

О ВЛИЯНИИ КРЕМНЕЗЕМНОЙ МАТРИЦЫ НА СТРУКТУРУ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННОГО ТЕРМОЛИЗОМ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА (III), В СОСТАВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА

Е.И. Оранская¹, Ю.И. Горников¹, В.М. Богатырев¹,
Э.В. Польшин², М.В. Галабурда¹

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. Вернадского 36, 03142 Киев-142

Методами рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии изучены особенности структуры и магнитные свойства оксидов железа в составе нанокomпозитов на основе пирогенного кремнезема, химически модифицированного с использованием ацетилацетоната железа (III).

Введение

В настоящее время пирогенный кремнезем, его модифицированные различными соединениями формы и композиционные материалы на его основе находятся под пристальным вниманием исследователей в связи с тем, что они относятся к наноразмерным или наноструктурными объектам и имеют практическое применение в лазерной технике, оптоэлектронике, катализе. Как известно [1 – 5], формирование наноразмерных частиц оксидов циркония, титана, железа, церия в кремнеземной матрице обусловлено наличием в кремнеземе многообразия центров кристаллизации, а также существованием пространственных ограничений для роста частиц кристаллизующихся оксидов.

Преыдуший опыт химического модифицирования кремнезема соединениями, содержащими переходные/редкоземельные элементы, с последующим термолизом его до образования соответствующих оксидов на примере циркония и титана показал возможность стабилизации на поверхности пирогенного кремнезема метастабильных в условиях термолиза модификаций оксидов циркония и титана с размерами кристаллитов нанометрового масштаба [6 – 8].

Целью данной работы является изучение влияния кремнеземной матрицы на процессы кристаллизации оксида железа в условиях жидкофазного модифицирования пирогенного кремнезема с использованием ацетилацетоната железа (III) и изопропилового спирта с последующим термолизом при температурах 300 – 600 °С. Выбор соли железа и растворителя не случаен. Он связан с тем, что в определенных условиях модифицирования образуется магнитный оксид железа, придающий получаемому материалу, кроме ожидаемых каталитических свойств, магнитные свойства [9].

Экспериментальная часть

Для модифицирования использовали кремнезем марки А-300 с удельной поверхностью 320 м²/г, ацетилацетонат железа (III) Fe(асс)₃, изопропиловый спирт ИПС. Общая схема модифицирования состояла в следующем. Определенное количество кремнезема

пропитывали растворами $\text{Fe}(\text{асс})_3$ в ИПС различной концентрации. После удаления растворителя образцы отжигали на воздухе при 300 – 600 °С. Общее содержание оксидов железа в конечных продуктах составляло 7, 10, 20, 50 и 70 % масс.

Для исследования структуры и фазового состава использовали методы порошковой рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии. Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении $\text{Co}(K_\alpha)$ с Fe-фильтром в отраженном пучке и геометрии фокусировки рентгеновского пучка по Брэггу-Брентано. Рентгеновский фазовый анализ осуществляли с использованием базы данных PDF-2 [10], уточнение параметров решетки кристаллических фаз проводили с помощью метода Ритвельда [11] по программе FullProf, средний размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера [12].

Мессбауэровские спектры поглощения получены при комнатной температуре на спектрометре NP-255 в режиме постоянного ускорения с симметричным треугольным изменением скорости источника гамма-квантов. В качестве источника использовался ^{57}Co активностью до 2 мКи в матрице Rh с паспортной шириной линии излучения 0,11 мм/с. Скоростная шкала спектрометра калибровалась по спектру стандартной фольги $\alpha\text{-Fe}$. Изомерные сдвиги измерялись относительно центра этого же стандарта. Спектры накапливались в 512 каналах памяти анализатора импульсов. Результат сложения симметричных спектров анализировался с помощью фитирующей программы Univem-2.

