

Д.А. КОТИКОВ, М.И. ИВАНОВСКАЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-МЕТОДА ДЛЯ СИНТЕЗА РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III) В НАНОРАЗМЕРНОМ СОСТОЯНИИ*

Sol-gel methodics of synthesis of stable hydrous sols of iron(III) hydroxides, which allow to obtain both α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ species in the run of thermal treatment, were elaborated. The processes of the xerogels' thermal dehydration and iron oxide crystallization were studied by using DTA/TG, XRD, TEM/ED and Mossbauer spectroscopy. It was found that grain size of the obtained α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ does not exceed 10 nm after annealing at 400 °C. Grains of the α -Fe₂O₃ sample, which crystallises from the amorphous precipitate, generated via Fe_{3+} precursor, appeared to be of smaller size than both γ -Fe₂O₃ particles, obtained via Fe_3O_4 , and particles of the α -Fe₂O₃ sample, generated as a result of decomposition of γ -Fe₂O₃.

Из всех существующих методов получения пленок полупроводниковых оксидов металлов [1] наиболее перспективным для формирования наноструктурированных оксидных пленок является золь-гель-метод, включающий осаждение гидроксидов металлов, перевод их в коллоидное состояние, нанесение коллоидного раствора на подложку, кристаллизацию оксидных фаз в процессе термической дегидратации. Метод обладает существенными достоинствами, так как обеспечивает возможность варьирования в широких пределах многочисленными параметрами синтеза (природой и концентрацией прекурсоров, осадителя и стабилизирующих добавок; температурой реакционной смеси; скоростью и порядком слияния реагентов; pH осаждения; режимом термической обработки продукта), позволяя тем самым получать материалы с разнообразной структурой, дисперсностью и морфологией, а следовательно, и уникальными свойствами [2, 3].

Одним из критических моментов золь-гель-синтеза является перевод полученной суспензии гидроксида (гидратированного оксида) металла в коллоидное состояние (золь), который зачастую сопровождается значительными трудностями и во многом определяет степень воспроизводимости структуры и свойств конечного продукта.

С учетом этого, несмотря на многочисленные публикации, посвященные золь-гель-технологии, синтез конкретных оксидов металлов данным методом требует индивидуального подхода и выработки синтетических приемов, обеспечивающих получение высокодисперсных осадков, легко переводимых в коллоидное состояние.

Авторы данной работы ставили задачу получить оксид железа в наноразмерном состоянии в виде двух структурных модификаций: тригонального α -Fe₂O₃ и кубического γ -Fe₂O₃.

Материал и методика

Гематит – α -Fe₂O₃ (тригональный, группа симметрии $D_{3d}^6 = \text{Rc}\bar{3}$, $a = 0,5034$ нм; $c = 1,3752$ нм) – термодинамически наиболее устойчивая модификация оксида железа. Его кристаллическая решетка имеет структуру корунда (α -Al₂O₃) [4]. Однако размер и форма частиц формируемого α -Fe₂O₃ существенно зависят от условий синтеза. В наноразмерном состоянии α -Fe₂O₃ может быть получен из аморфного гидроксида железа(III) [4, 5].

Гидроксид железа(III) осаждали из водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 моль/л) разбавленным раствором аммиака (~2 об. %) до pH -7. В результате получали суспензию темно-коричневого цвета. Осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой для удаления ионов NH_4^+ , NO_3^- . Для формирования стабильного гидрозоля в суспензию вводили раствор HNO_3 в соотношении $\text{HNO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:15$ (мол.). Смесь подвергали ультразвуковому диспергированию (22 кГц) в течение 5 мин. В результате полу-

* Авторы статьи - сотрудники НИИФХП БГУ.

чили прозрачный опалесцирующий золь гидрооксида железа темно-красного цвета (образец α -Fe₂O₃).

