

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ И ТИТАНА

Л.С. Семко¹, П.П. Горбик¹, Л.П. Сторожук¹,
А.М. Кордубан², Л.С. Дзюбенко¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

²Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 36, 03680 Киев-142

Разработана методика модификации поверхности магнетита оксидами кремния и титана. Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК-Фурье спектроскопии и дифференциального термического анализа исследованы особенности структуры полученных наноконпозитов. С помощью вибрационного магнитометра определены их магнитные характеристики.

The technique of obtaining of the nanocomposites on the bases of magnetite modified by silica and titan dioxide was worked out. The structure of obtained composites was investigated by methods of electronic microscopy, X-ray analysis, IR-Furie spectroscopy and differential thermal analysis. The magnetic properties of this nanocomposites were investigated with the help of a vibration magnetometer.

Введение

Современные достижения нанотехнологий открывают реальные возможности для создания уникальных магнитных материалов на основе наноразмерных и нанокристаллических частиц металлов и их оксидов [1, 2]. Перспективным материалом для получения изделий микроэлектроники, спинтроники, лазерной техники, а также для использования в медицине является нанокристаллический магнетит [3]. В [4 – 10] описано применение этого материала и его модифицированных форм для создания современных магнитоуправляемых лекарственных препаратов. Такие наноконпозиты медикобиологического назначения состоят преимущественно из магнитного ядра и немагнитной оболочки, на поверхность которой наносят лекарственный препарат.

Способность магнитных полей направлено доставлять, локализовать и удерживать магнитные частички в определенном месте живого организма, дает возможность повысить концентрацию лекарственного препарата в заданном месте, снизить токсичное действие лекарства на весь организм [4, 5]. Магнитоуправляемые лечебные средства используют в виде порошков, эмульсий, капсул, магнитных жидкостей для устранения опухолей и тромбов, очистки крови и т.п. [6 – 8]. Одним из направлений использования таких магнитных материалов является создание адсорбентов с поверхностным слоем SiO₂, TiO₂, или из их смешанных оксидов [9 – 12]. Поэтому получение магнитоуправляемых адсорбентов с упомянутым покрытием – актуальная задача, решение которой имеет практическое и теоретическое значение.

В настоящее время известно большое количество работ, посвященных изучению оксидов кремния и титана в разных формах [13 – 18]. Вместе с тем, к медицинским средствам предъявляются такие требования, как биосовместимость с тканями живого организма, определенный класс чистоты и безопасности. Медицинские препараты не должны иметь вредных продуктов синтеза [3 – 6], поэтому для модификации магнитных частичек SiO₂ и TiO₂ целесообразно применение веществ, разлагающихся в процессе термообработки [9 – 11]. Для получения пленок и порошков на основе SiO₂ и TiO₂ целесообразно использование превращения золь-гель в процессе их синтеза [13, 17, 18]. Однако процессы модифицирования магнетита оксидами металлов с применением этой технологии недостаточно изучены. Не выяснено, какие компоненты лучше выбирать для модифицирования магнетита оксидами титана и кремния, как обеспечить прочную связь между поверхностью магнетита и оксидами металлов. Кроме того, свойства слоистых нанокompозитов на основе магнетита и смешанных оксидов титана и кремния практически не изучены.

Цель работы – получение и исследование свойств слоистых нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного оксидами кремния и титана с их различным содержанием.

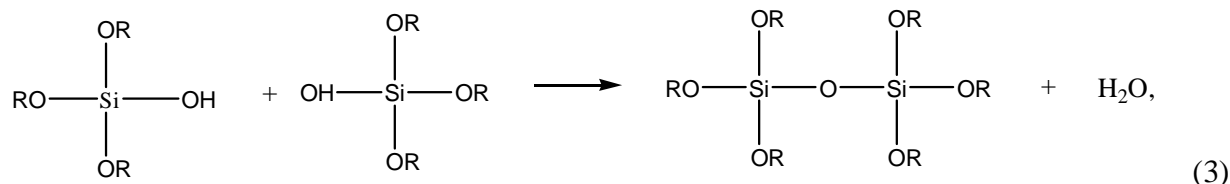
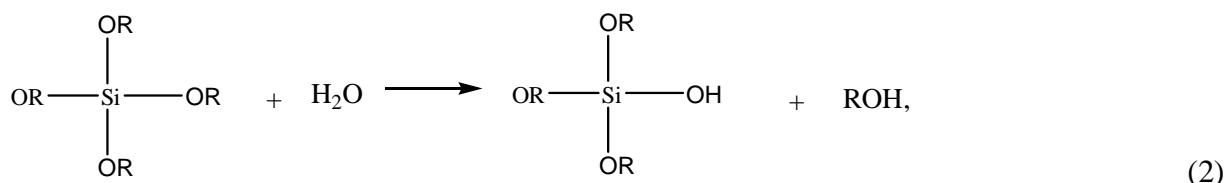
Методики эксперимента

Для получения нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного оксидами кремния и титана с различным их содержанием, как модифицирующие агенты выбраны тетраэтоксисилан (ТЭОС) и *n*-бутилортотитанат. Именно эти компоненты должны дать покрытия без лишних примесей. Методика синтеза базируется на реакции превращения ТЭОС и *n*-бутилортотитаната в SiO₂ и TiO₂. В разработке этих методик были использованы методы золь-гель технологии [13]. На первой стадии получали исходный нанокристаллический магнетит по реакции соосаждения солей дву- и трехвалентного железа (FeSO₄ и FeCl₃ в щелочной среде, как описано в [3, 8]):



Смесь солей прибавляли к водному раствору аммиака с концентрацией 25%, тщательно перемешивали на протяжении 15 мин при температуре 308 – 313 К и pH = 9-10. В результате получали золь магнетита, который осаждали в магнитном поле. Осадок магнетита многократно промывали дистиллированной водой и очищали в магнитном поле от побочных продуктов синтеза. Полученный осадок высушивали при температуре 358 К в сушильном шкафу до постоянной массы. На следующей стадии проводили синтез нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного SiO₂. Методика их синтеза базируется на использовании процессов гидролиза ТЭОС, смешивании в ультразвуковом диспергаторе продуктов гидролиза с магнетитом, поликонденсации продуктов гидролиза на поверхности магнетита и термообработки до 673 К в атмосфере аргона. Предложенная термообработка необходима для осуществления процессов полимеризации ТЭОС, удаления побочных продуктов синтеза, а также для последующего процесса разрушения покрытия полимера до образования SiO₂ [11]. Кроме того, термообработка в атмосфере аргона предотвращает окисление магнетита при T > 473 К.

В основе превращений ТЭОС на поверхности магнетита лежит реакция гидролиза ТЭОС с последующей конденсацией продуктов гидролиза [13, 20]. Структура конечных продуктов полимеризации в значительной мере зависит от условий проведения синтеза: температуры, pH среды, условий перемешивания, наличия катализаторов [13, 20]. На начальной стадии гидролиза наиболее вероятно протекание таких процессов:



где R – C₂H₅. После образования димера по (3) гидролиз и полимеризация (поликонденсация) продуктов гидролиза продолжаютя.

В разработанной нами методике для расчета количества продуктов все процессы гидролиза, поликонденсации и разрушения полимера можно условно выразить двумя уравнениями:



Как видно из уравнений (4) и (5), для проведения полного процесса гидролиза и конденсации продуктов гидролиза необходимо использовать не меньше 4 молей воды на 1 моль ТЭОС. Известно [13], что в случае использования минимального количества воды в слабо щелочной среде реакция идет с образованием линейных продуктов гидролиза. Поэтому для образования разветвленной пространственной сетки полимера на поверхности магнетита мы брали избыток воды (больше, чем по уравнению (4)).

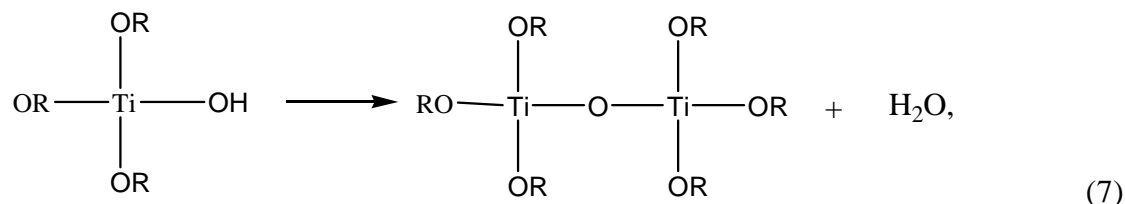
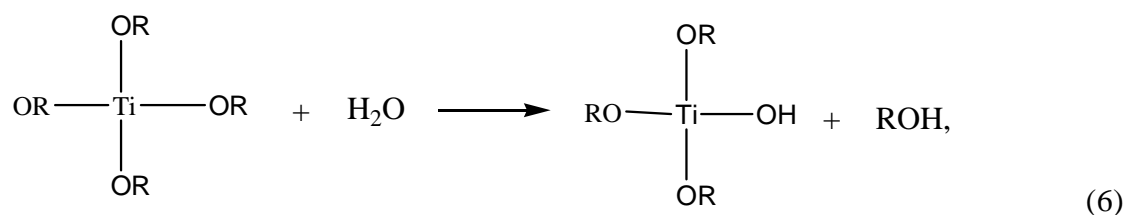
Для получения нанокмполитов на основе магнетита, модифицированного диоксидом титана, проводили реакцию превращения *n*-бутилортотитаната на поверхности магнетита в TiO₂. Это превращение состоит из таких процессов: гидролиза *n*-бутилортотитаната, последующей конденсации продуктов гидролиза с образованием полимеров, разрушения полимера при повышении температуры с образованием аморфного TiO₂.

На первой стадии модифицирования порошок магнетита обрабатывали 25 %-ным раствором *n*-бутилортотитаната в безводном бутаноле и проводили тщательное перемешивание в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2. В процессе смешивания происходит переход золь-фракции продуктов гидролиза *n*-бутилортотитаната в гель. Полученный гель сушили от остатков бутилового спирта при температуре 378 К в течение 6 ч. На следующей стадии проводили термообработку полученного порошка: сначала постепенно нагревали в атмосфере аргона до температуры 723 К, а потом выдерживали при этих условиях 2 ч. Для оценки устойчивости полученных нанокмполитов к повышенным температурам их порошки и порошок магнетита дополнительно нагревали на воздухе и в атмосфере аргона до температуры 1173 К. Содержание TiO₂ в поверхностном слое нанокмполитов изменяли от 0,1 до 0,5 г на 1 г магнетита (от 1,67 ммоль до 8,3 ммоль), что составляло от 1,67·10⁻⁵ до 8,3·10⁻⁵ моля на 1 м². Для получения 1 моля TiO₂ брали 4,3 моля *n*-бутилортотитаната и избыток воды.

Процессы гидролиза алкилортотитанатов и их полимеризации описаны в [15, 16]. Следует отметить, что реакция гидролиза происходит довольно быстро. Степень полимеризации и строение полимеров в значительной мере зависит от соотношения ортоти-

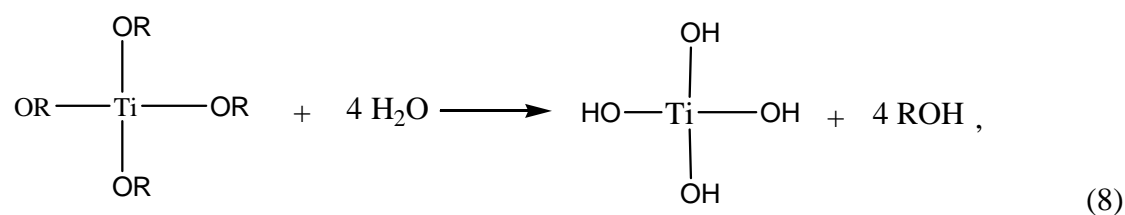
таната и воды, которая нужна для достижения желательной степени гидролиза, условий проведения гидролиза, катализаторов [15 – 17].

Гидролиз осуществляется постепенно в соответствии с реакциями [15, 16]:



где R – радикал C₄H₉.

Гидролиз и поликонденсацию для расчета продуктов синтеза можно условно выразить двумя уравнениями:



Тем не менее, процесс гидролиза происходит значительно сложнее.

Получение слоистых нанокомпозитов Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ с различным содержанием SiO₂ и TiO₂ на поверхности магнетита включает несколько стадий. Сначала проводили синтез нанокомпозита Fe₃O₄/SiO₂. Содержание SiO₂ на поверхности магнетита изменяли от 0,05 до 0,3 г на 1 г магнетита. Далее брали слоистый нанокомпозит Fe₃O₄/SiO₂ с определенным содержанием SiO₂ и проводили его модификацию TiO₂. Содержание последнего на внешней поверхности нанокомпозита изменяли от 0,05 до 0,3 г в расчете на 1 г магнетита.

На первой стадии модифицирования порошок нанокомпозита Fe₃O₄/SiO₂ обрабатывали раствором *n*-бутилортотитаната в безводном бутаноле и проводили тщательное перемешивание в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2. Последующие стадии проводили аналогично, как и при получении нанокомпозита Fe₃O₄/TiO₂: полученный гель сушили от остатков бутилового спирта и проводили термообработку в атмосфере аргона до температуры 723 К с выдержкой при этих условиях 2 ч. Полученные порошки дополнительно промывали дистиллированной водой и очищали в магнитном поле от примесей и немагнитных частиц, далее их высушивали при температуре 383 К.

Методики исследования

Электронно-микроскопические исследования образцов магнетита и нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ проводились с помощью растрового электронного микроскопа JEOS JSM-35 (Япония) при увеличении от 500 до 10000 раз. Образцы фиксировали в держателе с помощью серебряной пасты. Дополнительное электропроводящее покрытие не применяли. В большинстве случаев для получения изображения использовали режим регистрации вторичных электронов.

Процессы превращения ТЭОС на поверхности магнетита в SiO_2 и *n*-бутилортотитаната в TiO_2 изучали методом дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Кривые ДТА, потери массы ТГ и скорости потери массы ДТГ регистрировали на дериватографе Q-1500D фирмы MOM (Будапешт) в интервале температур 293 – 1273 К и скорости нагревания 10 град/мин. Как эталон использовали Al_2O_3 . Проба исследуемых образцов составляла 150 мг.

Для изучения структуры нанокompозитов, идентификации образованной фазы SiO_2 , TiO_2 и определения средних размеров их кристаллитов на поверхности использовали рентгеноструктурный анализ. Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-УМ1 с геометрией съемки по Бреггу-Брентано в излучении Cu K_α анода и никелевым фильтром в отраженном пучке.

ИК-Фурье спектроскопические исследования магнетита и нанокompозитов проводились на ИК-Фурье спектрометре NEXUS производства Thermo Nicolet (США) в диапазоне 600 – 4000 cm^{-1} .

Электронная структура поверхности наночастиц исследовалась методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФС) на электронном спектрометре ЕС-2402 с энергоанализатором РНОIBOS-100-SPECS ($P = 300 \text{ Вт}$).

Для исследования магнитных свойств порошков магнетита и нанокompозитов на его основе использовали вибрационный магнитометр (частота колебания мембраны 70 Гц). Исследование проведено в постоянных магнитных полях с напряженностью до 150 кА/м. На основе экспериментальных результатов строили циклические зависимости значений удельной намагниченности (σ_i) от напряженности магнитного поля (петли гистерезиса). Используя эти зависимости, определяли следующие магнитные характеристики порошков магнетита и нанокompозитов: значение удельной намагниченности при насыщении (σ_s), остаточной удельной намагниченности (σ_r), коэрцитивной силы H_c .

Удельную поверхность порошков полученных материалов определяли по методике тепловой адсорбции аргона.

Структура и свойства нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Структура и свойства нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ изучены недостаточно, а $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ практически не изучены. Поэтому исследование процессов превращения тетраэтоксисилана (ТЭОС) и *n*-бутилортотитаната на поверхности магнетита, структуры магнетита и его внешних поверхностных слоев в полученных нанокompозитах, а также их магнитных свойств представляет интерес.

Исследование нанокompозитов методами электронной и ИК-Фурье спектроскопии

Как видно из микрофотографий (рис. 1), модифицирование поверхности магнетита SiO_2 приводит к изменению структуры порошков. По нашему мнению, модифицированные порошки состоят из частичек меньших размеров, чем соответствующие частицы немодифицированного магнетита. С ростом содержания SiO_2 на его поверхности от 0 до 0,5 г на 1 г магнетита удельная поверхность увеличивается от

99 м²/г (для немодифицированного магнетита) до 130 м²/г. Эти данные свидетельствуют об увеличении поверхности нанокомпозитов по сравнению с немодифицированным магнетитом. Тем не менее, процесс увеличения или уменьшения размеров частичек порошков в значительной мере зависит от условий их получения.

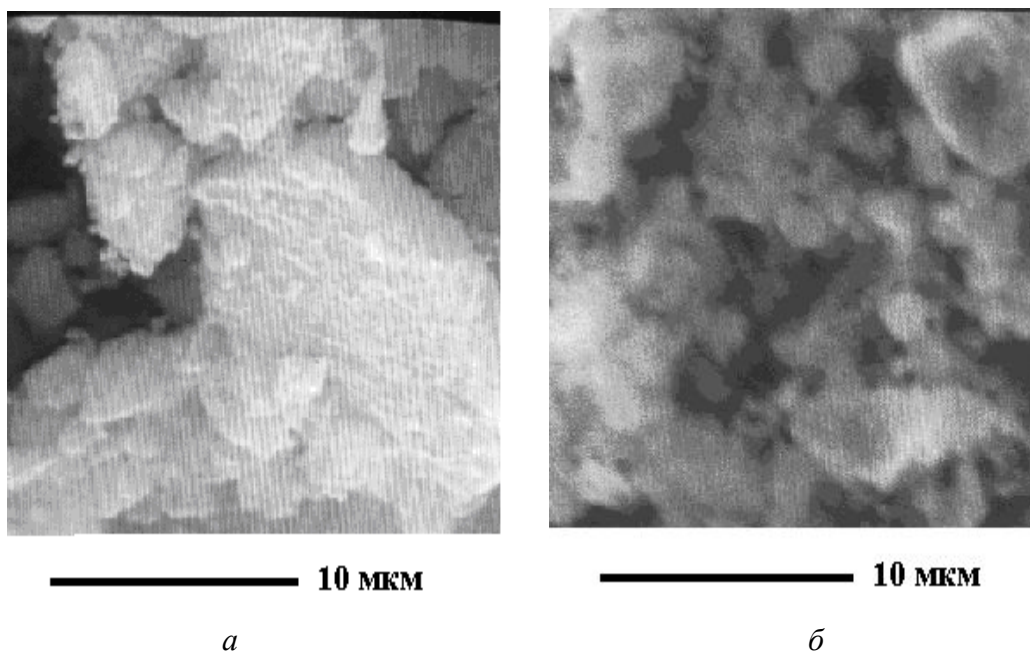


Рис. 1. Микрофотографии порошков немодифицированного магнетита (*а*) и нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного 0,2 г оксида кремния на 1 г поверхности магнетита (*б*).

Для оценки возможных превращений, происходящих на поверхности магнетита, использовался метод ИК-Фурье спектроскопии. Спектры порошков немодифицированного магнетита и нанокompозитов представлены на рис. 2 – 4. Немодифицированный магнетит (рис. 2, *а*) имеет полосы поглощения (ПП) 442, 480 и 580 см⁻¹, которые характеризуют колебания связей Fe-O оксидов железа, покрывающих поверхность частичек магнетита [7, 19]. Полосы поглощения 895, 976, 1050 см⁻¹ и 1121 см⁻¹ принадлежат деформационным колебаниям Fe-OH групп [7, 19]. Диффузная ПП в диапазоне 2800 – 3500 см⁻¹ отвечает колебаниям гидроксильных групп поверхности магнетита и воды в жидкой фазе и свидетельствует о наличии водородных связей [7, 21]. ПП 1655 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями молекул воды, адсорбированной на поверхности магнетита.

Из рис. 2 видно, что после модифицирования поверхности магнетита SiO₂ модифицирующим агентом ТЭОС происходят значительные изменения в спектрах отражения нанокompозитов. Так, при содержании SiO₂ 0,1 г в поверхностном слое 1 г магнетита (рис. 2, *б*) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения 1121 и 1043 см⁻¹, соответствующих деформационным колебаниям Fe – OH; ПП 976 см⁻¹ исчезает, а ПП 895 см⁻¹ смещается в сторону низких частот на 25 см⁻¹. Эти данные свидетельствуют о том, что OH-группы продуктов гидролиза ТЭОС (олигомеров) взаимодействуют с поверхностью магнетита, по крайней мере с образованием водородных связей.

При увеличении содержания SiO₂ до 0,2 г на 1 г магнетита ИК спектры существенно изменяются (рис 2, *в*) по сравнению со спектром немодифицированного магнетита и магнетита, покрытого 0,1 г SiO₂. Так, ПП 895, 1047, 1121 см⁻¹, связанные с

колебаниями Fe–OH, исчезают. Вместо них появляются полосы 980, 1079, а в области от 1079 до 1217 см^{-1} наблюдается сплошное поглощение.

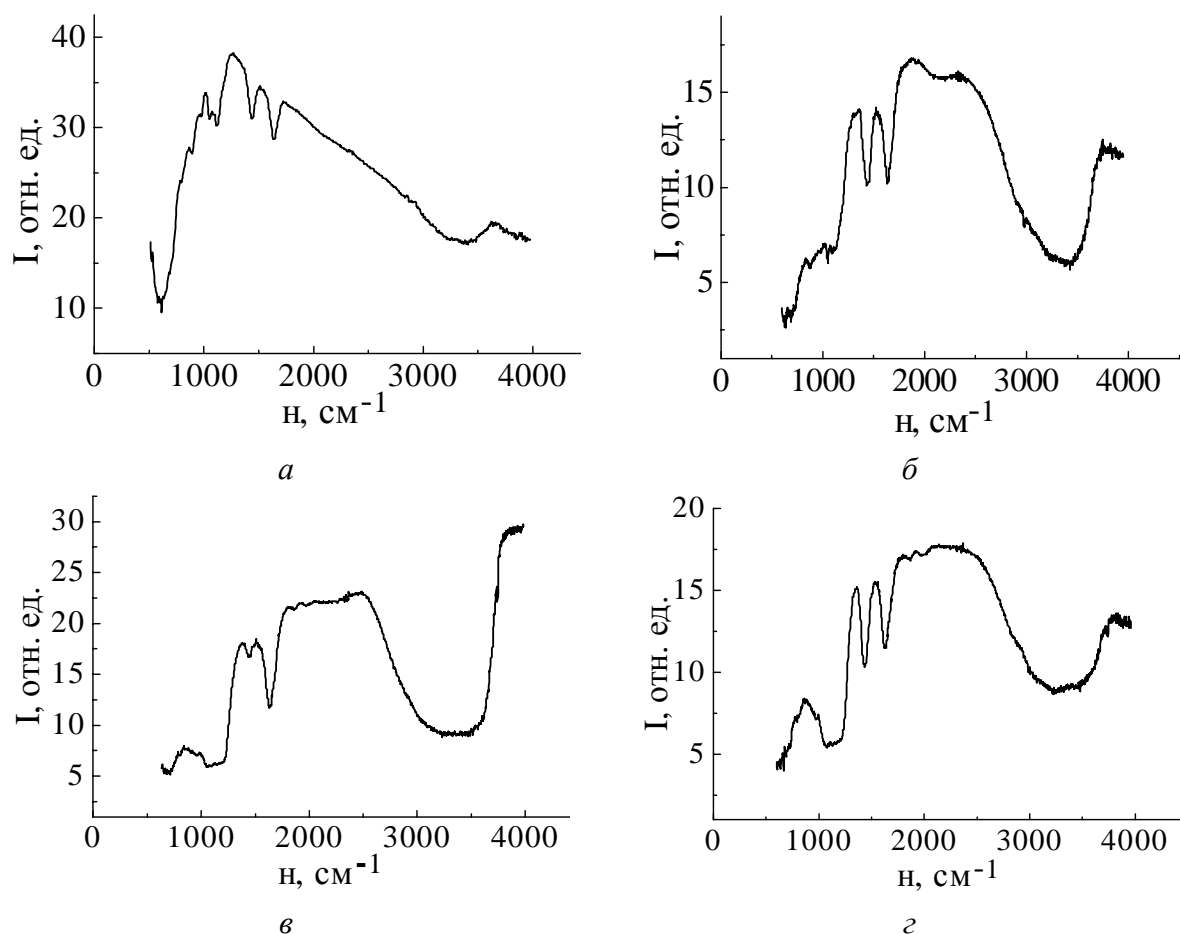


Рис. 2. ИК-Фурье спектры исходного магнетита (*a*) и наноконпозитов на основе магнетита, модифицированного SiO_2 (*б*, *в*, *з*). Содержание SiO_2 (*з*) в поверхностном слое 1 г магнетита: *б* – 0,1; *в* – 0,2; *з* – 0,3.

Известно [20, 21], что ПП 1070, 798, 465 см^{-1} характерны для каркасных колебаний и связей Si–O–Si в кремнеземе, 960 см^{-1} – относится к валентным колебаниям связей Si–O в группе Si–OX (X – чаще всего H или Me). Таким образом, полосы поглощения 980, 1079, 789 см^{-1} принадлежат колебаниям в поверхностных слоях SiO_2 , покрывающих магнетит. Можно предположить, что полоса поглощения 1052 – 1108 см^{-1} обусловлена образованием $(\text{SiO}_2)_n$ на поверхности магнетита, а 1180 – 1217 см^{-1} связана с хемосорбированными соединениями на его поверхности или химическими связями между поверхностью магнетита и SiO_2 . Следовательно, эти результаты свидетельствуют о наличии фазы SiO_2 на поверхности магнетита и о высокой вероятности образования связей $=\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}\equiv$.

Рассмотрение ИК-спектров наноконпозитов на основе магнетита, модифицированного TiO_2 (рис. 3, *a*) показывает, что наличие покрытия TiO_2 на поверхности магнетита приводит к существенным изменениям в спектрах отражения наноконпозитов. Так, для образцов с 0,2 г TiO_2 наблюдается широкая ПП в области 690, 957 см^{-1} , полоса поглощения от 1050 см^{-1} до 1211 см^{-1} , а также ПП 1439, 1635 см^{-1} , диффузная ПП 3300 – 3400 см^{-1} и узкая ПП 3740 см^{-1} .

Для определения соединений в поверхностном слое наноконпозитов был записан ИК спектр анатаза (рис. 3, *б*). Этот спектр имеет слабую ПП при 3689 см^{-1} , широкую ПП

3300 – 3400 см^{-1} , интенсивную ПП 1635 см^{-1} , ПП 1132, 1045 см^{-1} , и диффузную ПП 600 – 800 см^{-1} . Сравнение спектров нанокompозитов и анатаза свидетельствует об их сходстве. Действительно, ПП 600 – 800 см^{-1} , наблюдающаяся в обоих спектрах, по литературным данным [19, 20] связана с валентными колебаниями связи Ti–O. Диффузная ПП 3300 – 3400 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям гидроксильных групп адсорбированной воды в жидкой фазе.

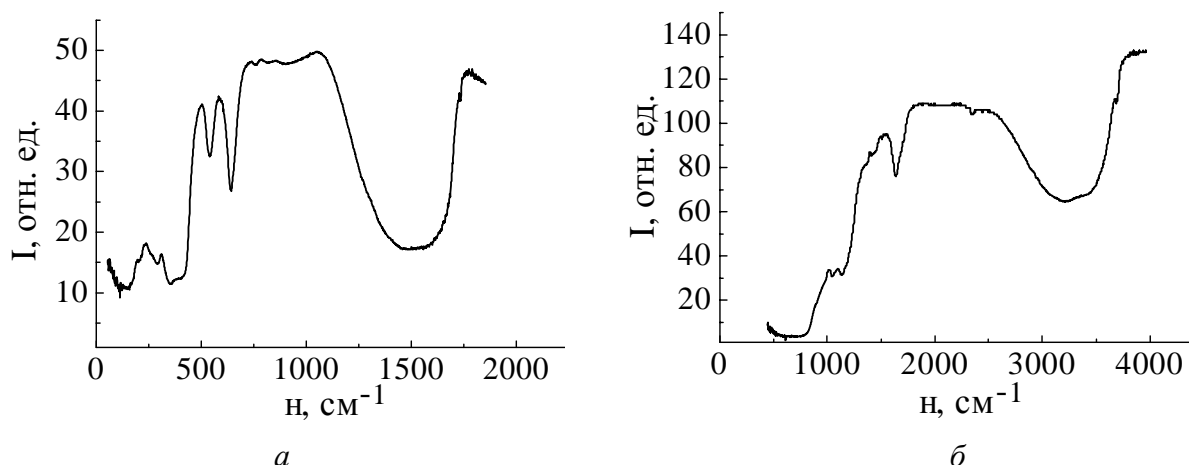


Рис. 3. ИК-Фурье спектры нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного TiO_2 (а), анатаза (б).

Согласно данным работам [21] для анатаза характерны две полосы поглощения при 3715 см^{-1} и 3680 см^{-1} , которые принадлежат валентным колебаниям свободных гидроксильных групп на поверхности TiO_2 . Тем не менее, ПП 3715 см^{-1} в полученном нами спектре анатаза не проявляется, а наблюдается лишь ПП 3680 см^{-1} . Для образцов нанокompозитов зарегистрирована только ПП 3743 см^{-1} , которая, по нашему мнению, принадлежит валентным колебаниям свободных гидроксильных групп на поверхности аморфного TiO_2 . Эта ПП более четко проявляется после нагревания до 723 К. Полоса поглощения 3740 см^{-1} наблюдается также для образцов кремнезема, нагретых до 673 – 723 К [20]. Таким образом, большинство основных полос поглощения нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и анатаза имеют близкие значения, что свидетельствует об идентификации фазы TiO_2 на поверхности магнетита. Тем не менее, нанокompозит, кроме упомянутых полос поглощения, которые наблюдаются для анатаза, имеет сплошную полосу поглощения от 1070 до 1211 см^{-1} . Можно предположить, что ПП от 1047 до 1121 см^{-1} могут принадлежать поверхностным группам TiO_2 на поверхности магнетита. Тем не менее, сплошная полоса поглощения от 1132 до 1211 – новая полоса, не характерная для анатаза или рутила [19, 21]. Наиболее вероятно, она принадлежит поверхностным соединениям, которые образовались при взаимодействии TiO_2 и магнетита.

Анализ данных ИК-Фурье спектроскопии позволяет сделать предположение, что гидроксильные группы, которые образовались в процессе гидролиза ортотитаната на начальной стадии синтеза, реагируют с гидроксильными группами на поверхности магнетита с образованием химических связей по типу $=\text{Fe}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$.

Спектры отражения порошков слоистых нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ отличаются от аналогичных спектров магнетита и нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Так, в спектре отражения нанокompозита, содержащего 0,1 г SiO_2 и 0,1 г TiO_2 на 1 г магнетита (рис. 4, а) не наблюдаются ПП, которые принадлежат магнетиту. В спектрах этого нанокompозита есть ПП, принадлежащие SiO_2 – 1070 см^{-1} и ПП в области 600 см^{-1} , которые обусловлены валентными колебаниями связи Ti–O в TiO_2 . В нанокompозите,

который содержит 0,2 г SiO₂ и 0,1 г TiO₂ на 1 г магнетита (рис. 4, б), наблюдаются ПП, принадлежащие преимущественно валентным колебаниям групп в SiO₂ (1073 см⁻¹ и 960 см⁻¹) и TiO₂ (в области 600 см⁻¹).

Увеличение массы покрытия TiO₂ в поверхностном слое до 0,3 г (в расчете на 1 г магнетита) в нанокompозите Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂, содержащем 0,1 г SiO₂, вызывает существенные изменения в ПП этого нанокompозита (рис. 4, в).

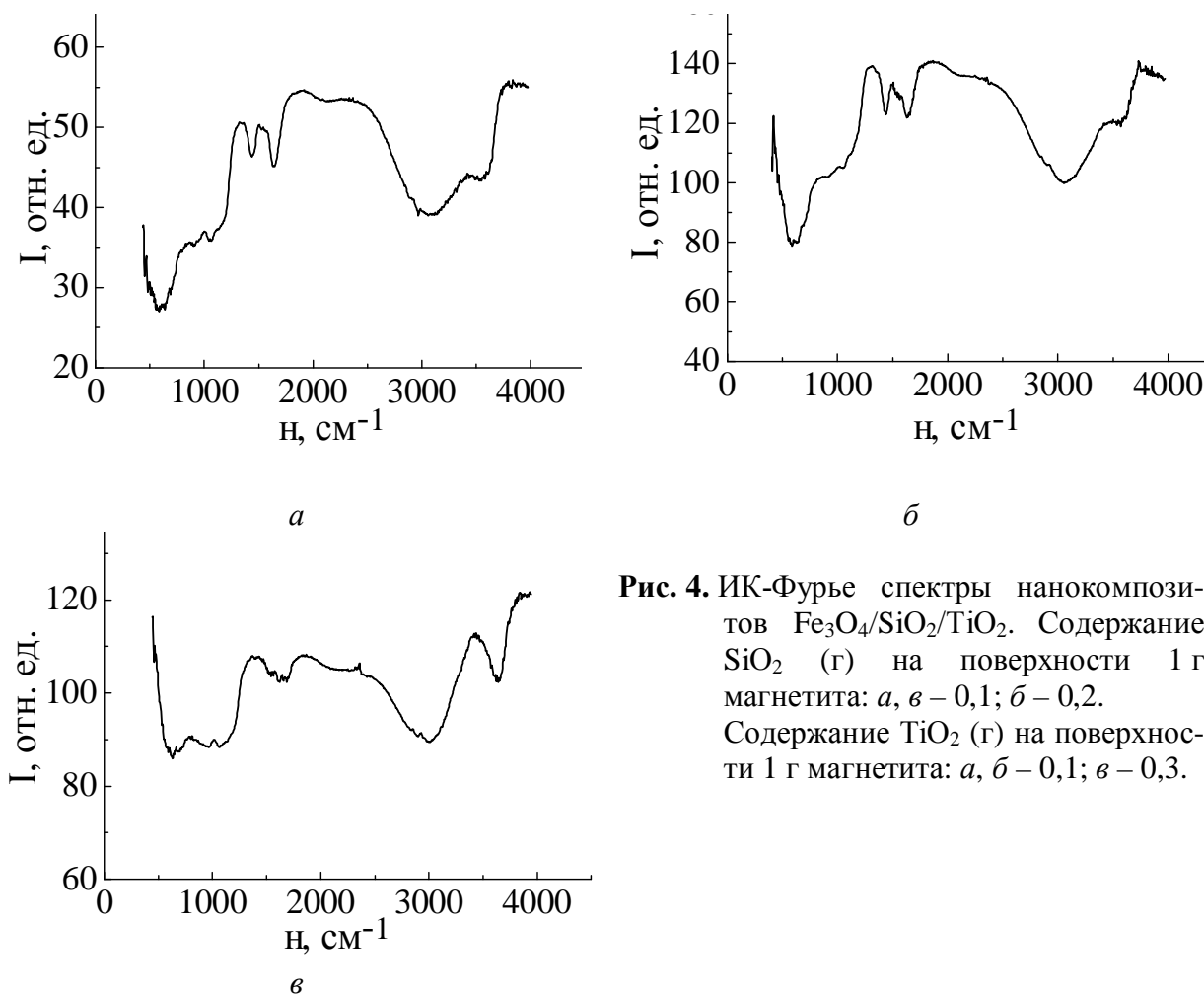


Рис. 4. ИК-Фурье спектры нанокompозитов Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂. Содержание SiO₂ (г) на поверхности 1 г магнетита: а, в – 0,1; б – 0,2. Содержание TiO₂ (г) на поверхности 1 г магнетита: а, б – 0,1; в – 0,3.

Для этих композитов обнаружены ПП, присущие только анатазу, 3636 см⁻¹, 1034 см⁻¹, 600 см⁻¹. Однако наличие покрытия SiO₂ на магнетите приводит к смещению ПП 3636 см⁻¹ по сравнению с ПП 3680 см⁻¹ (по литературным данным [21] и нашими результатами на 44 см⁻¹ и 53 см⁻¹ соответственно). Напомним, что ПП 3680 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям свободных гидроксильных групп на поверхности анатаза. Смещение ПП в сторону более низких частот связано, по нашему мнению, с тем, что TiO₂ в этом нанокompозите находится в аморфном состоянии, кроме того, взаимодействие со слоем SiO₂ и Fe₃O₄ вносит изменения в ПП поверхностного слоя TiO₂. Анализ полученных данных свидетельствует, что спектры нанокompозита на основе Fe₃O₄, содержащего 0,05 г SiO₂ и 0,15 г TiO₂ на поверхности магнетита, напоминают спектры образца, содержащего SiO₂, и анатаза.

Отметим, что все рассмотренные выше нанокompозиты имеют только такие общие ПП. Это диффузная ПП в диапазоне 2800 – 3500 см⁻¹, которая соответствует колебаниям гидроксильных групп воды в жидкой фазе и указывает на наличие водородных связей. ПП в области 1635 – 1660 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями

молекул воды, адсорбированной на поверхности нанокompозитов. Нанокompозиты, которые содержат не менее, чем 0,05 г TiO_2 в поверхностном слое всегда содержат ПП в области $600 - 700 \text{ см}^{-1}$, а нанокompозиты с внешним слоем SiO_2 (0,05 г на 1 г и более) всегда содержат ПП в области частот 1070 см^{-1} , которые характерны для колебаний связей Si-O-Si в кремнеземе и 960 см^{-1} . ПП 960 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям связей Si-O в Si-OX -группе [20, 21]. Увеличение концентрации OX -групп приводит к смещению этой полосы поглощения.

На основе полученных данных установлено, что наличие внешнего покрытия с SiO_2 или TiO_2 в количестве 0,15-0,20 г на 1 г магнетита в нанокompозитах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, а также $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ приводит к существенному изменению в соответствующих спектрах по сравнению с немодифицированным магнетитом или по сравнению с соответствующими спектрами в нанокompозитах ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) без поверхностного слоя TiO_2 . Это, по-видимому, свидетельствует о том, что покрытие с такой массой образует сплошной слой на поверхности магнетита в данных нанокompозитах.

Процессы превращения ТЭОС в SiO_2 и *n*-бутилортотитаната в TiO_2 Рентгеноструктурный, ДТА и ДТГ анализы

Для изучения процессов превращения ТЭОС на поверхности магнетита были приготовлены модельные образцы вариантов 1 – 8. Вариант 1 соответствует порошкам магнетита с нанокристаллическими размерами частиц, полученного по упомянутой методике его синтеза с дополнительным диспергированием в УЗДН-2 при частоте 22 кГц в течение 10 мин.

Нанокompозиты 2 – 5 получали согласно предложенной методике модифицирования магнетита SiO_2 с использованием модифицирующего агента ТЭОС. Содержание SiO_2 на поверхности магнетита в расчете на 1 г составляло соответственно для образцов 2 – 0,1 г, 3 – 0,2 г, 4 – 0,3 г, 5 – 0,5 г.

В модельном образце 6 содержание SiO_2 на поверхности магнетита составляло 0,2 г на 1 г, как и для образца 5. Модельный образец 6 получали следующим образом. Сначала проводили предварительный гидролиз ТЭОС в смеси этанола и воды, далее обрабатывали заданную навеску магнетита продуктами предварительного гидролиза ТЭОС, 10 мин подвергали ультразвуковому диспергированию, проводили сушку в течение 6 – 10 ч в сушильном шкафу при температуре 353 К. Эти стадии совпадают с начальными для образцов 2 – 5. Далее из полученного порошка брали навеску 0,5 – 0,7 г, помещали в печь дериватографа и нагревали со скоростью 10 град/мин до 1273 К. В связи с этим окончательные процессы конденсации продуктов гидролиза должны были осуществиться в печи дериватографа.

Образец 7 готовили следующим образом. Сначала образец 1 выдерживали во влажной атмосфере для полного гидроксирования его поверхности. После этого брали навеску магнетита, смешивали его с ТЭОС, помещали в печь дериватографа и нагревали до 1273 К. Назначение образца 7 в том, чтобы установить, происходит ли взаимодействие ТЭОС с полностью гидроксированным магнетитом.

Образец 8 представлял собой порошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с дегидроксированной поверхностью. Этот образец готовили нагреванием магнетита до 1173 К на воздухе в печи дериватографа. В процессе термообработки происходит превращение магнетита в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (по данным рентгеноструктурного анализа) и удаление гидроксильных групп из его поверхности.

Процессы превращения ТЭОС на поверхности магнетита в SiO_2 и *n*-бутилортотитаната в TiO_2 изучали методом ДТА и ДТГ. Для изучения структуры магнетита и нанокompозитов на его основе использовали рентгеноструктурный анализ. Данные ДТА и ДТГ свидетельствуют, что в магнетите при нагревании на воздухе (образец 1)

происходит ряд превращений (рис. 5, *a*). Так, в области температур 353 – 503 К на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект с минимумом при температуре 393 К, а максимальная скорость потери массы достигается при температуре 388 К. При этом в интервале температур 293 – 503 К потеря массы составляет 4,4 % от общей массы образца и происходит за счет физически адсорбированной воды. При повышении температуры ($T > 503$ К) на кривой ДТА наблюдается сначала участок, параллельный термографической оси, а потом происходит рост на ветви кривой в области температур 553 – 673 К. Соответственно, на кривой ДТГ наблюдается минимум при температуре 553 К. На основе анализа работ [21, 22] сделано предположение, что такой вид кривых ДТА и ДТГ в пределах температур 553 – 673 К связан с протеканием одновременно двух процессов: замыканием гидроксильных групп за счет их взаимодействия на поверхности магнетита и началом окисления его поверхности.

Следует отметить, что в интервале температур 673 – 853 К на кривой ДТА наблюдается эндотермический процесс с минимумом при температуре 733 К и экзотермический эффект с максимумом при $T = 793$ К. Для определения механизма превращения магнетита и его окисления наряду с исследованиями образца 1 в дериватографе на воздухе проводили последовательное нагревание аналогичного образца в области эндотермического эффекта (до температур 663 – 743 К) в атмосфере аргона. Кроме того, проводили рентгенофазовый анализ полученных образцов и исследовали в магнитном поле с помощью постоянного магнита.

Установлено, что нагревание магнетита (образец 1) от 293 до 663 К не вызывает изменений на рентгенограммах, тем не менее, начиная с 673 К, происходит его окисление до немагнитной фракции α -Fe₂O₃. Дальнейшее нагревание до 723 К, 743 К сопровождается переходом значительной части магнетита в α -Fe₂O₃. При исследовании образцов 1 в магнитном поле установлено, что при $T \geq 743$ К нанокристаллический магнетит значительно теряет магнитные свойства.

Таким образом, разложение магнетита происходит при температуре $T > 673$ К как в атмосфере аргона, так и на воздухе, т.е. не зависит от кислорода воздуха. Этому процессу отвечает реакция:



В [21] приведено несколько моделей дегидроксилирования поверхности оксидов. Согласно моделям Пэри взаимодействие поверхностных гидроксильных групп сопровождается удалением воды и образованием поверхностного слоя ионов кислорода. По мнению авторов [24] вследствие образования ионов кислорода на поверхности оксидов происходит диффузия отрицательных ионов кислорода в глубинные слои решетки и диффузия к поверхности катионов решетки. Можно предположить, что в результате этих процессов и образования дефектов происходит разрушение решетки магнетита. Поэтому экзотермический эффект, наблюдающийся на кривой ДТА с максимумом при температуре 793 К, мы отнесли к процессу окисления оксида железа FeO, который образуется после распада магнетита.

Точка Кюри (переход второго рода), выше которой магнетит теряет ферромагнитные свойства, по литературным данным для микрокристаллического магнетита находится в области температур 823 – 873 К [25]. Однако в связи с переходом нанокристаллического Fe₃O₄ в α -Fe₂O₃ при более низких температурах точка Кюри на термограммах четко не проявляется.

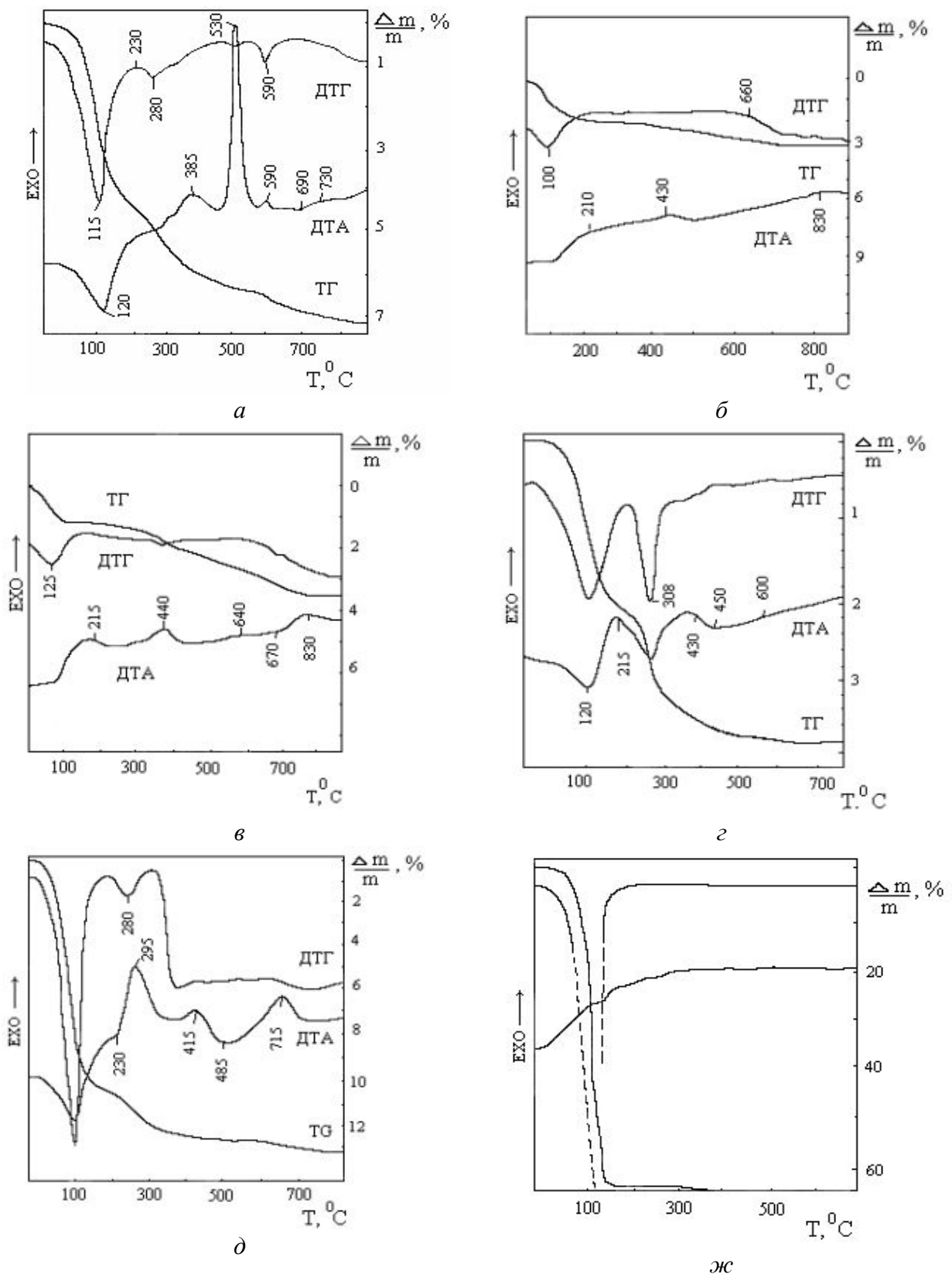


Рис. 5. Кривые ДТА и термогравиметрии образцов исходного магнетита (*a*), и нанокompозитов на его основе, модифицированного SiO₂. Содержание SiO₂ на поверхности 1 г магнетита для различных вариантов нанокompозитов: *б* – вариант 3 (0,2 г); *в* – вариант 5 (0,5 г); *г* – вариант 6; *д* – вариант 7; *ж* – вариант 8.

Исходя из полученных термограмм, можно считать, что основные процессы окисления оксида железа заканчиваются при температурах $T \leq 873$ К и практически весь магнетит переходит в α - Fe_2O_3 . О превращении магнетита в α - Fe_2O_3 свидетельствуют данные рентгенофазового анализа. Кроме того, в области температур 953 – 983 К четко проявляется переход второго рода. Этот переход мы интерпретировали как точку Нееля – температуру антиферромагнитного разупорядочения в частичках α - Fe_2O_3 . Он проявляется в виде излома кривой ДТА в области перехода и смещении термографической оси относительно оси координат. По литературным данным точка Нееля α - Fe_2O_3 находится в пределах 958 – 963 К, т.е. полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными [25]. Таким образом, область эксплуатации порошка рассмотренного нанокристаллического магнетита без потери его магнитных свойств не может превышать 673 К.

Рассмотрим превращения, которые происходят в структуре нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, анализируя данные ДТА и термогравиметрического анализа для образцов 2 – 8. Как видно из рис. 5 (б, в) на кривых ДТА для образцов 3 и 5 четко проявляются эндотермические эффекты с минимумами при $T = 373$ и 398 К соответственно. Эти эффекты, как и для немодифицированного магнетита, отвечают потере физически адсорбированной воды. При дальнейшем повышении температуры существенных изменений на кривых ДТА и ДТГ не наблюдается в связи с тем, что процессы гидролиза и конденсации ТЭОС в образцах 3 и 5 заканчиваются до проведения этих исследований. При нагревании в печи дериватографа образца 3 от 293 до 1273 К значение потери массы ($\Delta m/m_1$) составляет лишь 3,02 %. Значительная часть массы теряется при нагревании от начальной температуры до 473 К ($\Delta m/m_1 = 1,65$ %). При повышении температуры ($T > 473$ К) происходит дегидроксилирование поверхности нанокомпозитов. Тем не менее, при нагревании от 473 до 1273 К теряется лишь 1,37 % от общего значения начальной массы образца. Низкие значения потери массы также дают основание предположить, что для образцов 3 и 5 процессы гидролиза ТЭОС, поликонденсации и разрушения полимерного покрытия $(\text{SiO}_2)_n$ осуществляли до температуры 673 К.

Для определения превращений, наблюдающихся при гидролизе ТЭОС и поликонденсации, проанализируем процессы, которые происходят при нагревании образца 6. В этом случае до проведения термографических исследований уже был осуществлен ряд стадий синтеза (предварительный гидролиз ТЭОС, смешивание в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2, сушка при 353 К в течение 10 ч). Вид кривых ДТА, ТГ и ДТГ для образца 6 существенным образом отличается от аналогичных кривых образцов 3 и 5. Кроме эндотермического минимума, который наблюдается на кривой ДТА при $T = 393$ К (рис. 5, з), при $T = 583$ К также наблюдается минимум. Наличие эндотермического процесса в области 293 – 488 К связано с удалением остатков этилового спирта и воды, оставшейся на поверхности нанокомпозитов в процессе частичной поликонденсации продуктов гидролиза ТЭОС. Область температур 488 – 581 К, по нашему мнению, соответствует окончательным процессам поликонденсации олигомеров, которые образовались при $T < 488$ К. Экзотермическому процессу поликонденсации соответствует плечо максимума при $T = 543$ К. Эндотермический минимум при $T = 581$ К, наиболее вероятно, связан с разрушением связей в полимере $(\text{SiO}_2)_n$ и образованием небольших кластеров SiO_2 на поверхности магнетита. Дальнейшее повышение температуры приводит к дегидроксилированию покрытия из диоксида кремния.

Образец 7 предназначен для определения вероятности образования связей между ТЭОС и гидроксильными группами на поверхности магнетита. Как видно из рис. 5, д в области температур $293 < T < 473$ К происходит эндотермический процесс, которому соответствует минимум на кривых ДТА и ДТГ при $T = 373$ К. Наличие этого процесса

связано с удалением физически сорбированной воды с поверхности магнетита и ТЭОС, который не адсорбировался на поверхности магнетита. Расчеты по потере массы в области температур от 293 до 473 К свидетельствуют о том, что адсорбировалось только 13,9 % от общей массы ТЭОС, а остальная часть ТЭОС испарилась. Известно, что температура кипения ТЭОС составляет 458 К. Поэтому при температуре 473 К неадсорбированный на поверхности магнетита ТЭОС должен был превратиться в пар и улететь. Следует отметить, что в области температур $293 < T < 473$ К происходит гидролиз ТЭОС за счет адсорбированной воды на поверхности магнетита. Тем не менее, значительный эндотермический процесс испарения ТЭОС (рис. 4, д) перекрывает экзотермический эффект этого процесса. При дальнейшем повышении температуры (образец 7) в области температур 503 – 623 К на кривых ДТА и ДТГ наблюдается экзотермический процесс с максимумом при 568 К (рис. 5, д). Вид этого эффекта характерен для процессов полимеризации мономеров и олигомеров [26]. На термограммах магнетита в вышеупомянутой области такого эффекта нет. Его появление связано с поликонденсацией продуктов гидролиза ТЭОС. В результате поликонденсации образуется вода, о чем свидетельствует повышение скорости потери массы при температурах $T > 503$ К и минимум на кривой ДТА при $T = 503$ К. Известно [26], что при $T > 573$ К происходят процессы окисления и термодеструкции полисилоксанов. Поэтому эндотермический минимум, наиболее вероятно, отвечает процессу разрушения связей Si–O–Si и образованию низкомолекулярных продуктов SiO₂. Дальнейшее повышение температуры вызывает появление экзотермических процессов с максимумом при T 688 и 988 К. При температурах $T > 773$ К происходит дегидроксилирование поверхности магнетита, покрытого слоем SiO₂, окисление магнетита и образование α -Fe₂O₃ (по данным рентгенофазового анализа).

Для определения возможности протекания адсорбции ТЭОС на дегидроксилированной поверхности оксида железа проанализированы данные ДТА и ДТГ для образца 8 (рис. 5, ж). Установлено, что на поверхности образца α -Fe₂O₃, который образовался в результате окисления магнетита, ТЭОС не адсорбируется. Из рис 5, ж видно, что существенных изменений на кривых ДТА и ДТГ, в отличие от образца 8, не происходит. Такие результаты являются следствием того, что на дегидроксилированной поверхности образца α -Fe₂O₃, образовавшегося в результате окисления магнетита и нагревания до 1273 К, адсорбция ТЭОС не происходит.

Таким образом, анализ поведения модельных образцов 7 и 8 при термографических исследованиях показывает, что на увлажненной поверхности магнетита возможна адсорбция ТЭОС и его олигомеров, в области температур 503 – 623 К заканчиваются процессы поликонденсации продуктов гидролиза, а при $T > 573$ К происходит разрушение связей в полимере с удалением воды. Наличие покрытия из SiO₂ на поверхности магнетита подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии.

Нами проведено также сравнение термической стойкости образцов немодифицированного магнетита и нанокompозитов на основе магнетита, покрытого SiO₂. С использованием данных рентгенофазового анализа и испытания магнитных характеристик выше было показано, что при $T = 673...743$ К даже в атмосфере аргона происходит распад магнетита и образование немагнитной фракции α -Fe₂O₃.

В отличие от немодифицированного магнетита (образец 1) в порошках нанокompозитов, которые содержат SiO₂ в количестве 0,2-0,5 г в поверхностном слое 1 г магнетита и выдержанных при 673 – 773 К, фракция α -Fe₂O₃ не наблюдается (рис. 6).

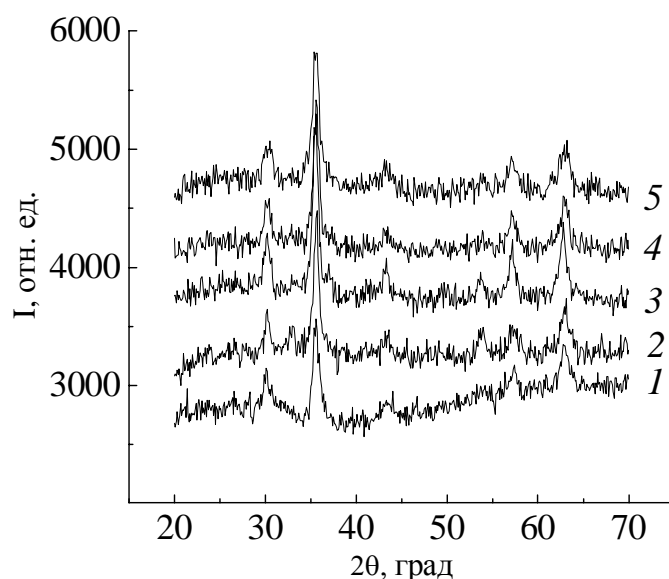


Рис. 6. Дифрактограммы образцов исходного магнетита (1) и магнетита, модифицированного диоксидом кремния с его содержанием 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5) г на 1 г магнетита, выдержанных при температуре 673 К.

На дифрактограммах нетермообработанного магнетита (кривая 1), и магнетита, термообработанного при $T=673$ К и модифицированного SiO_2 в количестве 0,2 – 0,5 г на 1 г магнетита (кривые 3 – 5), наблюдаются пики (при $2\theta = 30,1; 35,6; 44; 53,3; 57,4; 62,8$ град. с межплоскостными расстояниями 2,96; 2,52; 2,05; 1,71; 1,60; 1,47 град.), что соответствуют кристаллической фазе магнетита Fe_3O_4 (JCPDS № 19-629) с кубической сингонией. При минимальном содержании модификатора (0,1 г) на дифрактограмме появляется слабый пик (при $2\theta = 33,1^\circ$ с межплоскостным расстоянием 2,7 Å), который соответствует фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 33-664). Расчеты показали, что минимальная толщина слоя, препятствующего окислению частичек магнетита, обеспечивается модифицированием 0,15-0,18 г SiO_2 на 1 г магнетита, т.е. 1,5-1,8 мг на 1 м^2 магнетита. Таким образом, с помощью данных полного ДТА, ДТГ и рентгенофазового анализа показано, что наличие сплошного покрытия на поверхности магнетита препятствует его окислению.

Кроме приведенных результатов, нами с использованием формулы Шерера [27] были определены размеры кристаллитов магнетита и нанокомпозитов. Для немодифицированного магнетита они составляют 30 – 50 нм, для образцов 3 – 5 10 – 15 нм. Таким образом, модифицирование поверхности в соответствии с предложенной методикой приводит к уменьшению размеров нанокристаллитов магнетита в нанокомпозитах. При этом повышение массы покрытия от 0 до 0,5 г на 1 г поверхности магнетита вызывает увеличение удельной поверхности от $99\text{ м}^2/\text{г}$ (образец 1) до $130\text{ м}^2/\text{г}$ (образец 5).

На основании полученных данных установлено, что оптимальный температурный режим термообработки полученных нанокомпозитов не должен превышать 673-723 К. Действительно, их выдержка в атмосфере аргона 2 ч при $T = 673\text{-}723$ К не приводит к окислению магнетита в нанокомпозитах, покрытых SiO_2 . Тем не менее, нагревание этих нанокомпозитов выше 673 К приводит к необратимому дегидроксилированию покрытия SiO_2 , что нежелательно для адсорбентов [21].

Ранее [23] с помощью метода рентгеноструктурного анализа исследована структура нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и показано, что модифицирование магнетита *n*-бутилортотитанатом с последующей термообработкой в течение 2 ч при температуре 723 К в атмосфере аргона приводит к образованию некристаллической фазы соединения

титана, способствующей понижению интенсивности пиков магнетита и росту интенсивности рассеяния в угловой области дифрактограммы, где чаще всего наблюдается диффузное гало для аморфных веществ. Установлено также, что минимальная толщина слоя, препятствующего окислению частичек магнетита, обеспечивается модифицированием 0,15 – 0,2 г TiO_2 на 1 г магнетита, или 0,15 – 0,2 мг на 1 м^2 . Найдено, что покрытие с содержанием TiO_2 0,2 мг и выше на 1 м^2 поверхности магнетита повышает термическую стабильность нанокompозитов по сравнению с немодифицированным магнетитом. Отметим, что такое покрытие с TiO_2 рентгеноаморфное и пиков, характерных для анатаза, на рентгенограммах не наблюдается (рис 7).

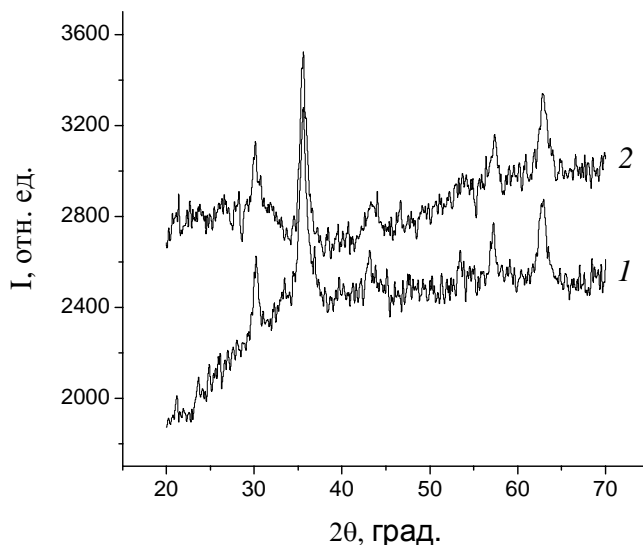


Рис. 7. Дифрактограммы образцов исходного магнетита (1) и магнетита, модифицированного диоксидом титана (2).

Необходимо было выяснить, при каких температурах желательно вести термообработку, чтобы достичь разложения продуктов гидролиза *n*-бутилортотитаната и сохранить адсорбционные свойства нанокompозитов. По данным авторов [21] нагревание при температурах $T > 673 \text{ К}$ может привести к необратимому процессу потери гидроксильных групп на поверхности оксидов (SiO_2 , TiO_2), что нежелательно для адсорбентов. Поэтому дальнейшая термообработка нанокompозитов выше температур 673-723 К нецелесообразна. Кроме того, кристаллизация аморфного TiO_2 в анатаз, по нашему мнению, также может снизить активность поверхностного слоя нанокompозита. Представляло интерес исследовать процессы превращения *n*-бутилортотитаната в TiO_2 на поверхности нанокompозита.

Раньше [18] при разработке нанокompозитов на основе терморасширенного графита (ТРГ), модифицированного TiO_2 , нами уже изучались процессы превращения *n*-бутилортотитаната на поверхности ТРГ. С помощью методов ДТА, ДТГ и рентгеноструктурного анализа установлено, что при превращении *n*-бутилортотитаната в TiO_2 наблюдается ряд экзотермических и эндотермических эффектов. Так, экзотермический процесс с максимумом на кривой ДТА и минимумом на кривой ДТГ отнесен нами к полимеризации *n*-бутилортотитаната, эндотермический эффект с минимумом при 678 К – к разрыву связей в полимерном покрытии и образованию аморфного TiO_2 , а экзотермический эффект в области температур 702 – 831 К с максимумом при 760 К – к процессам кристаллизации TiO_2 в анатаз. Для изучения

процессов превращения *n*-бутилортотитаната на поверхности магнетита было выбрано несколько образцов, полученных в соответствии с методикой модифицирования магнетита TiO₂ с содержанием его 0,2 и 0,3 г на 1 г магнетита с температурой термообработки 673 К, а также модельный образец, полученный из расчета 0,2 г TiO₂ на 1 г магнетита, высушенный при 373 К в течение 6 ч без дальнейшей термообработки.

Анализ термографических исследований модельного образца (рис. 8) свидетельствует о том, что при повышении температуры на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект с минимумом при T 393 К, которому соответствует минимум при этой же температуре. Наличие этих процессов мы отнесли к потере образцом воды.

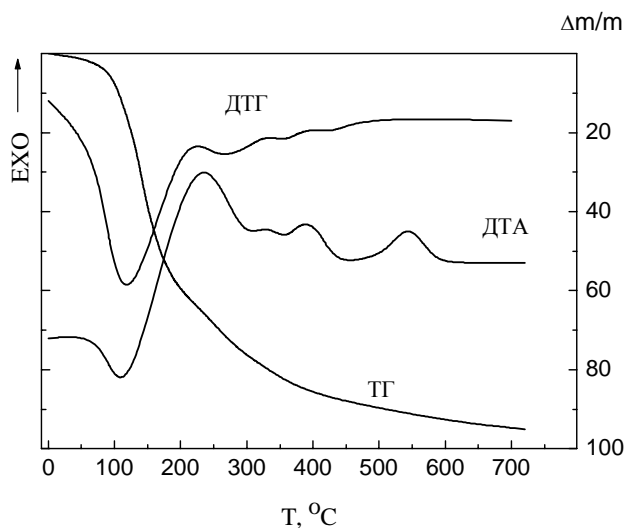


Рис. 8. Кривые ДТА и термогравиметрии модельного образца нанокompозита на основе магнетита, модифицированного частично гидролизированным *n*-бутилортотитанатом.

В области температур 473-573 К наблюдается экзотермический эффект с максимумом при 528 К, а на кривой ДТГ при температуре 523 К – минимум. Наличие экзотермического эффекта мы отнесли к процессам полимеризации (поликонденсации) олигомеров *n*-бутилортотитаната, как и в работе [18]. В результате этого процесса выделяется вода, поэтому происходит увеличение скорости потери массы. Из полученных данных видно, что процесс поликонденсации олигомеров на поверхности магнетита происходит при температуре немного ниже, чем на поверхности ТРГ. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению эндотермических эффектов с минимумом при температуре 634 и 753 К. Эти эффекты мы связываем с разрывом связей в полимерной цепи полититанатов и образованием аморфного TiO₂. В области температур 753 – 858 К на кривой ДТА наблюдаем эффект с максимумом при T 818 К, который мы отнесли к процессу кристаллизации аморфного TiO₂ в анатаз. Полученные данные согласуются с результатами исследований превращения *n*-бутилортотитаната в TiO₂ на поверхности ТРГ [18].

Следует отметить, что процессы превращения *n*-бутилортотитаната в значительной мере зависят от условий термообработки образцов нанокompозитов. При условии недостаточного времени для термообработки в атмосфере аргона процессы полимеризации олигомеров *n*-бутилортотитаната могут осуществляться при повторной термообработке, а также при нагревании образца нанокompозита в печи дериватографа. Для нанокompозита магнетит/TiO₂ с содержанием 0,2 г TiO₂ на 1 г магнетита (время термообработки 30 мин при T 673 К) на кривой ДТА в области температур 503 – 753 К

наблюдается экзотермический эффект с максимумом при $T=637$ К. Этот эффект мы отнесли к процессам полимеризации олигомеров ортотитаната, которые не были удалены в процессе предыдущей термообработки. Минимумы при 753 и 823 К, по нашему мнению, отвечают разрыву связей в полимерных цепях полтитаната. В области температур 823 – 881 К (с экзотермическим пиком при $T=853$ К) происходит кристаллизация TiO_2 в анатаз.

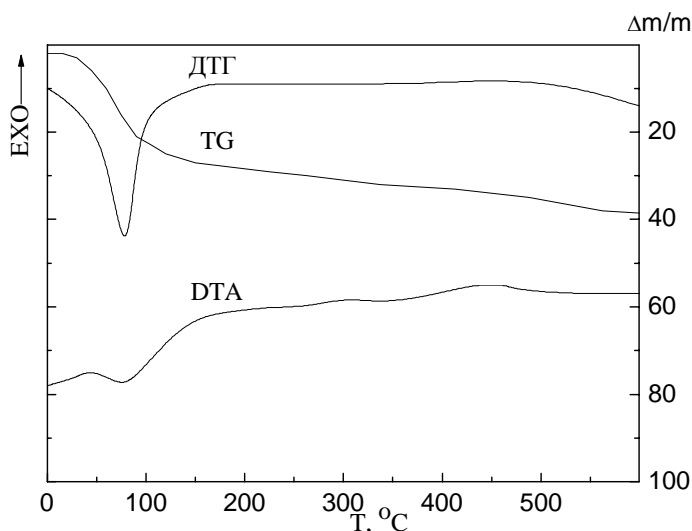


Рис.9. Кривые ДТА и термогравиметрии нанокompозита $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$.

Рассмотрим данные термографических исследований для образцов $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ (рис. 9). Для этих образцов процессы превращения ТЭОС и *n*-бутил-ортотитаната в SiO_2 и TiO_2 происходят при термообработке $T = 673$ К и времени выдержки в атмосфере аргона на протяжении 2 ч. Например, для образца нанокompозита $Fe_3O_4/0,1SiO_2/0,3TiO_2$ эндотермические пики на кривых ДТА и ДТГ наблюдаются при $T = 378$ К (рис. 9). Наличие этих пиков связано с выделением воды, адсорбированной на поверхности нанокompозита. Нагревание порошка нанокompозита до температур, больших 273 К, не приводит к появлению существенных экзотермических или эндотермических эффектов на термограммах. Отметим, что при нагревании нанокompозита до температур кристаллизации TiO_2 превращения его в анатаз также не наблюдается.

РФС нанокompозитов

Одной из важных характеристик, которые должны быть присущи магнитоуправляемым слоистым нанокompозитам Fe_3O_4/SiO_2 , Fe_3O_4/TiO_2 , и $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ – это стойкость против расслаивания в воде при нормальных условиях и повышенных температурах. В связи с этим возникает необходимость оценить вероятность образования адсорбционных или химических связей типа Fe–O–Si и Fe–O–Ti на границе раздела фаз $Fe_3O_4-SiO_2$ и $Fe_3O_4-TiO_2$. Для этой цели полезны методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), ИКС с Фурье-накоплением, ДТА и ДТГ. Последние методы рассмотрены нами раньше; данные РФС некоторых полученных нанокompозитов приведены ниже. При исследовании электронной структуры поверхности наночастичек методом РФС спектры Si 2p- и O 1s-уровней, а также Ti 2p_{3/2} – разлагались на отдельные компоненты. Полная ширина на половине высоты линии (ПШПВ) составляла для уровней Si 2p и Ti 2p_{3/2} 2,2 эВ, для O 1s– 1,4 эВ

соответственно. Разложение проводили методом Гаусса – Ньютона. Площадь компонент определяли после вычитания фона по методу Ширли [28].

Для исследования структуры поверхности методом РФС были выбраны 7 модельных образцов. В модельных образцах 1–3 содержание SiO_2 в поверхностных слоях нанокompозитов составляло 0,1 г на 1 г магнетита. В модельном образце 1 процессы гидролиза осуществлялись частично. Для получения этого образца сначала проводили предварительный гидролиз ТЭОС в смеси этанола и воды, далее обрабатывали заданную навеску магнетита продуктами предварительного гидролиза ТЭОС, подвергали ультразвуковому диспергированию, проводили сушку в сушильном шкафу при температуре 353 К. Образец 2 получали на начальной стадии аналогично образцу 1, а затем его нагревали и выдерживали в атмосфере аргона при $T=543$ К в течение 1 ч. Образец 3 получали по такой же методике и выдержке при температуре 673 К 2 ч. Содержание SiO_2 в образце 4 составляло 0,2 г на 1 г магнетита, этот образец получали аналогично образцу 3. Образцы 5 и 6 содержали на 1 г магнетита 0,1 г и 0,2 г TiO_2 соответственно. Образец 7 – нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, включающий 0,1 г SiO_2 и 0,1 г TiO_2 на 1 г магнетита.

РФ спектры Si 2p- и O 1s- уровней исследованных образцов и результаты разложения на компоненты представлены на рис. 10 – 13. Из рис. 10, 11 видно, что нагревание образца 1 с частично гидролизированным ТЭОС при температуре 543 К и 673 К приводит к существенным изменениям в РФ спектре. Компоненту $E_{\text{св}} \text{Si } 2p=101,7$ эВ можно отнести к связи олигомеров ТЭОС с магнетитом, компоненту $E_{\text{св}} \text{Si } 2p=102,8$ эВ – к $\text{Si}(\text{OH})_4$. Максимуму Si 2p – линии (компонента $E_{\text{св}} \text{Si } 2p=103,8$ эВ) соответствует фаза SiO_2 . Ранее [7] при исследовании структуры поверхностного слоя магнетита, модифицированного полимером γ -аминопропилтриэтоксисиланом, было установлено, что компонента связи Fe–O–Si отвечает $E=101,7$ эВ. Таким образом, выдержка образца 3 при 673 К приводит к образованию 96,3 % SiO_2 и 4,7 % Fe–O–Si на поверхности магнетита. Из рис. 9 видно, что нагревание до 673 К приводит к изменению формы O 1s-линии в этом образце, которое связано с резким уменьшением вклада от OH-групп I типа ($E_{\text{св}} \text{O } 1s=531,0$ эВ). Максимумы компонент на рис. 10 соответствуют O 1s-уровням атомов кислорода O^{2-} оксидных решеток ($E_{\text{св}} \text{O } 1s=530$ эВ) [29–31], компоненты $E_{\text{св}} \text{O } 1s=531,1$ эВ; $E_{\text{св}} \text{O } 1s=533,4$ эВ соответствуют молекулам воды [30, 31].

Анализ значений энергий связи и особенностей формы Fe 2p- и Fe 3p-линий в образцах 1 и 2 указывает на присутствие на поверхности ядра наночастичек фаз Fe_3O_4 и Fe–O–OH. В образце 3 возрастает вклад фазы Fe_2O_3 . Наличие фазы Fe_2O_3 в образце, который содержит 0,1 г SiO_2 на 1 г магнетита, подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа. Тем не менее, увеличение покрытия до 0,2 г SiO_2 на 1 г магнетита (образец 4) препятствует его окислению при термообработке.

Вычисленные с использованием интегральных интенсивностей Fe 2p-линий толщины оболочек на наночастичках магнетита для образцов 1, 2 и 3 составляют соответственно 0,7; 0,9 и 1,1 нм.

В РФ-спектрах образцов 5, 6 максимум Ti 2p-линии соответствует фазе TiO_2 (компонента $E_{\text{св}} \text{Ti } 2p=458,6$ эВ) [30]. Компоненту $E_{\text{св}} \text{Ti } 2p=458,2$ эВ можно связать с вкладом от Ti^{3+} -состояния. Рост числа Ti^{3+} состояний в парном слое может быть связан или с формированием слабо координированных по кислороду позиций титана, или заменой атома кислорода на OH-группу $\text{Ti}^{4+}\text{-O} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}\text{-OH}$. Из рис. 11 видно, что соотношение между Ti^{4+} и Ti^{3+} остается постоянным. Компонента в области $E_{\text{св}} \text{Ti } 2p=459,7$ эВ может отвечать Fe–O–Ti и присутствует только в спектре образца 5.

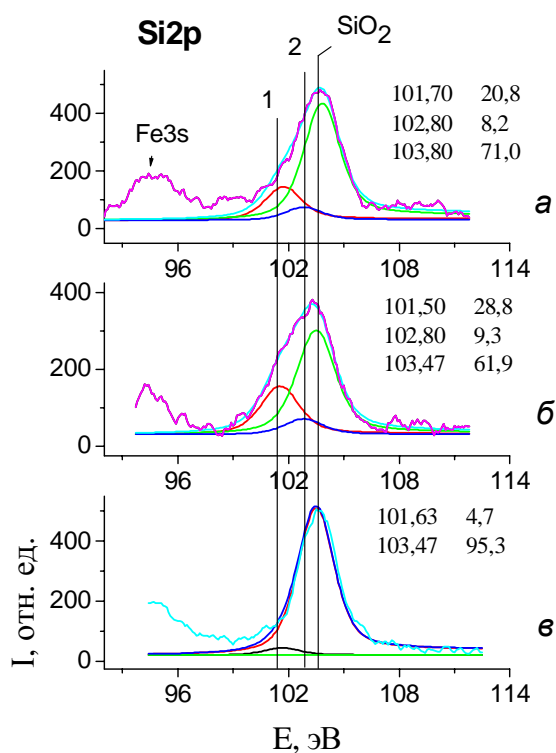


Рис. 10. РФ-спектры Si 2p-уровня атомов кремния, разложенные на компоненты для модельных образцов нанокomпозитов 1-3 (а-в), содержащих 0,1 г SiO₂ на 1 г магнетита.

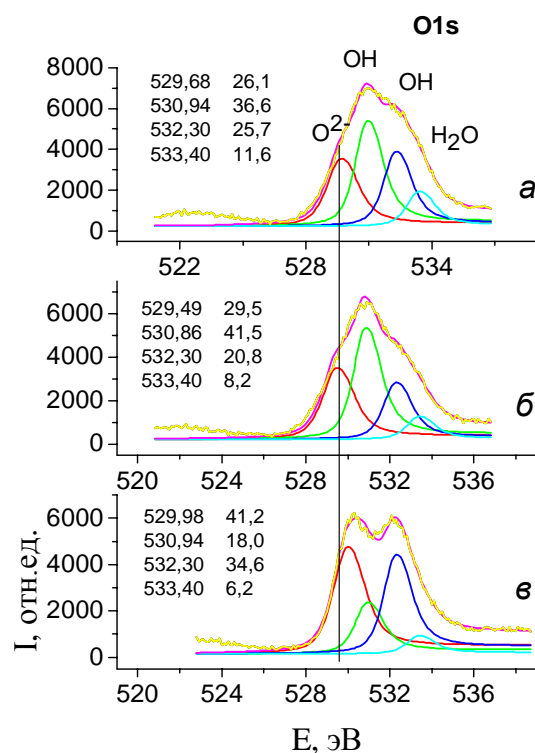


Рис. 11. РФ-спектры O 1s-уровня атомов кислорода, разложенные на компоненты для модельных образцов нанокomпозитов 1-3 (а-в), содержащих 0,1 г SiO₂ на 1 г магнетита.

Максимумы компонент на рис. 12 соответствуют O 1s-уровням атомов кислорода O²⁻ оксидных решеток ($E_{\text{св}} \text{ O } 1s \approx 530,1 \text{ эВ}$) [29 – 31], OH-групп первого ($E_{\text{св}} \text{ O } 1s \approx 531,1 \text{ эВ}$) и второго ($E_{\text{св}} \text{ O } 1s \approx 532,2 \text{ эВ}$) типов [28], молекул H₂O ($E_{\text{св}} \text{ O } 1s \approx 533,4 \text{ эВ}$) [30, 31]. Из рис. 12 видно, что форма O 1s-линий в образцах 5 и 6 значительно изменяется вследствие перераспределения вкладов от OH-групп I и II типов. Расчеты с использованием интегральных интенсивностей Fe 2p- и Fe 3p- линий толщины оболочек на наночастичках магнетита для образцов 5 и 6 привели к значениям, равным соответственно 0,4 и 0,7 нм.

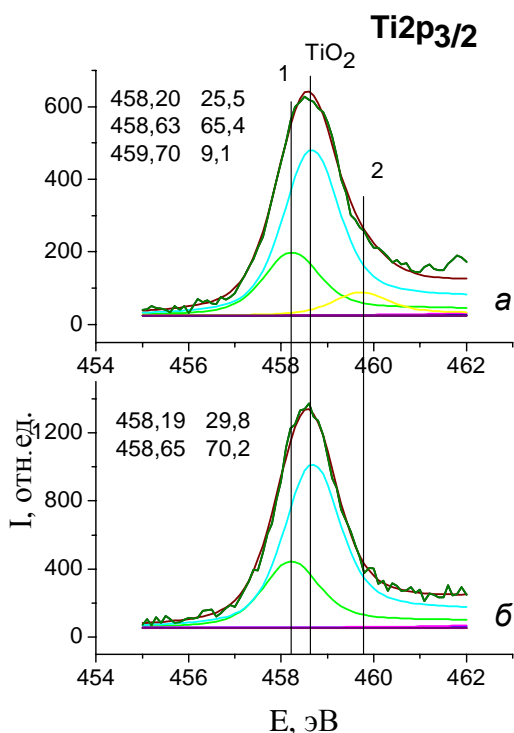


Рис. 12. РФ-спектры Ti 2p-уровня атомов титана, разложенные на компоненты для модельных образцов нанокompозитов, содержащего 0,1 г (а) и 0,25 г (б) TiO₂ на 1 г магнетита.

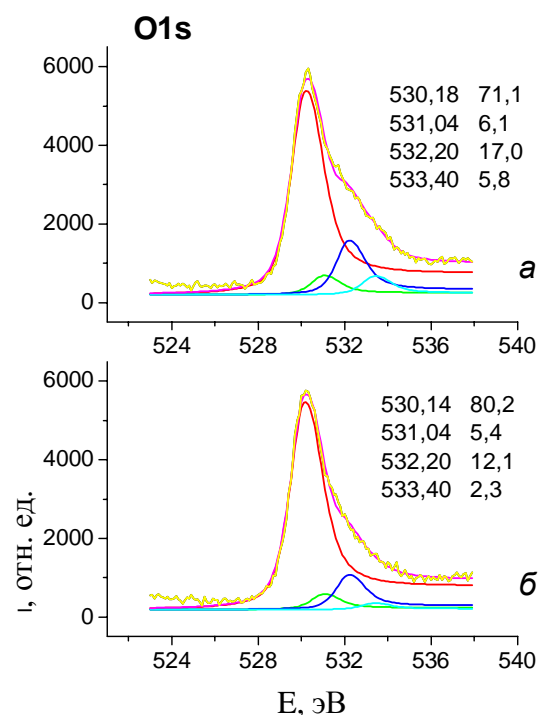


Рис. 13. РФ-спектры O 1s- уровня атомов кислорода, разложенные на компоненты для модельных образцов нанокompозитов, содержащего 0,1 г (а) и 0,25 г (б) TiO₂ на 1 г магнетита.

Анализ значений энергии связи и особенностей формы Fe 2p- и Fe 3p- линий в образцах 5 и 6 указывает на наличие на поверхности ядра наночастичек фаз Fe₃O₄, Fe₂O₃ и FeOOH. Следует отметить, что с помощью метода РФС идентифицирована фаза TiO₂ и SiO₂ в нанокompозите Fe₃O₄/SiO₂. Из полученных данных видно, что поверхность магнетита в нанокompозитах Fe₃O₄/SiO₂, Fe₃O₄/TiO₂ содержит гидроксильные группы -ОН и воду, даже после термообработки нанокompозитов до 673 К. Это, вероятно, свидетельствует о том, что ОН-групп было достаточно для проведения гидролиза ТЭОС и *n*-бутилортотитаната. Действительно, наличие адсорбционной воды на поверхности магнетита показано методами ДТА и ДТГ. Таким образом, после обработки магнетита олигомерами ТЭОС или *n*-бутилортотитанатом реакция гидролиза идет непосредственно на поверхности магнетита и образование адсорбционных связей олигомеров с поверхностью достаточно достоверно.

Наличие компонент с E=101,7 эВ в спектрах Si 2p- и E = 459,7 эВ в спектрах Ti 2p_{3/2} также может быть причиной образования связей соответственно Fe–O–Si и Fe–O–Ti. Кроме того, данные ИК спектроскопии порошков нанокompозитов Fe₃O₄/SiO₂ свидетельствуют о наличии сплошной полосы поглощения 1180–1217 см⁻¹. Эта ПП, по нашему мнению, отвечает хемосорбированным соединениям на поверхности магнетита, или химическим связям между поверхностью магнетита и SiO₂. При исследовании порошков Fe₃O₄/TiO₂ обнаружена также новая сплошная полоса поглощения в области от 1132 до 1211 см⁻¹, что не характерно для анатаза или рутила. Появление этой полосы мы связываем с образованием связей Fe–O–Ti. Данные ДТА также свидетельствуют о том, что *n*-бутилортотитанат адсорбируется на гидроксильированной поверхности

магнетита, а при температурах 503 – 623 К происходит поликонденсация продуктов гидролиза *n*-бутилортотитаната. Исследования показали, что полученные образцы Fe₃O₄/SiO₂, Fe₃O₄/TiO₂ и Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ стойки к расслоению при перемешивании в воде и при многократном действии магнитного поля.

Магнитные свойства слоистых нанокомпозитов Fe₃O₄/SiO₂, Fe₃O₄/TiO₂ и Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂

Известно [3, 32, 33], что магнитные свойства частичек магнетита в магнитном поле в значительной мере зависят от их размеров. В [32, 33] сообщалось о различном изменении магнитных характеристик его частичек, когда размер частичек изменяется от микрометрической шкалы измерения до нанометрической. Например, частички ведут себя как ферромагнетики, когда размер зерен находится в микрометрическом диапазоне, и имеют суперпарамагнитные свойства, когда их размер уменьшается и составляет 6 – 15 нм [32, 33]. По данным авторов [34] размер индивидуального домена магнетита при комнатной температуре составляет 30-50 нм. Итак, переход от многодоменной к однодоменной структуре частичек приводит к изменению магнитных характеристик магнетита. В процессе модифицирования магнитных частичек и создания нанокомпозитов происходит изменение размеров частичек, характеристик поверхности и образование немагнитной оболочки. Наличие поверхностного слоя модификатора может влиять на магнитные свойства нанокомпозитов. В работах [3, 7-11] описаны свойства (в том числе и магнитные) нанокомпозитов на основе нанокристаллического магнетита, модифицированного полимерами и диоксидом кремния. Тем не менее, структура и магнитные свойства нанокомпозитов на основе магнетита, покрытого диоксидом кремния, изучены недостаточно. Нет ясности относительно изменения магнитных характеристик при увеличении толщины немагнитной внешней оболочки нанокомпозитов, между тем как такие сведения крайне необходимы для практического применения этих материалов.

Рассмотрим магнитные свойства полученного нанокристаллического магнетита и слоистых нанокомпозитов Fe₃O₄/SiO₂, Fe₃O₄/TiO₂ и Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ с различным содержанием SiO₂ и TiO₂ в поверхностном слое. Некоторые из полученных данных приведены на рис. 14, 15. Из приведенных данных видно, что для всех образцов характерно наличие очень узких петель гистерезиса, свидетельствующих о низких потерях энергии при перемагничивании образцов. Такой вид кривых намагничивания типичен для нанокристаллических материалов [35]. Состояние поверхности кластеров, его форма, межкластерное взаимодействие и дефектность структуры значительно влияют на кривые намагничивания наносистем и коэрцитивную силу. В [35] показано, что коэрцитивная сила в нанокристаллических металлах (Ni, Co) может быть в несколько раз больше значений H_c массивных металлов. Однако при уменьшении размера частичек до однодоменного состояния и меньше, чем для однодоменного, вероятно снижение магнитных характеристик нанокомпозитов. Так, для порошка магнетита с размерами нанокристаллитов 30-50 нм значение σ_s, σ_r и H_c составляют соответственно 6,1 мкТ·м³/кг, 3,01 мкТ·м³/кг и 31,0 кА/м [7], в то время как для предварительно диспергированного магнетита с размерами кристаллитов 20-25 нм σ_s=5,58 мкТ·м³/кг, σ_r=0,13 мкТ·м³/кг, H_c=0,58 кА/м, т.е. величина H_c уменьшается в 53 раза, а σ_r в 23 раза.

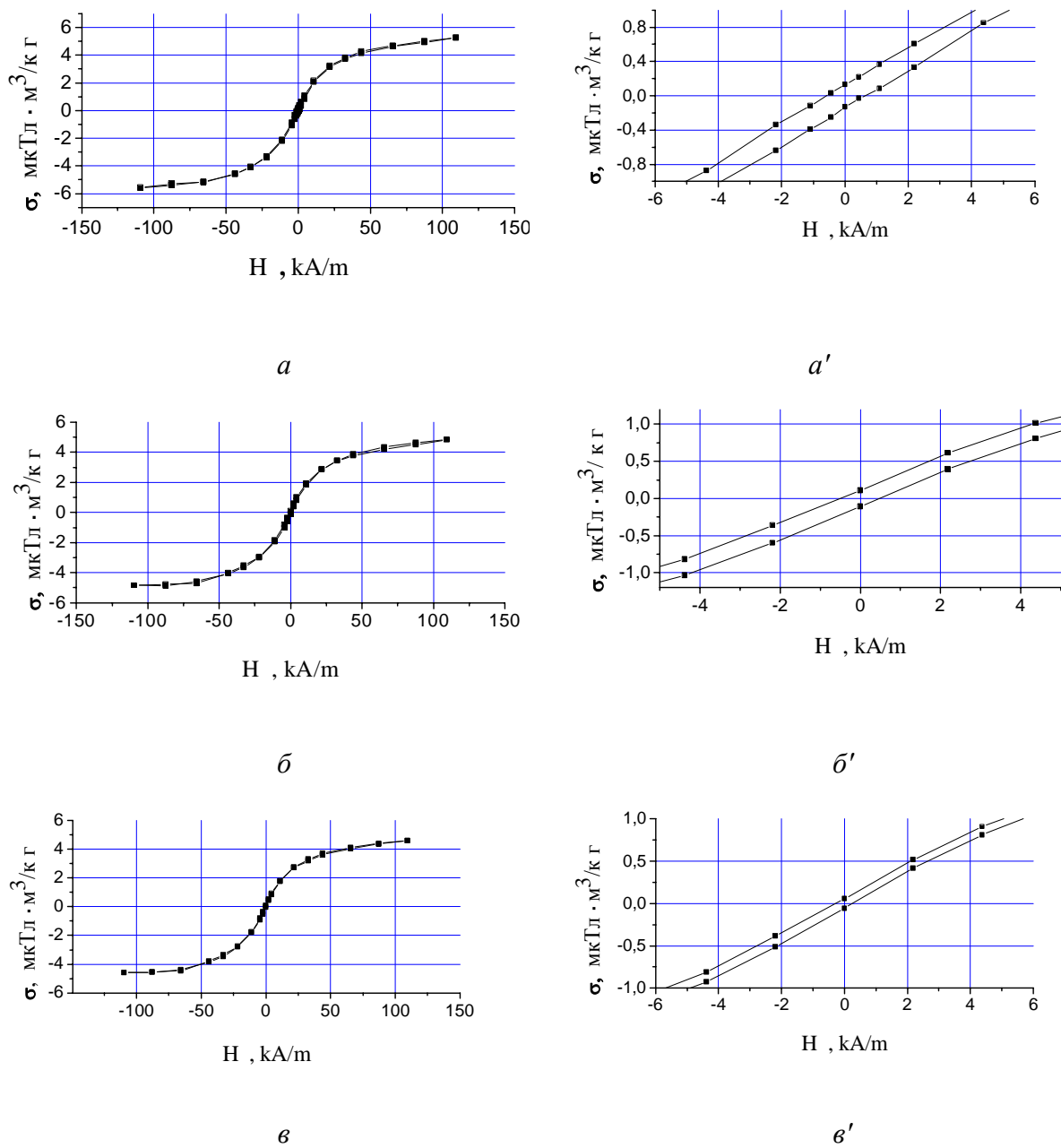


Рис. 14. Зависимость удельной намагниченности σ от напряженности магнитного поля (петли гистерезиса) для образцов исходного магнетита (а) и нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного диоксидом кремния (б, в). Содержание оксида кремния на 1 г магнетита составляет: б – 0,3; в – 0,5 (г). а'-в' – фрагменты соответствующих рисунков а-в для определения значений коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности σ_r .

Следует отметить, что в зависимости от размеров частичек магнетит может находиться в многодоменном, псевдодоменном, однодоменном и суперпарамагнитном состояниях [34]. Значение коэрцитивной силы достигает максимума в однодоменном состоянии [34]. Действительно, согласно ранее полученным нами данным для магнетита с размерами частичек 30-50 нм H_c достигала наибольших значений (31,0 kA/m) и состояние таких частичек магнетита, наиболее вероятно, приближалось к однодоменному. Известно [34] также, что частички Fe_3O_4 с диаметром меньшим, чем 30

нм, находятся в суперпарамагнитном состоянии и имеют $H_c=0$. В данной работе размеры нанокристаллитов магнетита составляют 20-25 нм и H_c имеет очень малые значения. Это дает основание предположить, что состояние частичек магнетита приближается к суперпарамагнитному. Тем не менее, получить наночастилки с узким диапазоном распределения по размерам очень трудно, поэтому по экспериментальным данным определить критические размеры частичек, которые отвечают переходу от псевдодоменного до однодоменного, от однодоменного до суперпарамагнитного состояния, довольно сложно.

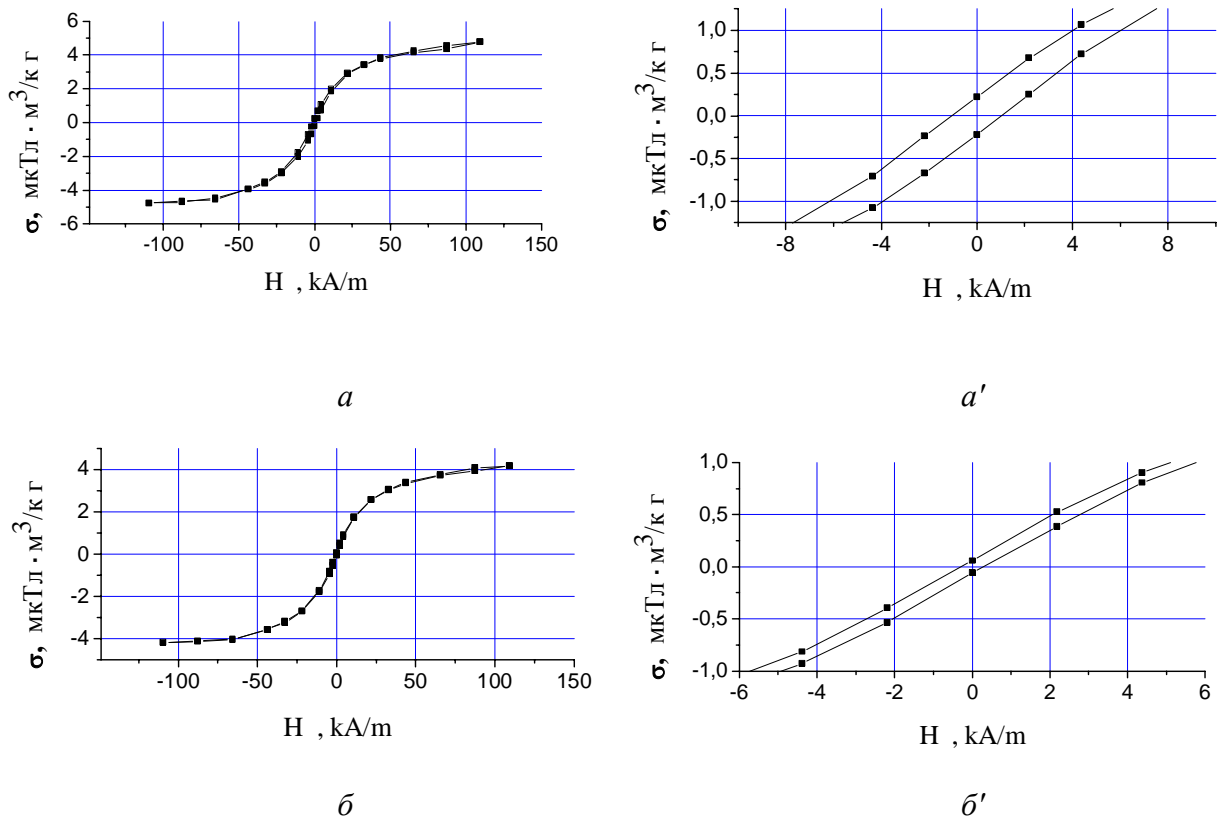


Рис. 15. Зависимость удельной намагниченности σ от напряженности магнитного поля (петли гистерезиса) для образцов нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (б). Содержание компонентов в поверхностном слое нанокомпозитов на 1 г магнетита: SiO_2 0,2 г (а); 0,1 г $\text{SiO}_2/0,1$ г TiO_2 (б) в поверхностном слое. а', б' – фрагменты соответствующих рисунков а, б для определения значений коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности σ_r .

Ранее [3, 8 – 11] было показано, что наличие немагнитного покрытия на поверхности магнетита способствует снижению магнитных характеристик нанокомпозитов по сравнению с немодифицированным магнетитом. Нами обнаружена аналогичная тенденция. Из рис. 14 видно, что рост массы покрытия SiO_2 от 0 до 0,3 г на 1 г поверхности магнетита приводит к уменьшению удельной намагниченности σ_s от 5,58 до 4,84 мкТл·м³/кг, σ_r от 0,13 до 0,11 мкТл·м³/кг, H_c до 0,49 кА/м. Увеличение массы покрытия на поверхности от 0,3 до 0,5 г на 1 г магнетита приводит к дальнейшему уменьшению σ_s до 4,59 мкТл·м³/кг и σ_r до 0,057 мкТл·м³/кг, H_c до 0,28 кА/м. Для образцов нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ также наблюдается закономерное снижение магнитных характеристик с увеличением массы покрытия на поверхности

магнетита. Слоистые наноконпозиты, содержащие одинаковую массу SiO_2 , TiO_2 или их смешанные оксиды на 1 м^2 поверхности магнетита, имеют близкие значения σ_s , σ_f и H_c (рис. 15).

Следует отметить, что на магнитные характеристики наноконпозитов существенным образом влияют не только масса немагнитного покрытия, но и условия диспергирования и процессы термообработки. Полученные материалы в виде порошков планируется в дальнейшем использовать как основу для нанесения лечебных препаратов, как биоадсорбенты для очистки крови, для гипертермии (нагревание при перемагничивании) при лечении опухолей. Наноконпозиты могут быть применены для сепарации клеток, диагностики, а также для изготовления магнитных однородных материалов технического назначения.

Заключение

Разработана методика получения порошков наноконпозитов с центральным ядром магнетита и внешними слоями оксидов кремния и титана с различным их содержанием. С помощью методов ИК-Фурье и РФ спектроскопии идентифицированы фазы покрытия из SiO_2 , TiO_2 или их смешанных оксидов на поверхности магнетита в наноконпозитах.

Оценены процессы гидролиза и структурного превращения ТЭОС и *n*-бутилортотитаната на поверхности магнетита. Установлено, что эти превращения включают такие основные процессы: адсорбцию продуктов предварительного гидролиза на поверхности магнетита; удаление воды и продуктов гидролиза, полимеризацию продуктов гидролиза при повышенных температурах (экзотермический эффект в области температур 503-573 К); разрушение связей в соответствующих полимерах и образование низкомолекулярных кластеров SiO_2 и TiO_2 на поверхности магнетита; дегидроксилирование поверхности наноконпозитов и удаление побочных продуктов синтеза. Определен оптимальный температурный режим превращения ТЭОС и *n*-бутилортотитаната на поверхности магнетита. Показано, что максимальная температура термообработки наноконпозитов не должна превышать 673 К.

Установлено, что минимальная толщина слоя, препятствующего окислению частичек, обеспечивается модифицированием 0,15-0,2 мг SiO_2 , TiO_2 или их смешанных оксидов на 1 м^2 поверхности магнетита в наноконпозитах. Такое покрытие или с более высокой массой на 1 м^2 магнетита повышает термическую стабильность наноконпозитов по сравнению с немодифицированным магнетитом.

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под. ред. М. К.Роко, Р.С. Уильямса / Пер. с англ. - М.: Мир, 2002. - 292 с.
2. Помогайло А.Д., Розенберг С.С., Уинфленд И.К. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for medical applications // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26. – P. 3995 – 4021.
4. Рымарчук В.И., Маленков А.Г., Радкевич Л.А. Физические основы применения ферромагнетиков, введенных в организм // *Биофизика*. – 1990. – Т.35, № 1. – С.145-154.
5. Оборотова Н.А. Направленная доставка противоопухолевых препаратов // *Антибиотики и химиотерапия*. – 1991. – 36, № 10. – С.47-50.
6. C. Griittner, J. Teller, W. Sehiitt, F. Westphal. Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application. *Scientific and Chemical Applications of Magnetic Carriers*. – N. Y.: Plenum, 1998. – 267 p.

7. Розробка та властивості магніточутливих нанокompatитів для спрямованого транспорту лікарських засобів / А.Л. Петрановська, О.М. Федоренко, П.П. Горбик, О.О. Чуйко, В.Ф. Чехун, І.В. Дубровін, Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, М.В. Абрамов, С.Л. Рево. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – Т.3, Вип. 3. – С.812-823.
8. Медико-біологічні нанокompatити на основі магнетита: синтез, модифікація, функціоналізація поверхні для застосування *in vitro* / П.П. Горбик, А.Л. Петрановська, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, Л.С. Семко, В.Ф. Чехун // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2006. – Вип. 11-12. – С. 374-396.
9. Синтез і властивості нанокompatитів на основі магнетита і полімерів. Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, А.А. Чуйко, С.Л. Рево // Сучасне матеріалознавство: досягнення і проблеми: Міжнародн. конф. Київ, 21 сент. 2005 г. – Київ, 2005. – Т. 11. – С. 693-694.
10. Magnet controllable magnetite-dextran nanoparticles / Semko L.S., Gorbik P.P., Storozhuk L.P., Dubrovin I.V., Chuiko A.A. // Functional Materials: International Conf. Partenit, 17-20 sept., 2005 – Partenit. 2005. – P.273.
11. Nanocomposites based on the magnetite modified by silica / L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk, L.S. Dzyubenko, I.V. Dubrovin, E.I. Oranskaya, A.A. Chuiko // Nanomaterials in chemistry, biology and medicine: International conference. Kyiv. Sept. 14-17, 2005. – Kyiv. 2005. – P.120.
12. Латкин А.Т. Иммуномагнитная сепарация с последующей АТФ-метрией в экспресс-индикации шигелл Зонне / Автореф. дис. канд. мед. наук. – М., 2005. – 25 с.
13. Brinker C. I., Scherer C.W. Sol-Gel Science. – Boston – San – Diego – N. Y.: Acad. press. – 1990. – 908 p.
14. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1991. – 264 с.
15. Горощенко Я.Г. Химия титана. – К.: Наук. думка, 1970. – 415 с.
16. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана / Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 263 с.
17. Якименко О. А., Еременко А. М., Смирнова Н. П. Фотопроцессы в наноразмерных TiO_2 и TiO_2/SiO_2 пленках и порошках: фотоиндуцированный перенос заряда от адсорбированного пиренметанола // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии: III Международн. конф. С.-Петербург, 2001. – С.-Петербург: НИИХ СПбГУ, 2001. – С. 459 - 460.
18. Модифікування терморозширеного графіту діоксидом титану / Л.С. Семко, П.П. Горбик, О.О. Чуйко, Я.І. Кручек // Доп. НАН України. – 2006. – № 2. – С. 142 - 148.
19. Накамото К. ИК-спектры и спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 505с.
20. Коваленко А.С. Гринь С.В., Ильин В.Г. Особенности темплатного синтеза мезопористых материалов на основе титано-кремниевых эфиров // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – Т.40, № 1. – С.46-51.
21. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
22. Берг Л.Г. Введение в термографию. - М.: Наука, 1969. – 395 с.
23. Структурні перетворення в нанокompatитах на основі магнетиту / Л.П. Сторожук, П.П. Горбик, А.Л. Петрановська, Л.С. Семко // Структурна релаксація у твердих тілах: II Міжнародн. наук.-практ. конф., Вінниця, 23-25 травня, 2006р. – Вінниця, 2006. – С.204 - 206.
24. Крылов О.В., Киселёв В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – М.: Химия, 1981 – 288 с.

25. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
26. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневиц К.П. / под. ред. М.В. Соболевского. – М.:Химия, 1985. – 264 с.
27. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Завод. лаборатория. – 1994. – 60, № 1. – с. 28.
28. Briggs D., Seach M.P., Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. – N. Y.: J. Wiley, 1983. – 456 p.
29. Dupin J.C., Gonbeau D., Vinatier P. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides // Phys.Chem. – 2000, V. 2. – P. 1319-1324.
30. Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / N. Y.: Perking-Elmer Corp, 1979. – 234 p.
31. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений // М.: Химия. – 1984. – 324 с.
32. Monodisperse magnetic nanoparticles: preparation and dispersion in water and oils / S. Lefebure, Y. Dubois, Y. Cabuil, S. Neveu // J. Mater Res. – 1998. - V. 10. – P. 2975.
33. Bean C.P, Livingstone J.D. Superparamagnetism // J Appl Phys. – 1959. – V. 30. – P. 120-129.
34. Биогенный магнетит и магниторецепция / Под ред. Дж. Киршвика. – М.: Мир, 1990. – Т. 1. – с.590.
35. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 23. – С. 203-240.