Результаты и их обсуждение

Анализ дифрактограмм продуктов отжига $\text{Fe}(\text{асас})_3$, перекристаллизованного из ИПС, свидетельствует об образовании оксидов железа кубической сингонии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (маггемит/магнетит) при температуре отжига 300 °С [13], относящихся к магнитным материалам. Последовательный нагрев образца до 600 °С сопровождался превращением их в оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) гексагональной сингонии. При этом средний размер кристаллитов $d_{\text{кр}}$ магнитных оксидов при всех температурах отжига составлял около 20 нм, а $d_{\text{кр}}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ увеличивался до 30 нм с ростом температуры.

Модифицирование кремнезема по описанной выше схеме оксидом железа в малых концентрациях (7, 10 % масс.) сопровождается образованием тех же магнитных оксидов железа с размером кристаллитов около 15 нм. Повышение температуры отжига, вплоть до 900 °С, не приводит к изменению их сингонии и среднего размера кристаллитов (рис. 1, а), что свидетельствует о влиянии кремнеземной матрицы на стабилизацию наноразмерных магнитных оксидов железа.

Согласно дифракционным данным представленным на рис. 1, б, при больших концентрациях оксида железа в кремнеземной матрице, например, для образца с 50 масс. %, при термоллизе при 300 – 600 °С наблюдается образование оксидов железа различных сингоний – кубической и гексагональной, т. е. магнитных $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ и немагнитного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Анализ дифрактограмм по методу Ритвельда (рис. 2, а) проводили с использованием кристаллографических данных обоих магнитных оксидов – маггемита и магнетита. При количественном анализе состава модифицирующего кремнезем компонента в обоих случаях были получены результаты, отличающиеся в пределах погрешности. В табл. 1 приведены значения содержания магнитного оксида, рассчитанные по кристаллографическим данным $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

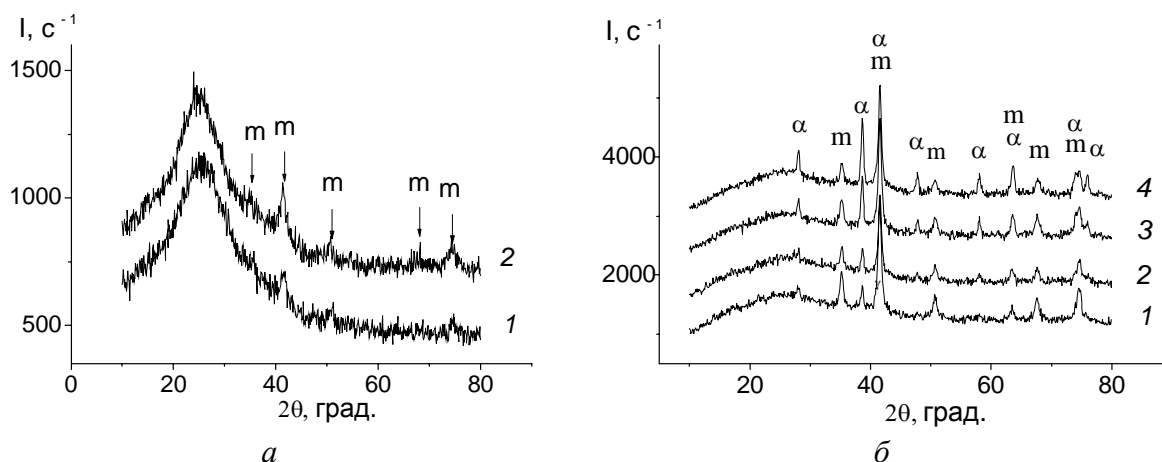


Рис. 1. Дифрактограммы образцов пирогенного кремнезема, модифицированного оксидом железа с его содержанием 10 % масс. (а) при температуре отжига 600 °С (1), 900 °С (2) и 50 % масс. (б) при температуре отжига 300 °С (1), 400 °С (2), 500 °С (3), 600 °С (4). Обозначения: m – пики, относящиеся к магнитным оксидам железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, α – пики, относящиеся к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. Фазовый состав и средний размер кристаллитов фаз модифицирующего кремнезем компонента

