

В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, А.Б. Груб'як<sup>1</sup>, В.В. Мокляк<sup>2</sup>

## Синтез мезопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. II. Контроль морфологічних характеристик

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, [kotsuybysky@mail.ru](mailto:kotsuybysky@mail.ru)  
<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, [mvvmcv@mail.ru](mailto:mvvmcv@mail.ru)

Робота присвячена дослідженню механізму формування мезопористого магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в результаті термічного розкладу гідрату цитрату заліза та впливу умов золь-гель синтезу на його морфологічні особливості. Показано, що контроль рН реакційного середовища дозволяє керувати перебігом процесу гелеутворення у водному розчині мономерів цитратів заліза. Термічний розклад ксерогелів гідратів цитратів заліза різного типу відкриває можливості отримання мезопористого магеміту з передбачуваними значеннями величини питомої площі поверхні та розподілу пор за розмірами.

**Ключові слова:** золь-гель синтез, цитрати заліза, ксерогель, магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , мезопориста структура.

*Стаття постуила до редакції 16.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

У першій частині роботи [1] було проведено детальний аналіз перебігу фізико-хімічних процесів золь-гель цитратного синтезу мезопористих оксидів заліза – гідролізу вихідних прекурсорів (нітрату заліза та лимонної кислоти), утворення гідрокомплексів цитрату заліза та їх поліконденсації. Було показано, що при значеннях  $\text{pH} < 3$  в реакційному середовищі формуються нестійкі моноядерні бідентатні гідрокомплекси цитрату заліза, тоді як при  $\text{pH} > 5 - 6$  формуються тридентатні моноядерні йони. Наступна частина наукового дослідження присвячена вивченню процесу формування нанодисперсних оксидів заліза в результаті термічного розкладу кристалогідратів цитратів заліза, отриманих при різних значеннях рН реакційного середовища.

### I. Синтез мезопористих оксидів заліза та методи їх дослідження

Щоб отримати прекурсори для синтезу мезопористих оксидів заліза застосовано модифікований цитратний золь-гель метод [2]. Водні розчини  $0,3\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та  $0,3\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  повільно змішу-

валися з неперервним перемішуванням при температурі  $35\text{--}45^\circ\text{C}$ . На цьому етапі було сформовано дві системи – в першому випадку не відбувалося коректування рН реакційного середовища і після змішування зафіксовано величину  $\text{pH} = 0,6$ . В другому випадку додатково вводився розчин аміаку, і після змішування вихідних розчинів рН середовища було доведено до значення 5,5. Враховуючи попередні дослідження, можна стверджувати, що в першому випадку (зразки системи 1) в результаті послідовного перебігу реакцій гідролізу, оляції та поліконденсації вихідних речовин формуватимуться порівняно нестійкі моноядерні бідентатні комплекси цитрату заліза, тоді як у другому випадку для відносно вищих значень рН (зразки системи 2) очікується домінування тридентатних цитратних комплексів заліза. Отримані колоїдні розчини висушувалися на повітрі протягом 5-6 днів при  $70^\circ\text{C}$  і в подальшому відпалювали на повітрі при температурах  $125 - 500^\circ\text{C}$  протягом 1,5 год. Для дослідження матеріалів застосовано методи рентгенофазового аналізу, месбауерівської спектроскопії, імпедансної спектроскопії, дериватографічного аналізу, адсорбційної порометрії та скануючої електронної мікроскопії. Метою роботи було встановити вплив умов синтезу на фазовий склад та морфологічні особливості оксидів заліза.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Дериватографічний аналіз отриманих матеріалів, здійснений в атмосфері аргону дозволив визначити температурні межі фазових перетворень, що відбуваються при їх відпалі (рис. 1). Хід термогравімеричних кривих в обох випадках є однотипним, що свідчить про перебіг близьких процесів при відпалі матеріалів обох систем. Початок фазових змін фіксується вже при 100 °С. Для системи 2 при температурі 107 °С спостерігається перший максимум швидкості дегідратації, причому спостерігається незначна втрата маси в діапазоні температур 100 – 140 °С. Для системи 1 спостерігається стрибкоподібна дегідратація у вузькому околі температур близько 146 °С. Очевидно, спостережувані відмінності пояснюються різною структурою ксерогелю: для випадку системи 1 в результаті багатоядерної консенсації формується неоднорідна структура кристалогідрату цитрату заліза і на поверхні матеріалу утворюється щільна полімерна плівка, термічний розклад якої відбувається при відносно вищих температурах, ніж ксерогелю у внутрішньому шарі. В другому випадку макроструктура ксерогелю є зернистою, що забезпечує