Идеальный магнетит (γ -Fe₂O₃) является катиондефицитной шпинелью, в которой 21/3 ионов Fe₃₊ распределены между 8 тетраэдрическими и 16 октаэдрическими пустотами, где 2 % вакансий остаются в октаэдрических позициях и распределены статистически. Формула элементарной ячейки может быть представлена как $\text{Fe}_{21/3} \text{O}_{3,2}$, где знаком • обозначены вакансии, а () и [] - тетраэдрические и октаэдрические позиции соответственно. Структура γ -Fe₂O₃ близка структуре Fe₃O₄, но отличается присутствием вакансий (12,5 %), распределенных в катионной подрешетке [4]. Из-за сходства структур синтез γ -Fe₂O₃ целесообразно проводить через стадию образования промежуточного продукта Fe₃O₄, что позволяет получить высокодисперсные осадки, легко переводимые в коллоидное состояние.

Основной метод синтеза γ -Fe₂O₃ включает совместный гидролиз солей Fe²⁺ и Fe³⁺ (2:1 мол.) при pH ~9–10 с последующим окислением Fe₃O₄ в контролируемых условиях, что обеспечивает накопление в структуре катионных вакансий и формирование фазы γ -Fe₂O₃ [4, 6, 7]:



Золь гидратированного γ -Fe₂O₃ получали капельным введением раствора смеси солей Fe(SO₄)₂ и Fe₂(SO₄)₃ в соотношении Fe₃₊/Fe₂₊ = 2:1 (мол.) при общей концентрации ~0,1 моль/л в водный раствор аммиака (~1 моль/л, 100% избыток относительно рассчитанного количества). Синтез вели в герметичной системе в атмосфере азота для предотвращения окисления ионов Fe₂₊. Через растворы предварительно продували азот в течение 15 мин. В результате получали осадок Fe₃O₄ черного цвета. Осадок отделяли от маточного раствора и центрифугированием и отмывали дистиллированной водой от ионов NH₄⁺ и SO₄²⁻. Суспензию подкисляли раствором H₂SO₄ (~1 моль/л) до pH ~5. Осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием и пептизировали дистиллированной водой. Образовавшийся золь дополнительно диспергировали ультразвуком в течение 5 мин, нагревали до 100 °C и продували интенсивным потоком воздуха в течение 5 ч, затем повторно диспергировали ультразвуком. В результате получали стабильный золь гидратированного γ -Fe₂O₃ черного цвета (образец γ -Fe₂O₃).

Структуру образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ЭМ), электронной дифракции (ЭД), ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГР) и термического анализа (ДТА/ТГ).

Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием СоКа-излучения ($\lambda = 0,178896$ нм) и Ni-монохроматора.

Для просмотра в электронном микроскопе и регистрации электронограмм порошкообразные образцы, прокаленные при необходимой температуре, диспергировали ультразвуком в воде или метаноле. Суспензию наносили на опорные медные сетки, покрытые коллоидной пленкой. Образцы просматривали на электронном микроскопе высокого разрешения LEO 906E. Запись электронной дифракции проводили на электронном микроскопе JEOL 3200F.

Спектры ЯГР от порошкообразных образцов регистрировали на спектрометре SM 2201 с использованием ⁵⁷Co(Rh-источника мощностью 15 мКюри при температуре 298 К.

Запись кривых ДТАЯГ от порошкообразных образцов, высушенных при 40 °C (24 ч), проводили на дериватографе OD-102 в области температур 20–800 °C в стационарной воздушной атмосфере со скоростью нагрева 5 °/мин.

Результаты и их обсуждение

Образец α -Fe₂O₃, полученный по разработанной методике основным гидролизом соли железа(III), прогретый при 150–300 °C (1ч), является рентгеноаморфным (рис. 1 а). По данным ЭМ и ЭД (рис. 2 а, б), рассматриваемый образец (300 °C) состоит из сферических частиц диаметром 2–4 нм, которые имеют

структурную достаточно хорошо закристаллизованного α - Fe_2O_3 с параметрами элементарной ячейки, соответствующими данным литературы. Таким образом, отсутствие рефлексов фазы α - Fe_2O_3 на рентгенограммах образца α - Fe_2O_3 , прокаленного при 300 °C, обусловлено главным образом малым размером частиц.