Массовая доля оксидов железа в составе модифицированного кремнезема, % масс.	Температура отжига, °С	Фазовый состав модифицирующего кремнезем компонента	Массовая доля железа в составе модифицирующего кремнезем компонента, % масс.	Средний размер кристаллитов, нм
10	600	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	≤ 15
10	900	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	≤ 15
20	350	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	≤ 15
20	600	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	15 ± 3
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	15 ± 3
50	300	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	85 ± 3	17 ± 3
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15 ± 3	27 ± 3
50	400	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	70 ± 3	17 ± 3
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30 ± 3	27 ± 3
50	500	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	62 ± 3	17 ± 3
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	38 ± 3	27 ± 3
50	600	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	45 ± 3	17 ± 3
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	55 ± 3	27 ± 3
70	350	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	75 ± 3	14 ± 3
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25 ± 3	18 ± 3
70	600	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20 ± 3	14 ± 3
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	80 ± 3	30 ± 3

Из табл. 1 видно, что увеличение температуры отжига сопровождается изменением соотношения оксидов железа в сторону увеличения содержания $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако полного превращения магнитного оксида в гематит при этом не происходит, а $d_{\text{кр}}$ остается в пределах 20 нм. Следовательно, изменение концентрационных и температурных условий модифицирования кремнезема является фактором регулирования его фазового

состава и свойств, в том числе и магнитных. Данные по количественному фазовому анализу использовали для построения калибровочного графика для определения содержания магнитного оксида в составе модифицирующего кремнезем компонента. С этой целью были рассчитаны отношения интегральных интенсивностей отдельно стоящих пиков магнитного и немагнитного оксидов железа на соответствующих дифрактограммах (рис. 2, б).

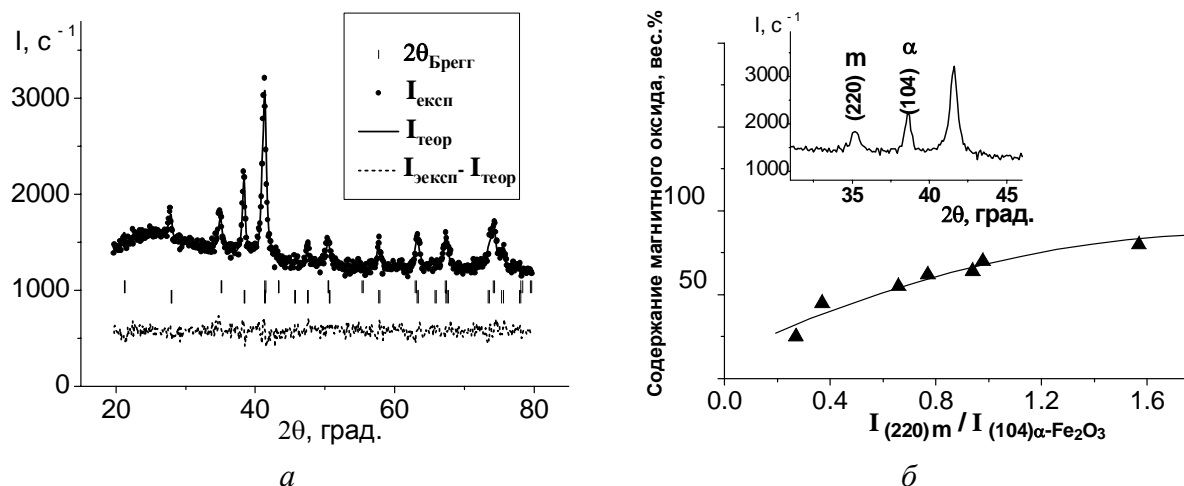


Рис. 2. Результаты количественного фазового анализа по методу Ритвельда: график Ритвельда (а), калибровочный график для определения содержания магнитного оксида в составе модифицирующего кремнезем компонента (б). Обозначения на вставке к калибровочному графику: γ – пик, относящийся к магнитному оксиду железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, α – пик, относящийся к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В результате уточнения параметра a кубической решетки магнитного оксида, входящего в состав исследуемых образцов, проведенного для его идентификации, было получено значение $a = 0,836$ нм, промежуточное между значениями параметра a для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 , а именно $0,834 - 0,835$ и $0,839$ нм соответственно. Однозначной идентификации магнитного оксида железа по дифракционным данным препятствует также некоторая зависимость параметра решетки от способа синтеза. Так, магнетит, получаемый путем восстановления гетита в водороде, имеет значение $a = 0,839$ нм, в то время как магнетит, синтезируемый по методу Элмора в растворе, имеет значение $a = 0,836$ нм, что совпадает со значением a для исследуемых образцов.