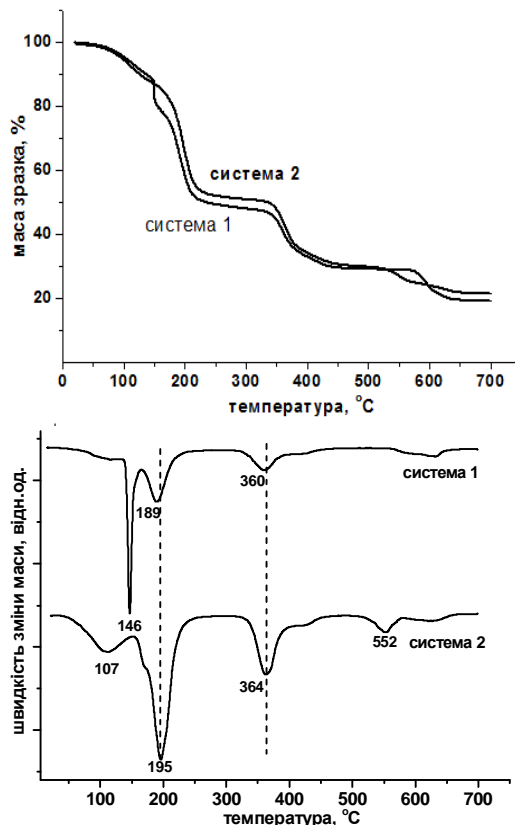


Рис. 1. Результати термогравімеричного аналізу кристалогідратів цитратів заліза систем 1 та 2 (а)

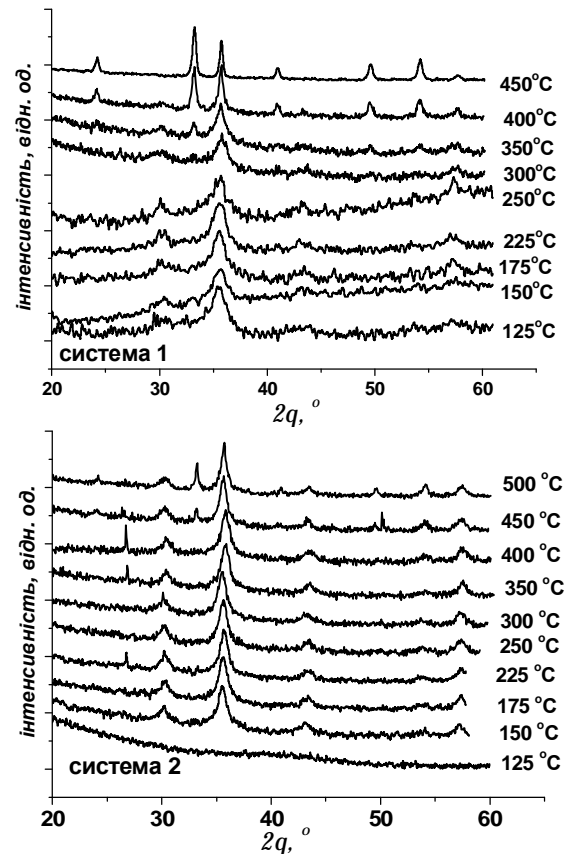


Рис. 2. Дифрактограми матеріалів систем 1 (а) та системи 2 (б), отриманих ізохронним відпалом (1,5 год) при різних температурах відпалу.

перебіг реакції у всьому об'ємі при відносно нижчій температурі.

