. № 7. С. 80–84.
80. Brown R.A. and Bevan S.C. The thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. Is. 2. P. 387–391.
81. Carles V., Alphonse P., Tailhades Ph. and Rousset A. Study of thermal decomposition of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under hydrogen // *Thermochim. Acta.* 1999. V. 334. P. 107–113.
82. Li F., Kong Y., Xue D. Differential scanning calorimetry and Mössbauer effect studies of the thermal decomposition of hydrous ferrous oxalate in hydrogen. // *Phys. Stat. Sol. (A).* 1995. V. 148. N.1. P.129–133.
83. Hermanek M., Zboril R., Mashlan M., et al. Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. Is. 13. P. 1273–1280.

84. Praharaj J., Moharana S.C., Bhatta S. and Bhatta D. Non-isothermal decomposition study of iron(III) oxalate and rare earth oxides mixture // *Indian J. Chem.* 2002. V. 41A. P. 1837–1840.
85. Galwey A.K. and Mohamed M.A. A kinetic and mechanistic study of the isothermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate // *Thermochim. Acta.* 1993. V. 213. P. 269–278.
86. Rane K.S., Nikumbh A.K., Mukhedkar A.J. Thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate studied by direct current electrical conductivity measurements // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. Is. 9. P. 2387–2397.
87. Чуриков А.В., Леенсон И.А. Об использовании оксалата железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для синтеза электродного материала LiFePO_4 // *Электрохимическая энергетика.* 2012. Т.11. № 1. С. 14–20.
88. Morin F.J. Magnetic susceptibility of $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ with added titanium // *Phys. Rev.* V. 78. P. 819–820.
89. Фабричный П.Б. и Похолок К.В. Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов / Конспект курса лекций для студентов старших курсов и аспирантов химического факультета МГУ / Москва, 2012. 142 с.
90. Суздалев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К. Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа // *Российские нанотехнологии.* 2006. Т. 1. № 1-2. С. 134–141.
91. Суздалев И.П. Магнитные фазовые переходы в нанокластерах и наноструктурах // *Российские нанотехнологии.* 2006. Т. 1. №1-2. С. 46–57.
92. Bowen L.H., de Grave E., Vandenberghe R.E. Mossbauer effect studies of magnetic soils and sediments. / G.J. Long, F. Grandjean (eds) // *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science. Modern Inorganic Chemistry.* V. 1. USA: Springer, 1993. P. 115–159.
93. Machala L., Tucek J., Zboril R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. No. 14. P. 3255–3272.
94. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Голосовский И.В. и др. Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах // *ФТТ.* 2012. Т. 54. Вып. 10. С. 1977–1982.
95. Verwey E.J.W. Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures // *Nature.* 1977. V. 144. P. 327–328.
96. Vandenberghe R.E., Barrero C.A., da Costa G.M., et al. Mossbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: The present state of the art // *Hyperfine Interact.* 2000. V. 126. P. 247–259.

97. Zboril R. Iron(III) oxides from thermal processes—synthesis, structural and magnetic properties, Mossbauer spectroscopy characterization, and applications // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 969–982.
98. Xu H., Lee S., Xu H. Luogufengite: A new nano-mineral of Fe₂O₃ polymorph with giant coercive field // *Am. Mineral.* 2017. V. 102. Is. 4. P. 711–719.
99. Tronc E., Chaneac C., Jolivet J.P. Structural and magnetic characterization of ϵ -Fe₂O₃ // *J. Solid State Chem.* 1998. V.139. No.1. P.93–104.
100. Tucek J., Zboril R., Namai A. and Ohkoshi S. ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. No. 24. P. 6483–6505.
101. Gheisari M., Mozafari M., Niyafar M., et al. Observation of small exchange bias in defect wustite (Fe_{0.93}O) nanoparticles // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2013. V. 26. P.237–242.
102. Mohapatra M. and Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review // *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2010. V. 2. No. 8. P. 127–146.
103. Krehula S., Ristic M., Kubuki Sh., et al. The effects of In³⁺ doping on the properties of precipitated goethite // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 658. P. 41–48.
104. Schwertmann U., Cornell R.M. Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Germany, 2007. XVIII, 188 pp.
105. Zhukhlistov A.P. Crystal structure of lepidocrocite FeO(OH) from the electron-diffractometry data // *Crystallogr. Rep.* 2001. V. 46. Is. 5. P. 730–733.
106. Drits V.A., Sakharov B.A., Manceau A. Structure of feroxyhite as determined by simulation of x-ray diffraction curves // *Clay Miner.* 1993. V. 28. Is. 2. P. 209–222.
107. Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Manceau A. Structural model for ferrihydrite. *Clay Miner.* 1993. V. 28. Is. 2. P. 185–207.
108. Chappell H.F., Thom W., Bowron D.T., et al. Structure of naturally hydrated ferrihydrite revealed through neutron diffraction and first-principles modeling // *Phys. Rev. Mater.* 2017. V. 1. Is. 3: 036002.
109. Oh S.J., Cook D.C., Townsend H.E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel // *Hyperfine Interact.* 1998. V. 112. No. 1–4. P. 59–66.
110. da Costa G.M., de Grave E., de Bakker P.M.A. and Vandenberghe R.E. Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mossbauer spectrum of magnetite // *Clay Miner.* 1995. V.43. No.6. P. 656–668.
111. Dezsı I., Fetzner Cs., Gombkoto A., et al. Phase transition in nanomagnetite // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103: 104312. 5 pp.

112. Боровик Е.С., Еременко В.В., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму / 3-е изд., перераб. и доп. // М.: Физматлит, 2005. 512 с.
113. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // Phil. Trans. Roy. Soc. 1948. V. 240. No. 826. P. 599 – 642.
114. Nakamura T. and Shimizu S. Experimental study on the Mossbauer effect of ^{57}Fe in several iron compounds // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto University, 1964. V. 42. No.5. P. 299–318.
115. Banerjee A., Patra S., Chakrabarti M., Sanyal D., Pal M., Pradhan S.K. Microstructure, Mossbauer, and optical characterizations of nanocrystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthesized by chemical route // ISRN Ceramics. 2011. V. 2011. Article ID: 406094. 8 pp.
116. Morup S., Topsoe H., Lipka J. Modified theory for Mossbauer spectra of superparamagnetic particles: Application to Fe_3O_4 // J. Phys. Colloques. 1976. V. 37. No. C6. P. 287–290.
117. Morris R., Agresti D., Lauer H., et al. Evidence for pigmentary hematite on Mars based on optical, magnetic, and Mossbauer studies of superparamagnetic (nanocrystalline) hematite // J. Geophys. Res. 1989. V. 94. Is. B3. P. 2760–2778.
118. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А. и Лукашин А.В. Магнитные свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. Вып. 9. P. 538–543.
119. Napolsky K., Eliseev A., Knotko A. Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix // Mater. Sci. Eng., C. 2003. V. 23. P. 151–154.
120. Zhang Z., Han Y., Xiao F.-S., et al. Mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, strong acidity, and extraordinary hydrothermal stability at high temperatures // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 5014–5021.
121. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., et al. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2001. V. 470. Is. 1–2. P. 80–83.
122. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram
L'elargissement des raies de rayons x obtenues des limailles d'aluminium et de tungstene Die verbreiterung der roentgeninterferenzlinien von aluminium- und wolframspaenen // Acta Metall. 1953. V. 1. Is. 1. P. 22–31.
123. Kraus W. and Nolze G. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. 1996. 29. P. 301–303.
124. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V. and Svergun D.I. ATSAS 2.1, a program package for small-angle scattering data analysis // J. Appl. Crystallogr. 2006. V.39. P. 277–286.

125. Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. Advances in small-angle X-ray scattering for the study of supported catalysts // J. Appl. Crystallogr. 2013. V. 46. No. 3. P. 752–757.
126. Тяпкин П.Ю., Петров С.А., Чернышев А.П. и др. Влияние мезопористой матрицы на термическое разложение оксалата железа(III) // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 5. 6 с.
127. Tyapkin P.Yu., Petrov S.A., Chernyshev A.P., et al. Properties of iron oxides inserted into SBA-15 mesoporous silica // Mater. Today Proc. 2017. V. 4. Is. 11. P. 11392–11395.