Для исследования методом мессбауэровской спектроскопии были выбраны образцы с 50 и 7 % масс. оксида железа в составе модифицированного кремнезема. На рис. 3 изображены одновременно экспериментальные данные и результаты математического разложения спектров на составляющие линии. Оба спектра описываются рядом характерных секстетов и дублетов линий, каждый из которых может быть отнесен к той или иной фазе оксидов железа с определенным типом магнитного упорядочения. В табл. 2 представлены результаты фазового анализа модифицирующих кремнезем оксидов железа, полученные в предположении равенства коэффициента поглощения гамма-квантов ядрами железа в разных оксидах. Из них следует, что образец кремнезема с 50 % масс. оксида железа содержит, кроме гематита, смесь $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и окисленного магнетита с преобладанием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Этим, по-видимому, и объясняется отличие параметра решетки магнитного оксида в составе исследуемых образцов от принятых для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 значений. Соотношения количества гематита и магнитных окислов, определенные мессбауэровским и рентгеновским методами, в этом образце примерно соответствуют друг другу. Наблюдаемый в спектре дублет линий может быть

приписан как ионам Fe^{3+} , химически связанным матрицей кремнезема, так и частицам оксидов железа, находящихся в суперпарамагнитном состоянии.

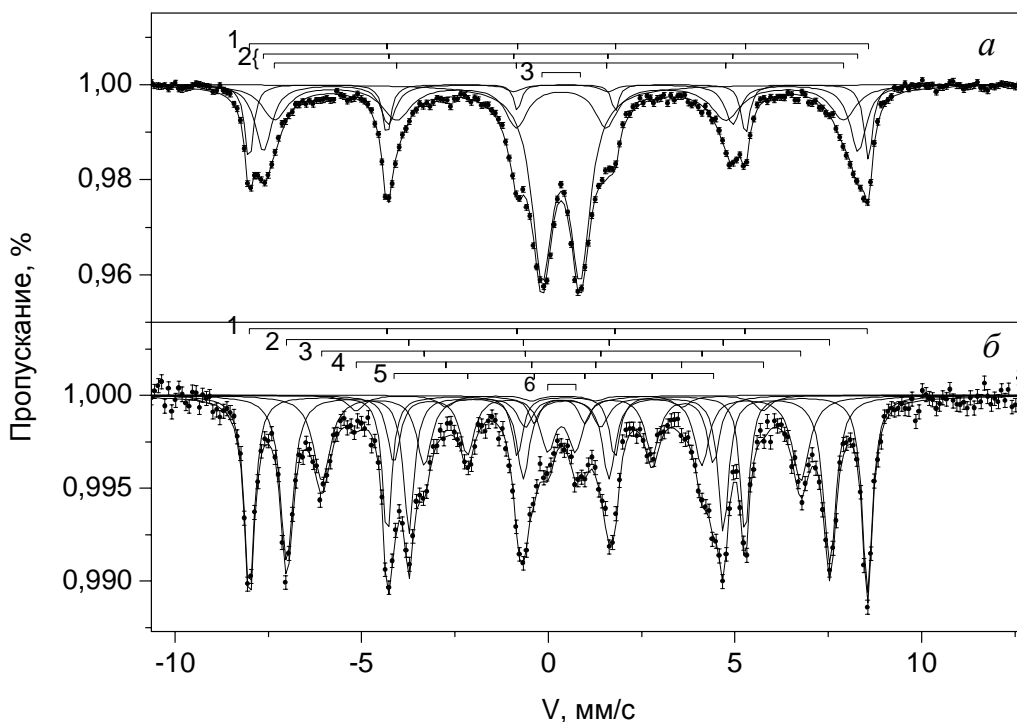


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов пирогенного кремнезема, *a* – модифицированного 50 % масс. оксида железа (1 – α - Fe_2O_3 , 2 – окисленный магнетит и маггемит, 3 – суперпарамагнитные частицы оксидов железа) и *б* – 7 масс. % оксида железа (1 – α - Fe_2O_3 , 2 – маггемит, 3 – ϵ - Fe_2O_3 , 4 и 5 – продукты взаимодействия оксидов железа с поверхностью кремнезема, 6 – суперпарамагнитные частицы оксидов железа).

Таблица 2. Результаты анализа мессбауэровских спектров образцов кремнезема, модифицированных оксидом железа

Фазовый состав оксидов железа в модифицированном пирогенном кремнеземе, % масс.	Фаза	Массовая доля, % масс.
50	α - Fe_2O_3	14
	Окисленный Fe_3O_4 + γ - Fe_2O_3	70
	Суперпарамагнитные частицы оксидов железа	16
7	α - Fe_2O_3	27
	γ - Fe_2O_3	31
	ϵ - Fe_2O_3	
	χ - Fe_2O_3	20