Монотонна втрата маси в температурному інтервалі 100 – 150 °С пов'язана з вилученням адсорбованої води та початком процесу розкладу кристалогідрату цитрату заліза і формуванням фази оксиду заліза. Матеріал системи 1, отриманий відпалом при температурі 125 °С ідентифікується як слабокристалічний магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 2). Відповідно до результатів месбауерівської спектроскопії (рис. 3), залізо у цій фазі перебуває у високоспіновому стані  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедричному ближньому оточенні. Месбауерівський спектр апроксимується суперпозицією двох дублетних компонент з близькими значеннями ізомерного зсуву  $\delta = 0,32\text{-}0,33$  мм/с та різними значеннями квадрупольного розщеплення (0,89 і 0,65 мм/с), що відповідає двом нееквівалентним позиціям ядер  $^{57}\text{Fe}$ , які знаходяться в внутрішніх та приповерхневих шарах частинок матеріалу системи 1. Парамагнітна складова спектрів пояснюється проявом явища суперпарамагнетизму [3].

В той же час матеріал системи 2, отриманий при тих же умовах (відпал при температурі 125 °С) є рентгеноаморфним з параметрами месбауерівського спектру аналогічними для зразка системи 1. Отриманий результат пояснюється початком термічного розкладу ксерогелю цитрату заліза системи 2 та формуванням зародків фази магеміту. Основний етап втрати маси для обох систем розпочинається в околі температур 165 °С, до цього моменту для обох систем інтегральна втрата маси становить близько 20%. Максимум швидкості зменшення маси для цього етапу припадає на температурний діапазон 189-195 °С. Ймовірно, цей етап, який триває до температури близько 250 °С, пов'язаний з ефузією вуглекислого газу та водяної пари через пори ксерогелю і з паралельним утворення оксидних фаз. Важливо, що цей етап не знаходить ніякого відображення на рентгенодифрактограмах та месбауерівських спектрах матеріалів системи 1, отриманих відпалом при відповідних температурах. Таким чином, зародження та формування кристалітів оксидної фази розпочинається при температурах 100 - 125 °С. Водночас для системи 2 формування оксидної фази фіксується після відпалу при температурі 150 °С, причому на месбауерівському спектрі цього зразка чітко фіксується присутність фази з атомами заліза в стані феромагнітного впорядкування, що проявляється у вигляді розмитої секстиплетної компоненти.

Різниця між месбауерівськими спектрами зразків досліджуваних систем, отриманих при однакових температурах відпалу визначається, ймовірно, різницею в розмірах частинок матеріалів. Матеріали системи 1 отримані в діапазоні температур 125 – 250 °С формуються з частинок, для яких виконуються умови переходу в суперпарамагнітний стан. Враховуючи, що значення константи анізотропії для магеміту становить  $1,2 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> [4], можна стверджувати, що верхня межа розміру таких частинок – 10 – 12 нм. Для матеріалів системи 2 відносний вміст секстиплетної компоненти спектру монотонно збільшується з ростом температури відпалу. Для матеріалу, синтезованого відпалом ксерогелю при температурі 250 °С, ця компонента стає домінуючою. Ріст частинок матеріалу та зумовлений цим спад відносного вмісту дублетної складової спектру продовжується до температури відпалу 400 °С.

Рентгеноструктурне розділення фаз магеміту та магнетиту, особливо для ультрадисперсних зразків, утруднене, оскільки дифрактограма дефектної шпінелі  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  відрізняється від дифрактограми оберненої шпінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  появою слабких додаткових рефлексів (111), (222) та (511) внаслідок впорядкування кисневих вакансій в октаедричних позиціях структури  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Крім того, кристалографічно ізоморфні магеміт та магнетит відрізняються присутністю в останньому іонів  $\text{Fe}^{2+}$ . Відомо, що магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  метастабільний і трансформується в гематит, причому температура фазового переходу залежить від розмірів частинок матеріалу, стану їх поверхні та присутності і типу домішкових фаз.