Прокаливание образца α - Fe_2O_3 при 500 и 800 °C приводит к формированию фазы α - Fe_2O_3 , регистрируемой методом РФА.

Согласно данным ДТА, удаление воды из оксида железа полностью завершается при 800 °C. Из сравнения величины потери массы при нагревании образцов до 300 и 800 °C следует, что формально состав продукта, прокаленного при 300 °C, соответствует моногидрату $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Интенсивный экзоэффект на кривой ДТА, соответствующей образцу α - Fe_2O_3 , не сопровождающийся потерей массы, свидетельствует о кристаллизации образца при 365 °C (табл. 1).

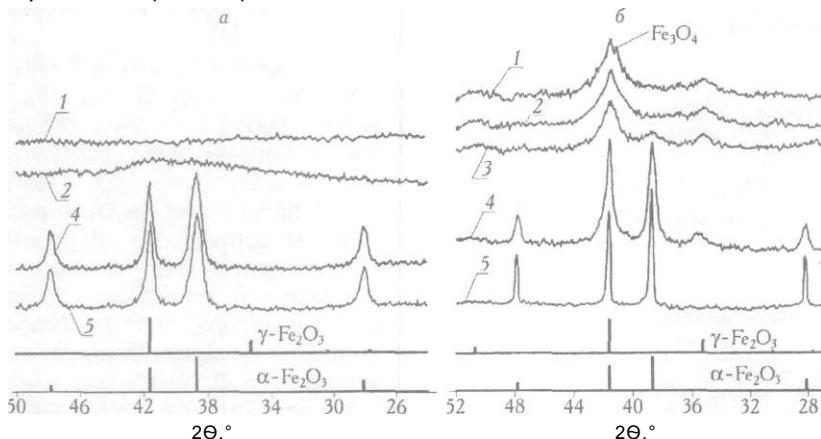


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм образцов α - Fe_2O_3 (а) и γ - Fe_2O_3 (б), прокаленных при различных температурах:

7 — 150, 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500, 5 — 800 °C, и штрих-рентгенограммы фаз α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3

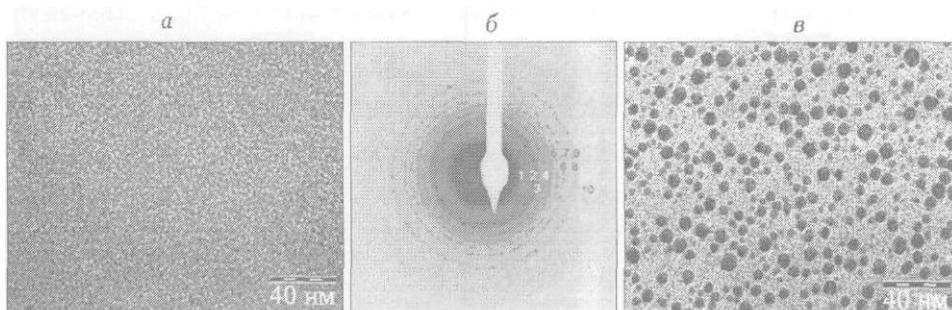


Рис. 2. Снимки ЭМ- и ЭД-образца α - Fe_2O_3 (а, б) и снимок ЭМ-образца γ - Fe_2O_3 (в).
Температура прокаливания 300 °C

Таблица 1
Результаты термического анализа ксерогеля α - Fe_2O_3

Энергетический эффект	t , °C	Δm , %	Природа эффекта
Эндо (сильный)	110	20	Удаление различных форм воды
Экзо (очень слабый)	255	2	Разложение стабилизатора
Экзо (средний)	365	0	Кристаллизация α - Fe_2O_3

На рентгенограмме порошка γ - Fe_2O_3 , полученного окислением золя $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и прогретого при 150 °C (рис. 1 б), присутствует