	ψ - Fe_2O_3	13
	Суперпарамагнитные частицы оксидов железа	4

Мессбауэровский спектр кремнезема, содержащего 7 % масс. оксида железа, оказался более сложным (рис. 3, б). В нем наблюдаются линии гематита (секстет 1), маггемита (секстет 2), специфического ε -Fe₂O₃ (секстет 3), суперпарамагнитных частиц (дублет), секстет линий 5, который согласно литературным данным относится к продуктам взаимодействия оксидов железа с кремнеземной матрицей [14], а также секстет линий 4 неидентифицированной магнитной фазы, обнаруженный впервые. Последние, возможно, отвечают продуктам другого типа взаимодействия атомов железа с поверхностью кремнезема.

Очевидно, выявленное множество магнитоупорядоченных состояний в образце с малым содержанием оксида железа отображает многообразие процессов формирования наноразмерных частиц оксидов железа в составе модифицированного кремнезема. Отметим, что значения магнитных полей для всех фаз, кроме гематита, в исследованных порошках меньше, чем для тех же фаз в массивных образцах. Такое уменьшение характерно для супермалых частиц и связано с переходом магнитных частиц в суперпарамагнитное состояние. Кроме этого, наличие в спектрах образцов линий различных магнитных фаз и суперпарамагнитных частиц свидетельствует о разномодальном характере распределения частиц по размерам.

Выводы

На основе структурных исследований пирогенного кремнезема, модифицированного оксидом железа путем термоллиза ацетилацетоната железа (III) на его поверхности, проведенных методами порошковой дифрактометрии и Мессбауэровской спектроскопии, установлено следующее.

1. Обнаружение ряда наноразмерных магнитоупорядоченных фаз в составе модифицированного кремнезема с малым содержанием оксида железа является проявлением влияния и участия кремнеземной матрицы в структурообразовании модифицирующего кремнезем железосодержащего компонента.
2. При малом содержании оксида железа, до 10 % масс., кремнеземная матрица способствует стабилизации дисперсных магнитных фаз при повышении температуры термоллиза вплоть до 900 °С.
3. При содержании оксидов железа более 10 % масс. кремнеземная матрица препятствует полному превращению магнитных фаз в гематит при повышении температуры термоллиза, что позволяет сохранять и регулировать магнитные свойства нанокомпозитов на основе пирогенного кремнезема.

Литература

1. Beecroft L.L., Ober C.K. Nanocomposite materials for optical application // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – P.1302 – 1317.
2. Application of chromium-containing silica for synthesizing functional glasslike materials by the sol-gel method / M.V. Borysenko, V.M. Bogatyrev, E.N. Poddenezhny, A.A. Voiko, A.A. Chuiko // J. Sol-Gel Sci. and Technol. – 2004. – V. 32. – P.327 – 331.
3. Наукові основи синтезу наноструктурованих скло керамічних систем золь-гель методом з використанням пирогенних кремнеземів / М.В. Борисенко, В.М. Богатирьов, В.М. Гунько, І.Я. Сулим, М.В. Гаєва, О.І. Оранська // Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД. – Київ, 2007. – С. 274 – 289.
4. Synthesis of nanocomposites M_xO_y/SiO₂: chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium / V.M. Bogatyrov, M.V. Borysenko, M.V. Gaeva, O.I. Oranska., T.V. Cherniavska, E.N. Poddenezhny // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, Вип. 2. – С. 425 – 433.
5. Ultraporouys single phase iron oxide-silica nanostructured aerogels from ferrous precursors / M. Popovici, M. Gich, A. Roig, L. Casas, E. Molins, C. Savii, D. Becherescu, J. Sort,

- S. Surinach, J.S. Munoz, M.D. Baro, J. Nogues // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 1425 – 1429.
6. CVD-zirconia on fumed silica and silica gel / M.V. Borysenko., V.M. Gun'ko, A.G. Dyachenko, I.Y. Sulim, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zeba, J. Ryczkowska // *Appl. Surface Sci.* – 2005. – V. 242. – P. 1 – 12.
 7. Рентгенографическое изучение формирования нанокристаллического оксида титана на кремнеземе, модифицированном тетраизопророксидом титана / Е.И. Оранская, Ю.И. Горников, В.М. Богатырев, Л.В. Петрусь // *Химия, физика и технология поверхности*. – Киев: Наук. думка, 2006. – Вып. 11 – 12. – С. 284 – 290.
 8. Формирование наночастиц диоксида циркония на кремнеземной матрице Н.В. Борисенко, В.М. Гуныко, И.Я. Сулим, А.Г. Дяченко, Р. Лебода, Я. Скубишевска-Зеба // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2006. – Вып. 11 - 12. – С. 240 – 253.
 9. Синтез и свойства магниточувствительных нанокмпозитов / В.М. Богатырев, Н.В. Борисенко, И.В. Дубровин, Н.В. Абрамов, М.В. Гаевая, П.П. Горбик // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур*. – К.: Наук. думка, 2007. – Т. 1. – С. 394 – 406.
 10. PCPDFWIN, Version 2, Joint Committee on Powder Diffraction Standarts. – 1998.
 11. Hill R.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the rietveld method // *J. Appl. Cryst.* – 1987. – V. 20. – P. 467 – 474.
 12. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // *Заводск. лаборатория*. – 1994. – Т. 60. – № 1. – С. 28.
 13. Формирование магнитного оксида железа (III) на поверхности пирогенного кремнезема в условиях жидкофазного модифицирования его ацетилацетонатом железа (III) / Е.И. Оранская, М.В. Галабурда, Н.В. Абрамов, В.М. Богатырев // *I Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Россия-Украина» (Минск, 22-25 апреля 2008 г.): Тез. докл.* – С. 514.
 14. Fe₂O₃-SiO₂ composites obtained by sol-gel synthesis / C. Savii, M. Popovici., C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 151. – P. 219 – 227.

ON THE EFFECT OF SILICA MATRIX ON THE STRUCTURE OF IRON OXIDE OBTAINED BY THERMOLYS OF IRON (III) ACETYLACETONATE IN THE NANOCOMPOSITES BASED ON FUMED SILICA

**O.I. Oranska¹, Yu.I. Gornikov¹, V.M. Bogatyrov¹,
E.V. Polshin², M.V. Galaburda¹**

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164, Kyiv-164*

²*Kurdyumov Institute of Metal Physic of National Academy of Sciences of Ukraine
Vernadskiy ave. 36, 03142 Kyiv-142*

The structure features and magnetic properties of iron oxides in nanocomposites based on fumed silica modified with iron (III) acetylacetonates have been studied by means of XRD and Mössbauer spectroscopy.