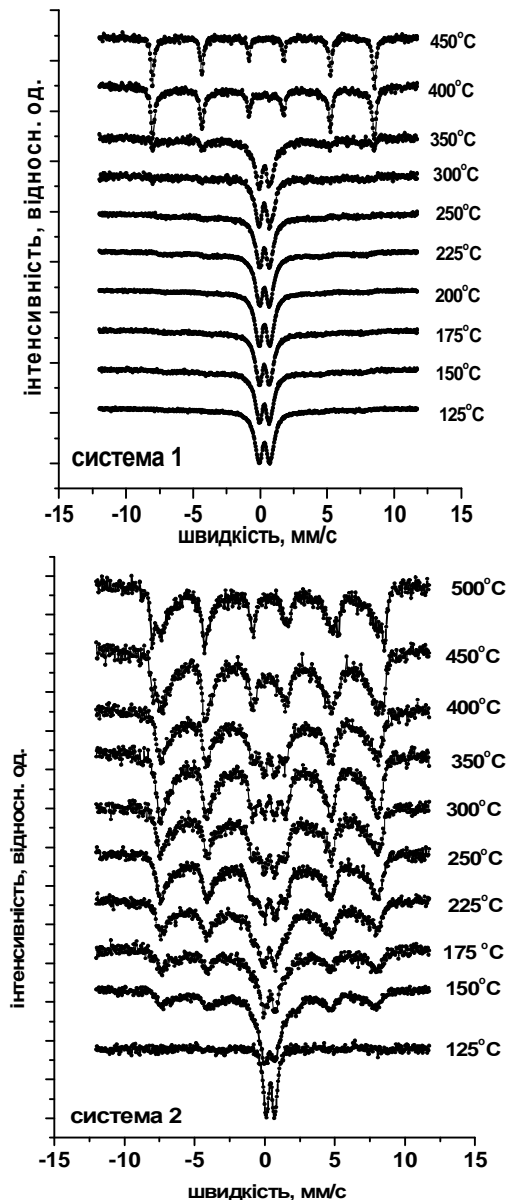


Рис 3. Месбауерівські спектри зразків системи 1 (а) та системи 2 (б).

Зокрема, за даними [5] при прожарюванні наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  розмірами близько 25 нм фазовий перехід фіксувався при температурі 500 °С. Аналогічні дані щодо фазового переходу мікрокристалічного магеміту приведено в роботі [6], в якій трансформація структури оксиду заліза спостерігався в діапазоні температур 510-660 °С. Водночас для наночастинок магеміту температура фазового переходу знижується і для матеріалу з розмірами частинок 5-50 нм змінюється в діапазоні 250 °С- 450 °С [7]. Це можна пояснити переходом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для частинок мінімальних розмірів з наступною кристалізацією гематиту на сформованих в результаті цього зародкових центрах. Магнетит при окисленні трансформується в магеміт при температурі близько 220 °С, причому значення має як розмір частинок так і тривалість термообробки [8]. Суттєвою відмінністю між  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  є їх електронна структура та, відповідно, електропровідні властивості. Ширина забороненої зони для мікрокристалічного магеміту

відповідно до даних [9] рівна 2,06 eV, в той час як для магнетиту вона становить тільки 0,1 eV [10]. Питома провідність магнетиту становить  $10^2 - 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  [11], тоді як для магеміту ця характеристика нижча на 8-9 порядків.

Частотні залежності дійсної частини питомої провідності досліджуваних систем  $\sigma(w)$  отримувалися методом імпедансної спектроскопії (рис. 4). Екстраполяція горизонтальних ділянок кривих  $\sigma(w)$  в області низьких частот дозволила визначити частотно незалежну складову провідності, яка для досліджуваних систем лежить в діапазоні  $10^{-6} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Таким чином в результаті відпалу при температурі 250 °C ксерогелів кристалогідратів цитратів заліза сформованих при нуклеації комплексів обох типів утворюється нанодисперсний магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

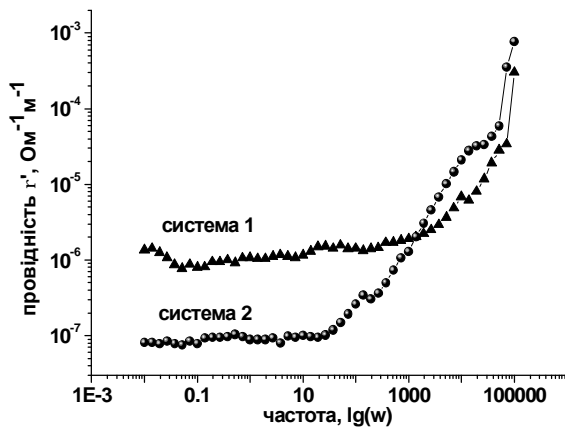


Рис. 4. Частотні залежності дійсної складової питомої провідності для матеріалів систем 1 та 2 отриманих відпалом при температурі 250°C.

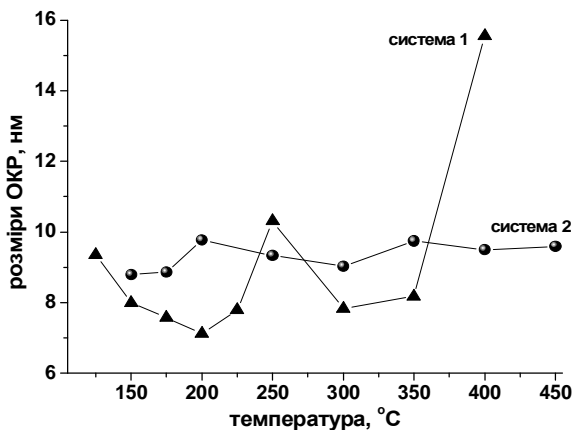


Рис. 5. Залежність розмірів ОКР для фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  зразків систем 1 та 2 отриманих при різних температурах відпалу.

Застосовуючи формулу Дебая-Шерера були простежені зміни розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) для фаз  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для досліджуваних систем. Розрахунки проводились на основі визначення ширин рефлексів (220), (311) та

(511) для фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 5) і рефлексів (012), (104), (110) та (116) для фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Встановлено, що в той час, як для зразків фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  системи 1 спостерігається немонотонна залежність розмірів ОКР від температури відпалу з локальним максимумом для 250 °C, наступним спадом та подальшим різким зростанням, то для зразків системи 2 середні розміри кристалітів фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  змінюються порівняно мало.

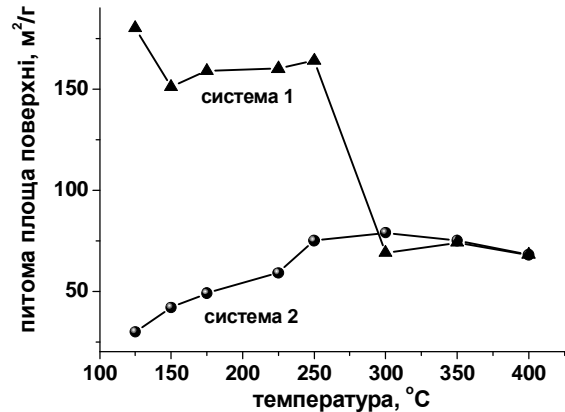
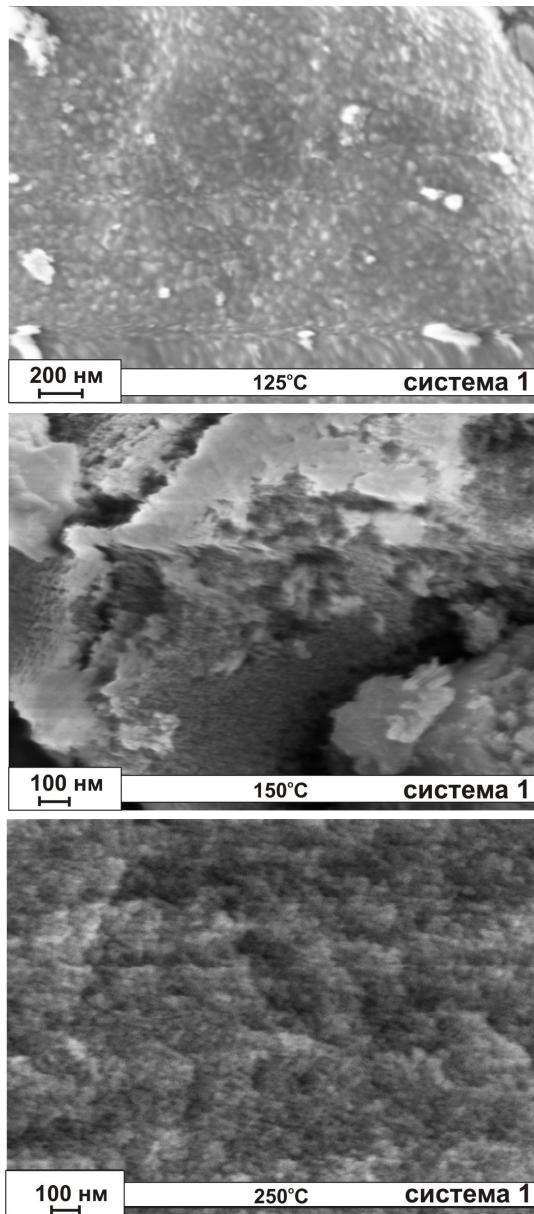


Рис. 6. Залежність питомої площі поверхонь матеріалів систем 1 та 2 від температури відпалу.

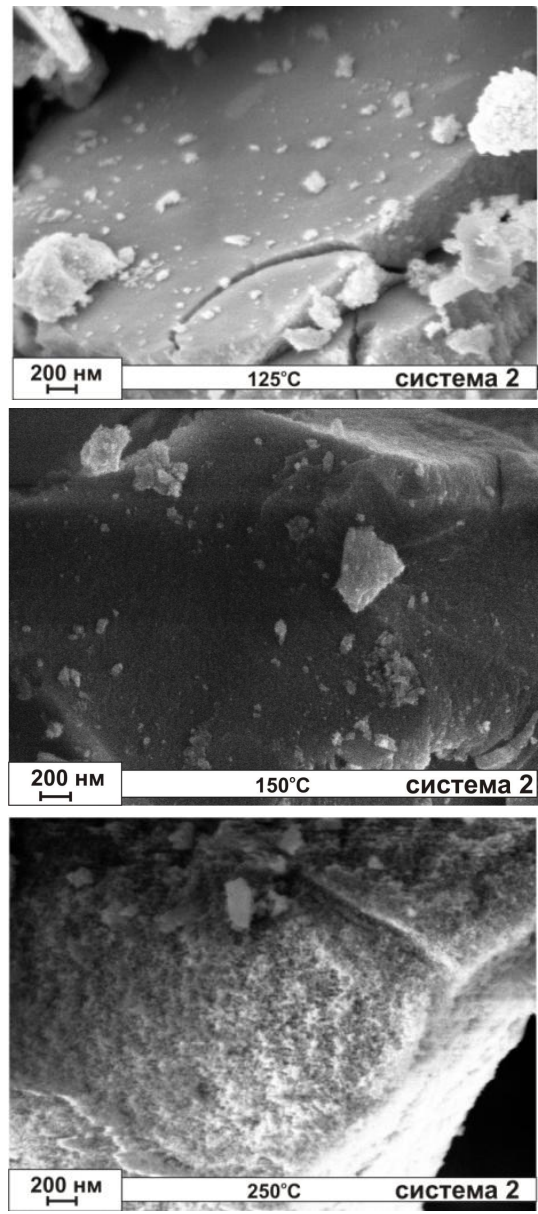
Така поведінка повністю узгоджується з даними про температурно-індуковані зміни морфології досліджуваних матеріалів, отриманими методом ізотермічної адсорбції азоту. Було простежено динаміку зміни питомої площі поверхонь отриманих оксидів заліза від температури відпалу (рис. 6) та визначено розподіл пор за розмірами для цих матеріалів.

Встановлено, що для системи 1 спостерігається спад величини питомої площі поверхні від 176 до 147 м<sup>2</sup>/г при рості температури відпалу від 125 до 150 °C з наступною стабілізацією аж до температури відпалу 250 °C, що повністю узгоджується з наведеними вище міркуваннями. Водночас, для зразків системи 2 в цьому температурному діапазоні спостерігається монотонний ріст питомої площі поверхні в інтервалі значень 29 – 75 м<sup>2</sup>/г, що поряд з фактом укрупнення частинок матеріалу, пояснюється ростом їх пористості в результаті виділення газоподібних продуктів - саме в околі температур 200-250°C завершується температурний діапазон максимальної швидкості втрата маси. При температурах вищих 250°C для цієї системи спостерігається стабілізація значень питомої площі поверхні з тенденцією до їх спаду. Відносна втрата маси в діапазоні температур 125 - 250°C для обох систем становить близько 38%. Очевидно, що різниця в морфологічних характеристиках матеріалів зумовлена відмінностями в будові вихідних ксерогелів, сформованими ще на стадії поліконденсації золю.



**Рис. 7.** СЕМ зображення поверхні зразків системи 1 отриманих відпалом при 125, 150 та 250°C.

В кислому середовищі (рН близький до 2) лімітуючим фактором гелеутворення є швидкість реакції поліконденсації. По всьому об'єму золю утворюється велика кількість мономерів та олігомерів з реакційними групами, об'єднання яких веде до формування слабозгалужених полімерних ланцюгів; кластери конденсуються і формують полімерну сітку з порами малого радіусу [12]. Таким чином, для випадку системи 1 реалізувалася реакція обмеженої агрегації кластерів. В середовищі з  $\text{pH} > 5$  лімітуючим фактором процесу гелеутворення є гідроліз, кластери ростуть за рахунок об'єднання мономерів, полімерна сітка формується відносно великими блоками і гель характеризується наявністю пор відносно великого радіусу – реакція обмеженого росту кластерів з мономерів (механізм Дена) [12]. Таким чином, тримірна сітка гелю

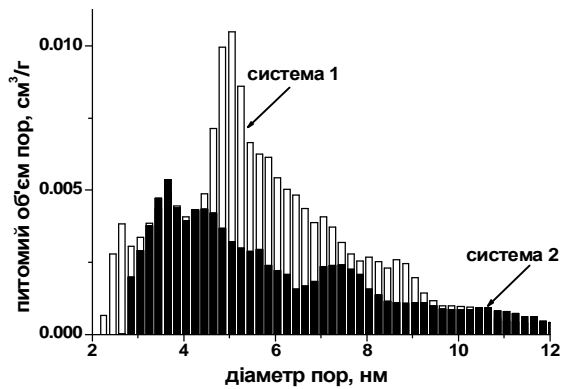


**Рис. 8.** СЕМ зображення поверхні зразків системи 2 отриманих відпалом при 125, 150 та 250°C.

утворюється в результаті взаємодії окремих кластерів, що і спостерігається для системи 2.

Для системи 1 на початковому етапі відпалу відбувається руйнування щільного ксерогелю з одночасним спікання частинок, при цьому спостерігається конкуренція двох процесів – диспергування матеріалу при газовиділенні внаслідок розкладу цитрату заліза, та спікання утворених при цьому частинок магеміту (рис. 7). Для системи 2 при температурі 125 °C морфологічних змін поверхні блоків ксерогелю не відбувається, їх руйнування фіксується при температурі 150 °C. В діапазоні температур 175-250°C процеси газовиділення різко інтенсифікуються, матеріал диспергується при збереженні блочної макроструктури (рис. 8).

Залежність питомого об'єму пор від їх розміру для обох систем характеризується наявністю мезопор розміром 3-8 нм, причому для системи 1 характерними є порівняно вищі значення питомого



**Рис. 9.** Розподіл пор за розмірами для матеріалів систем 1 та 2 отриманих відпалом при температурі 250°C.

об'єму пор (рис. 9). Основний вклад у об'єм пор системи 1 роблять мезопори розміром в околі 5 нм, тоді як в системі 2 переважають мезопори розміром 3 - 4 нм.

Ріст температури відпалу до 300°C для системи 1 веде до появи слідів магнітопорядкованої фази, яка для зразка отриманого при температурі відпалу 350 °C за рентгеноструктурними та месбауерівськими даними є гематитом. Фазовий перехід магеміт – гематит завершується в діапазоні температур 350 – 400 °C.

В той же час на месбауерівських спектрах зразків системи 2 компонента із значеннями ефективного магнітного поля на ядрі та квадрупольного розщеплення, яка однозначно відповідає при-

сутності фази гематиту, фіксується для температури відпалу 450 °C. Проте, на відміну від системи 1 для зразків системи 2, отриманих при температурі 500 °C відносний вміст фази гематиту є меншим, порівняно з фазою магеміту.

## Висновки

Експериментально показано, що зміна величини рН реакційного середовища при отриманні ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза та варіації температури термообробки дозволяє отримати мезопористий магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  з контрольованими значеннями величини питомої площі поверхні та розподілу пор за розмірами. Проведено детальне вивчення змін фазового складу та магнітної мікроструктури оксидів заліза, отриманих при відпалі ксерогелів кристалогідратів цитратів заліза, які були синтезовані за умови домінування у вихідному золі моноядерних гідрокомплексів цитрату заліза: бідентатних при рН = 0,6 та тридентатних при рН = 5,5.

**Коцюбинський В.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Груб'як А.Б.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Мокляк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок.

- [1] В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, Фізика і хімія твердого тіла 14(4), 565 (2013).
- [2] В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, Наноструктурное материаловедение 1, 3 (2013).
- [3] С.В. Вонсовский, Магнетизм («Наука», Москва, 1971).
- [4] I.M. Coey, D. Khalafalla. Phys Status Solidi A 11(1), 229 (1972).
- [5] S.K. Sahoo, K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke, K.C. Raha. International Journal of Engineering, Science and Technology 2(8), 118 (2010).
- [6] Ö. Özdemir, S.K. Banerjee, Geophysical Research Letters 11(3), 161 (2012).
- [7] D.K. Bora, A. Braun, S. Erat, O. Safonova, T. Graule, E.C. Constable, Current Applied Physics 12(3), 817 (2012).
- [8] K. Haneda, A.H. Morrish, J. Phys. Colloques, 38(4), 321 (1977).
- [9] A. Cabot, V.F. Puentes, E. Shevchenko, Y. Yin, L. Balcells, M. A. Marcus, J. Am. Chem. Soc. 129(34), 10358 (2007).
- [10] K.-S. Jung, K.-W. Sung, Magnetite: Electrochemical Properties And Its Role On Flow Accelerated Corrosion («Nova Science Publishers», Daejeon, 2010).
- [11] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses («Wiley-VCH, Weinheim», Germany, 2003).
- [12] H.J. Herrmann, Physics reports 3(139), 153 (1986).

V.O. Kotsyubynsky<sup>1</sup>, A.B. Hrubciak<sup>1</sup>, V.V. Moklyak<sup>2</sup>

## Synthesis of Mesoporous Iron Oxides by Citrate Sol-Gel Method. II. Morphological Characteristics Control

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,  
v\_kotsyubynsky@mail.ru*

<sup>2</sup>*Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, [mvvmcv@mail.ru](mailto:mvvmcv@mail.ru)*

The mechanism of mesoporous maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  by thermal decomposition of iron citrate hydrate was investigated and the influence of sol-gel synthesis conditions on its morphological characteristics was studied. It was shown that the gelation process in aqueous solution of iron citrates monomers depends on pH level of reaction medium. Thermal decomposition of iron citrate xerogels allows to obtain the mesoporous maghemite with predictable specific surface area and pore size distribution.

**Keywords:** sol-gel synthesis, iron citrate, xerogel, maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mesoporous structure.