ряд наиболее интенсивных сильно уширенных рефлексов, характерных для фазы γ - Fe_2O_3 . Выделяется также рефлекс при $2\theta = 41,2$ свидетельствующий о присутствии в образце не полностью окисленной в процессе синтеза фазы Fe_3O_4 . Прогрев порошка γ - Fe_2O_3 при 300 °C приводит к исчезновению данного рефлекса, т. е. к завершению процесса окислительной трансформации фазы Fe_3O_4 в фазу γ - Fe_2O_3 . Наблюдается также незначительное сужение рефлексов

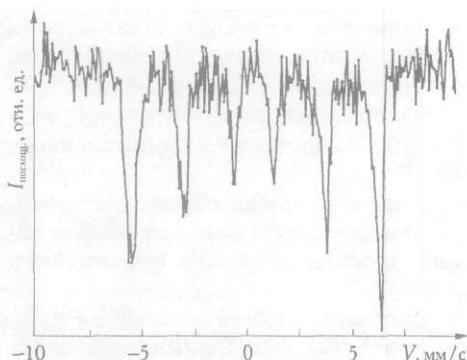


Рис. 3. ^{57}Fe ЯГР-спектр образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленного при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура записи 298 K

Таблица 2

Параметры ЯГР-спектров γ -Fe₂O₃. Температура записи 298 К

Образец	δ , мм/с	Δ , мм/с	B , Т
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (300 °С)	0,34	-0,03	49,1
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (стандарт) [8]	0,34	-0,05	49,6
	0,39	-0,1	50,5

Таблица 3
Результаты термического анализа ксерогеля
 γ -Fe₂O₃

Энергетический эффект	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, \%$	Природа эффекта
Эндо (слабый)	105	9	Удаление различных форм воды
Эндо (слабый)	200	7	Фазовый переход
Экзо (слабый)	430	0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

На кривых ТГ образца, полученного окислением Fe_3O_4 , в отличие от образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, получаемого гидролизом соли железа(III), процессы потери массы, соответствующие удалению воды, четко разделяются на два участка (табл. 3). Удаление при $40\text{--}140^\circ\text{C}$ (~ 9 %) физически и координационно связанных молекул воды сопровождается поглощением тепловой энергии в интервале указанных температур с максимумом при 105°C .

При дальнейшем увеличении температуры до 220 °С происходит удаление ковалентно связанных поверхностных гидроксильных групп, находящихся в энергетически неравнозначных условиях, о чем свидетельствует постепенная незначительная (4 %) потеря массы при 100-220 °С. Интенсивный эндоэффект при 220 °С на кривой ДТА, соответствующий потере массы ~ 7 % в узкой температурной области, вероятно, является следствием удаления основного количества ковалентно связанных объемных гидроксильных групп.

Дальнейшая постепенная потеря массы вплоть до температуры 450 °C свидетельствует о присутствии в объеме образца гидроксильных групп с большей энергией связи, чем основная масса OH-групп в образце. Типичный узкий малointенсивный экзоэффект на кривой ДТА образца при 430 °C в отсутствие изменений на кривой ТГ является следствием протекающего перехода метастабильной фазы в термодинамически стабильную фазу тригонального ц.

Данные РФА порошка $Y\text{-Fe}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о начале рекристаллизационных процессов, приводящих к формированию структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уже после прогрева образца при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 ч). Так, на рентгенограмме образца, прогретого при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 %/мин), наряду с широкими малointенсивными дифракционными отражениями высокодисперсной (ОКР 7-8 нм) фазы $Y\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появляется слабый рефлекс, соответствующий 100 % линии фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

последней, при этом размер частиц увеличивается с 2-4 до 6-7 нм. ЭМ-снимок образца, прокаленного при 300 °C, представлен на рис. 2 е.

Метод ЯГР-спектроскопии - один из наиболее информативных для изучения высокодисперсных железосодержащих систем, позволяет получить данные о степени окисления атома железа, симметрии ближайшего окружения ионов Fe_3^+ , количестве неэквивалентных в кристаллографическом или магнитном отношении типов позиций, подтверждает образование фазы $u-Fe_2O_3$ [8].

ЯГР-спектр порошка **у-Fe₂O₃**, прокаленного при 300 °C (рис. 3), представляет собой зеемановский секстет линий с параметрами, соответствующими **Y-Fe₂O₃** (табл. 2). Состояние Fe(II), типичное для Fe₃O₄, в рассматриваемом образце не обнаруживается, что свидетельствует о полном его окислении при данной методике синтеза и термообработки. Некоторое несоответствие параметров ЯГР-спектра порошка **Y-Fe₂O₃** имеющимся в литературе данным для объемных образцов может быть связано с высокой дисперсностью и недостаточной закристаллизованностью синтезированного образца.

Сильное уширение дифракционных отражений образца $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ (150-400 °C), вероятно, обусловлено, как и в случае с образцом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, кооперативным действием ряда факторов: малой степенью кристалличности, дефектностью структуры и небольшим размером частиц.

Вид рентгенограммы образца $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ существенно изменяется после прокаливания при 500 °C (рис. 2 б). Основная часть образца при этом имеет структуру тригональной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что является результатом фазового перехода $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который, по данным ДТА, протекает при 430 °C. Однако следы $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ еще фиксируются на рентгенограмме образца $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленного при 500 °C, и полностью исчезают после прокаливания порошка при 550 °C.

Из представленных данных следует, что фазовый переход $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образце $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ протекает в интервале температур 400-550 °C, что обусловлено, с одной стороны, некоторой степенью полидисперсности синтезированного образца, а с другой - диффузионными затруднениями, которые, как правило, сопровождают довольно значительные структурные перестройки при реконструкционных фазовых переходах в твердофазных системах.

По данным РГА, прокаливание порошка $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ при 800 °C (1 ч) приводит к образованию хорошо закристаллизованного безводного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с параметрами элементарной ячейки, совпадающими со справочными данными.

Таким образом, разработанные методики позволяют получать оксид железа в виде фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ в наноразмерном состоянии. В табл. 4 приведены размеры частиц и фазовый состав образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры прокаливания. Из представленных данных следует, что размер частиц в обоих образцах после термообработки при 400 °C не превышает 10 нм, а после прокаливания при 800 °C - 70-80 нм. Следует отметить, что при одинаковых условиях термообработки фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, кристаллизующаяся из аморфного осадка, синтезированного гидролизом прекурсора Fe_3+ , является более высокодисперсной, чем фаза $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$, полученная окислением золя Fe_3O_4 , а также фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, формирующаяся при термическом разложении $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 4

Фазовый состав и размер частиц порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры прокаливания (по данным РГА)

Образец	Температура, °C							
	300	400	500	800				
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	d , нм 2-4	Фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	d , нм 4-6	Фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	d , нм 15-17	Фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	d , нм 40-50
$\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6-7	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7-8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30-40 10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	70-80

Возможность получения оксидов металлов в высокодисперсном состоянии является важным условием для синтеза сложнооксидных композитов заданной структуры.

1. Interrante, L.V., Caspar, L.A., Ellis, A.B. Materials chemistry. An emerging discipline. Washington, 1995.
2. Ивановская, М. И. // Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения акад. Н.Ф. Ермоленко / НИИФХП БГУ. Мн., 2000. С. 144.
3. Brinker, C.J., Scherer, G. W. Sol-gel science. London, 1990.
4. Schwertmann, U., Cornell, R. M. Iron oxides in the laboratory. Weinheim, 1991.
5. Cornell, R.M., Giovanoli, R., Schneider, W. // J. Chem. Technol. 1989. Vol. 46. P. 115.
6. Багаутдинова, Р.Р., Толчая, А.В., Клещев, Д.Г., Первушин, В.Ю. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 10. С. 1588.
7. Kandori, K., Aoki, Y., Yasukawa, A., Ishikawa, J. // J. Mater. Chem. 1998. Vol. 8. № 10. P. 2287.
8. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского. М., 1970.

Поступила в редакцию 19.01.05.

Дмитрий Анатольевич Котиков - младший научный сотрудник лаборатории нанохимии .
Мария Ивановна Ивановская - ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок .