

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ИХ РАЗМЕРНО-СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

© 2025 г. А. С. Шумилкин^{1,2}, О. И. Верная^{1,2}, Т. И. Шабатина^{1,2,*}, А. В. Шабатин³,
Е. А. Овченков⁴, Д. А. Панкратов^{1,5}, М. Я. Мельников¹

Поступило 02.05.2025 г.
После доработки 01.07.2025 г.
Принято к публикации 02.07.2025 г.

Криохимические подходы использованы для получения наночастиц магнитных оксидов железа различного состава и морфологии. Криохимическое соосаждение солей железа(II) и (III) раствором аммиака в интервале температур от -30 до -50°C приводит к формированию однодоменных суперпарамагнитных наночастиц магнетита со средним размером 6 ± 2 нм, что ниже среднего размера частиц (20 ± 2 нм), получаемых методом классического соосаждения. Однако криохимическое соосаждение приводит к образованию примеси гётита. Однодоменные суперпарамагнитные наночастицы магнетита со средним диаметром 10 ± 2 нм без примеси гётита могут быть получены криохимическим осаждением сульфата железа(II) аммиаком на воздухе. Термическое разложение криомодифицированных солей железа позволяет получить наночастицы магнетита размером 40–300 нм в случае ацетилацетоната железа(III) и формиата железа(III), а также микронные частицы магнетита и гётита сложной формы в случае аммоний цитрата железа(III) и глюконата железа(II).

Ключевые слова: криохимический синтез, однодоменные магнитные наночастицы, магнетит, магнетит, соли железа, криоосаждение

DOI: 10.7868/S3034511125040062

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы магнетита и маггемита, благодаря большой удельной поверхности, легкости ее модификации, низкой стоимости, низкой токсичности, высокой биосовместимости, возможности управления физико-химическими свойствами в зависимости от размера и морфологии, являются объектами интенсивных исследований и перспективны для применения в различных

областях человеческой деятельности. Эти частицы часто используют в системах записи и хранения информации [1, 2], газовых сенсорах [3], в качестве катализаторов различных процессов [4–7]. Включение соединений железа в состав высокотемпературных сверхпроводников позволяет увеличить критический ток за счет усиления пиннинга [8, 9]. Особый интерес представляют суперпарамагнитные наночастицы магнетита и маггемита с размером менее одного магнитного домена (15 нм для магнетита [10] и 20 нм для маггемита [11]). Такие частицы не обладают остаточной намагниченностью и не склонны к агрегации в отсутствие внешних магнитных полей. На основе этих частиц в настоящее время активно разрабатываются методы магнитной сепарации веществ, клеток, выделения частиц микропластика из сточных вод [12–14]. Однодоменные суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа рассматриваются как перспективные агенты при разработке методов ранней диагностики заболеваний в магнитной томографии и методов терапии в магнитной гипертермии, как носители и магнитные

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234 Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119234 Москва, Россия

⁵Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

*E-mail: tatyanaashabatina@yandex.ru

векторы в системах направленной доставки лекарственных [13, 15].

Многочисленные области применения наночастиц магнетита и маггемита, а также необходимость установления взаимосвязей физико-химических свойств с их размером и структурой делают актуальными поиск и разработку методов синтеза частиц различного размерного диапазона. Для получения наноразмерных порошков магнетита и маггемита с необходимыми параметрами в настоящее время используют и оптимизируют различные химические и физические методы: соосаждение [16], золь-гель [16], сольвотермальный [17], гидротермальный [18], измельчение в шаровых мельницах [19], лазерная абляция [20]. Магнитотактические бактерии синтезируют наночастицы магнетита размером от 20 до 45 нм за счет биоминерализации [21]. Указанные методы позволяют получать наночастицы оксидов железа с различными размерно-структурными параметрами, однако они имеют ряд недостатков: использование токсичных химических реагентов и высокая трудоемкость.

Целью настоящей работы является разработка криохимических методов получения одномонодисперсных суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа, установление их морфологии, состава и исследование их магнитных и спектральных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилацетонат железа(III) — $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (97%; Sigma-Aldrich 14024-18-1), формиат железа(III) — $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$ (>98%; Химкрафт, Россия), глюконат железа(II) — $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{14}$ (99.7%; MSDS, Китай, CAS: 22830-45-1), аммоний цитрат железа(III) — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FeNO}_8$ (>98%; MSDS, Китай, CAS: 1185-57-5), гексагидрат хлорида железа(III) — $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ; Русхим, Россия), гептагидрат сульфата железа(II) — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ; Ленреактив, Россия), 25%-ый водный раствор аммиака (ХЧ; Сигма Тек, Россия) и ледяную уксусную кислоту (ХЧ; Русхим, Россия) использовали без предварительной очистки.

Криомодификацию солей проводили следующим образом: готовили водные растворы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{14}$ и $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FeNO}_8$ концентрацией 1 мас. %. В случае $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$ и $\text{Fe}(\text{acac})_3$ концентрация солей составляла 0.2–0.5 мас. %, а растворителем служил водный раствор уксусной кислоты (pH 3–5). Растворы переводили в криогранулы распылением в жидкий азот через пневматическую форсунку ($p = 0.4$ атм).

Криогранулы обезвоживали в лиофильной сушке Advantage Wizard 2:0 (VirTis, США) в течение 24 ч (температура конденсатора от -50 до -55°C ; температура полки: нагрев от -30 до $+40^\circ\text{C}$; давление $(10-8) \times 10^{-2}$ Торр). Термическое разложение солей после распылительной криогенной сушки проводили в течение 5–40 мин в электропечи марки СОУЛ (ВНИИЭТО, Россия) при температурах разложения солей, определенных по данным термогравиметрического анализа: $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$ и $\text{Fe}(\text{acac})_3$ — 300°C , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FeNO}_8$ — 365°C , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{14}$ — 480°C .

В случае метода классического соосаждения 5.41 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 3.06 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 300 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при перемешивании добавляли насыщенный раствор аммиака по каплям до pH 11. В случае криогенного соосаждения и осаждения водный раствор солей железа(II) и (III) или сульфата железа(II) переводили в криогранулы распылением в жидкий азот через пневматическую форсунку ($p = 0.4$ атм). Затем криогранулы добавляли при перемешивании (150 об. мин $^{-1}$) в 25%-ый водный раствор аммиака, охлажденный до температуры в интервале от -30 до -50°C . Образовавшиеся наночастицы магнетита промывали и декантировали дистиллированной водой не менее 6 раз до нейтрального pH и отрицательной реакции на хлорид (по AgNO_3) и сульфат-ионы (по BaCl_2). Суспензию замораживали жидким азотом и подвергали лиофильной сушке в течение 24 ч.

Термогравиметрический анализ криомодифицированных солей проводили на приборе TG 209 F1 Perseus (NETZSCH, Германия) (5–10 мг, до 400°C , 10 К мин $^{-1}$, Ar, Al-тигель). Микрофотографии получали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO 912 AB Omega (ZEISS, Germany) при увеличениях $\times 80$ – $\times 500000$ и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI QUANTA 650 FEG (Thermo Fisher Scientific, Хиллсборо, Орегон, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 (Япония) на CuK_α -излучении ($\lambda = 1.54056$ Å) в интервале углов 2θ от 5° до 80° . ИК-Фурье спектры порошкообразных образцов снимали на спектрометре Bruker Tensor II (Германия) с приставкой ATR platinum по методике диффузного отражения в диапазоне 4000 – 400 см $^{-1}$ по 32 скана с разрешением 1 см $^{-1}$. Мёссбауэровские спектры регистрировали на экспрессном мёссбауэровском спектрометре MC1104EM (ЗАО “Кордон”,

Ростов-на-Дону, Россия) при $296 \pm 3 \text{ К}$ с $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ в качестве источника γ -излучения. Экспериментальные данные обрабатывали программой SpectRelax 4.1 (МГУ). Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe. Магнитные измерения проводили на установке Quantum Design MPMS XL SQUID Magnetometer (США). Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) нанокмполитов определяли на установке тепловой десорбции аргона. Средний размер частиц (a) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{6}{\rho S}, \quad (1)$$

где ρ – плотность образца, S – удельная площадь поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения наночастиц маггемита использовали криогенную распылительную сушку органических солей железа(II) и железа(III) и их последующее термическое разложение на воздухе. Этот процесс протекает с образованием восстановительной атмосферы, состоящей из CO и CO₂, что препятствует образованию гематита, и способствует формированию маггемита со структурой искаженной шпинели [22].

Полосы колебаний функциональных групп и полосы характеристических колебаний в ИК-спектрах образцов на разных стадиях синтеза приведены в табл. 1. Спектры криомодифицированных солей близки к спектрам исходных солей: наблюдается лишь небольшой сдвиг отдельных полос на $1\text{--}3 \text{ см}^{-1}$. Их появление может быть связано с изменением удельной поверхности образцов от $0.5\text{--}6.0$ до $120\text{--}170 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и ростом числа поверхностных дефектных атомов. Согласно микрофотографиям СЭМ, изменилась морфология образцов: от частиц размером от десятков микрометров к частицам размером менее 1 мкм и ажурным структурам из плоских формирований (рис. 1).

После отжига криомодифицированных солей их ИК-спектры изменяются. В спектре образцов, полученных из ацетилацетоната и формиата железа (III) присутствуют 4 полосы, характерные для колебаний связи Fe–O маггемита (табл. 1). В случаях использования в качестве предшественников аммоний цитрата железа (III) и глюконата железа (II) в ИК-спектрах образцов помимо полос, характерных для маггемита, наблюдаются полосы, характерные для гётита (табл. 1).

Таблица 1. Частоты характеристических колебаний в ИК-спектрах исходных, криомодифицированных солей железа и оксидов железа, полученных термическим разложением криомодифицированных образцов

Соль железа	Структурный фрагмент, тип колебаний, волновое число (см^{-1})					
	Исходная соль		Криомодифицированная соль		Оксид, полученный отжигом криомодифицированной соли	
Глюконат железа(II)	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} O–H C–O (спирты)	1590 1404 3285, 650 1034, 1080	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} O–H C–O (спирты)	1591 1403 3284, 650 1032, 1078	Маггемит: Fe–O, ν Гётит: O–H, δ Fe–O, ν	460, 568 890, 796 400, 605
Ацетил-ацетонат железа(III)	C–O, C–C (хелатного кольца) C–CH ₃ Fe–O δ (хелатного кольца)	1188, 1273, 1418, 1520, 1566 802 654, 432 1008, 771, 665	C–O, C–C (хелатного кольца) C–CH ₃ Fe–O δ (хелатного кольца)	1188, 1273, 1418, 1520, 1566 802 654, 432 1008, 771, 665	Маггемит	430, 560, 620, 700
Аммоний цитрат железа(III)	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} Fe, ν	1588 1383 590	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} Fe–O	1588 1384 590	Маггемит Гётит: O–H, δ Fe–O, ν	430, 576, 700 889, 797 400, 605
Формиат железа(II)	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} C–O, ν	1552 1442 1352	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} C–O, ν	1553 1440 1352	Маггемит	430, 570, 620, 702

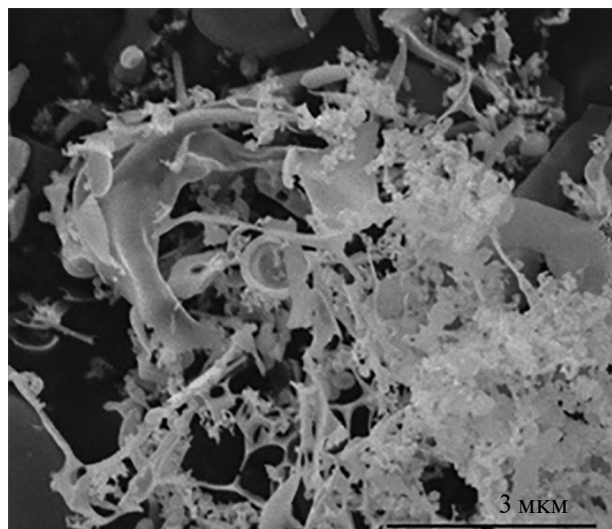


Рис. 1. Микрофотография СЭМ ацетилацетоната железа(III) после криогенной распылительной сушки.

Данные РФА полученных оксидов (рис. 2) хорошо согласуются с их ИК-спектрами. Все образцы содержат маггемит, однако образцы, полученные отжигом глюконата железа(II) или аммоний цитрата железа(III), содержат еще фазу α -FeOOH (рис. 2).

На микрофотографиях СЭМ (рис. 3а) видно, что образец, полученный из $\text{Fe}(\text{асас})_3$, состоит из частиц, форма которых близка к сферической, с размером от 40 до 300 нм. Если предшественником оксида железа служит формиат железа(III), то полученный порошок имеет более узкое распределение по размерам частиц — от 50 до 100 нм. Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ полученных частиц маггемита и рассчитанный на ее основании средний диаметр частиц $d_{\text{ср}}$ составляют $26 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$

и 47 нм соответственно для образца, полученного из формиата железа(III), и $S_{\text{уд}} = 16 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $d_{\text{ср}} = 73 \text{ нм}$ для образца, полученного из ацетилацетоната железа(III) (рис. 3б).

Частицы маггемита, полученные из глюконата железа(II), представляют собой пористые частицы сложной неоднородной формы с диаметром от 3 до 200 мкм (рис. 3в). Морфология частиц маггемита, полученных из аммоний цитрата железа(III), пластинчатая, с размером пластинок от 100 нм до 4 мкм (рис. 3г). Удельная поверхность полученных образцов составляет 15 и $13 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ в случае, если предшественниками служили глюконат и аммоний цитрат железа соответственно. Таким образом, более высокая температура отжига солей железа приводит не только к появлению нежелательной парамагнитной фазы α -FeOOH, но и к спеканию и укрупнению частиц маггемита. Температуры отжига глюконата и аммоний цитрата железа соответствуют температурному интервалу перехода маггемита в гематит. Поэтому появление фазы гётита в составе этих образцов, вероятно, связано с частичным переходом магнетита в гематит и взаимодействием этого оксида с водяным паром воздуха.

Криогенная распылительная сушка и последующий отжиг солей железа, в зависимости от природы предшественника, позволяют получать маггемит в виде наночастиц сферической формы диаметром в десятки нм, пластинок субмикронного и микронного размера, пористых частиц сложной формы размером 3–200 мкм. Однако размер полученных частиц превышал размер магнитного домена маггемита, поэтому в данном случае нельзя было предполагать наличия

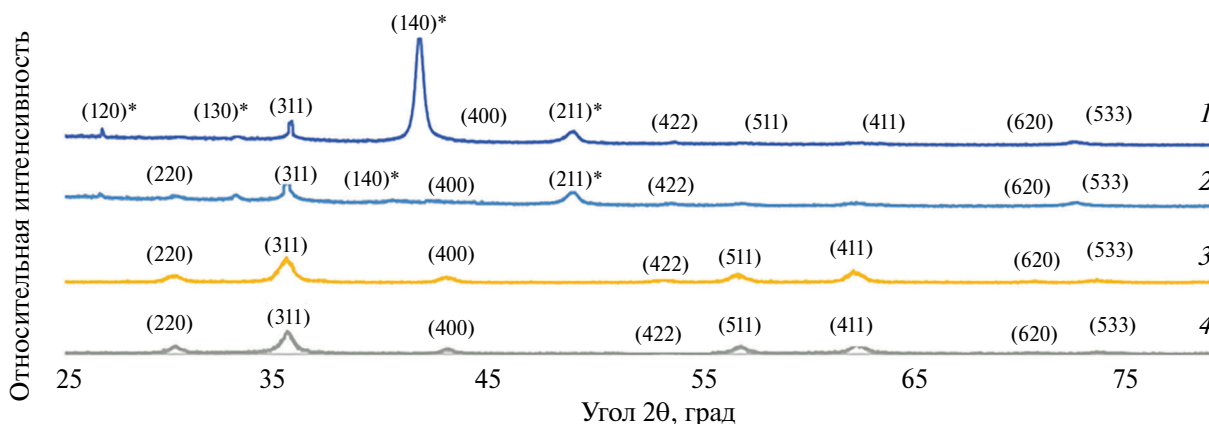


Рис. 2. РФА образцов, полученных отжигом криомодифицированных солей железа: 1 — глюконат железа(II), 2 — аммоний цитрат железа(III), 3 — ацетилацетонат железа(III), 4 — формиат железа(II). Знаком * отмечены рефлексы гётита.

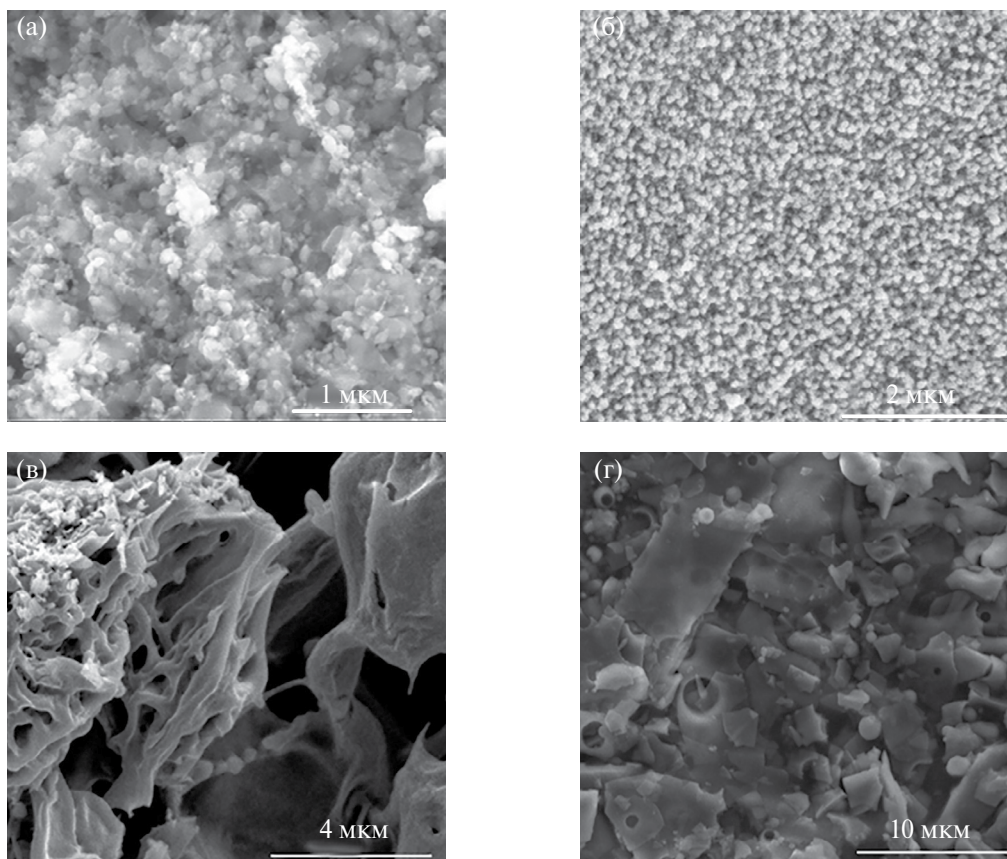


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных термическим разложением криомодифицированных солей железа: (а) ацетилацетонат железа(III), (б) формиат железа(II), (в) глюконат железа(II), (г) аммоний цитрат железа(III).

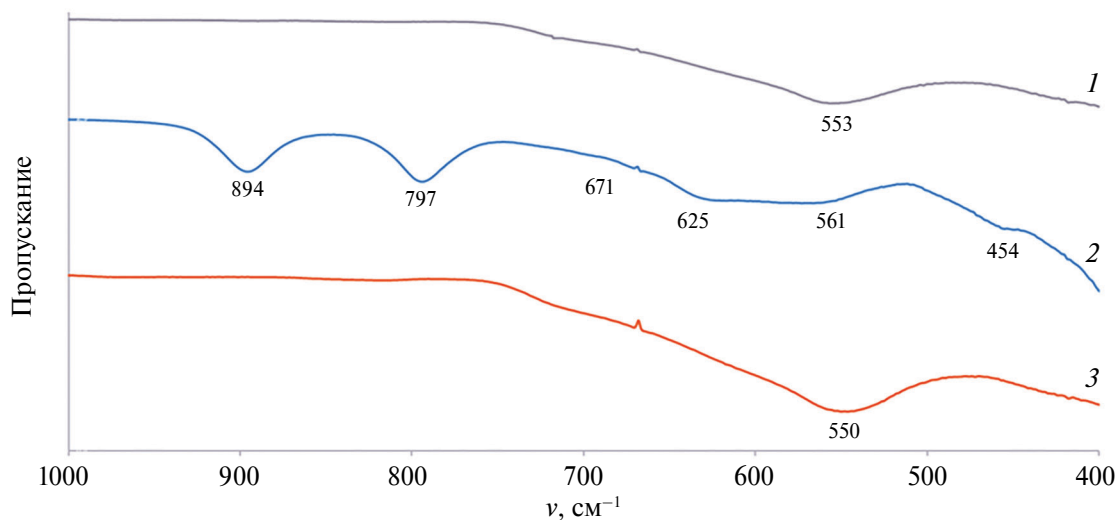


Рис. 4. ИК-спектры образцов наночастиц магнетита, полученных методами классического соосаждения (1), криохимического осаждения (3), и наночастиц маггемита, полученных методом криохимического соосаждения (2).

суперпарамагнитных свойств у полученных образцов. Для снижения размера частиц целевого продукта мы использовали криохимическое соосаждение FeSO_4 и FeCl_3 водным раствором

аммиака. ИК-спектр образца, помимо полос 561, 454 и 671 см^{-1} , характерных для маггемита, содержал полосы, характерные для гётита: 625 (Fe—O), 894 и 797 (O—H) см^{-1} (рис. 4, спектр 2). В то же

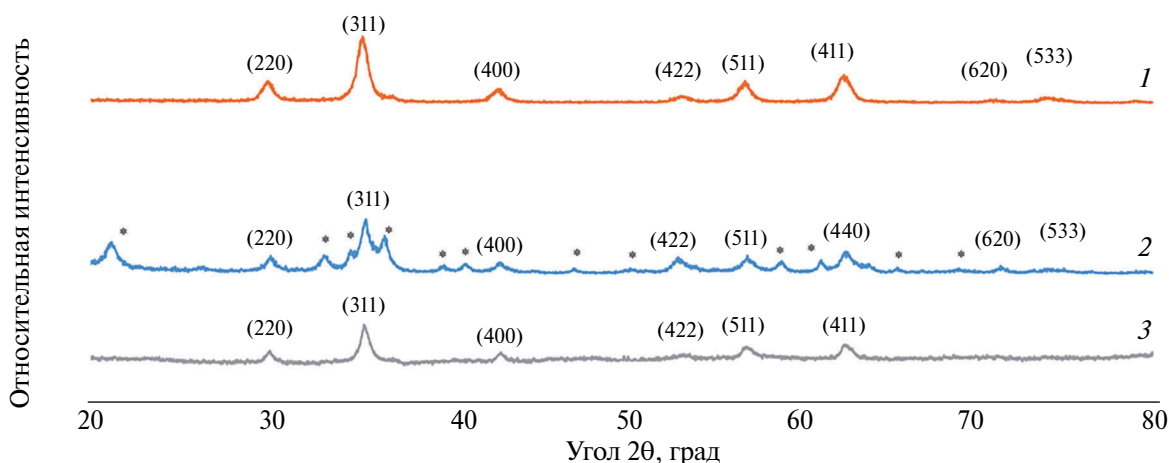


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц магнетита, полученных методами классического соосаждения (1), криохимического осаждения (3), и наночастиц маггемита, полученных методом криохимического соосаждения (2). Знаком * отмечены рефлексы гётита.

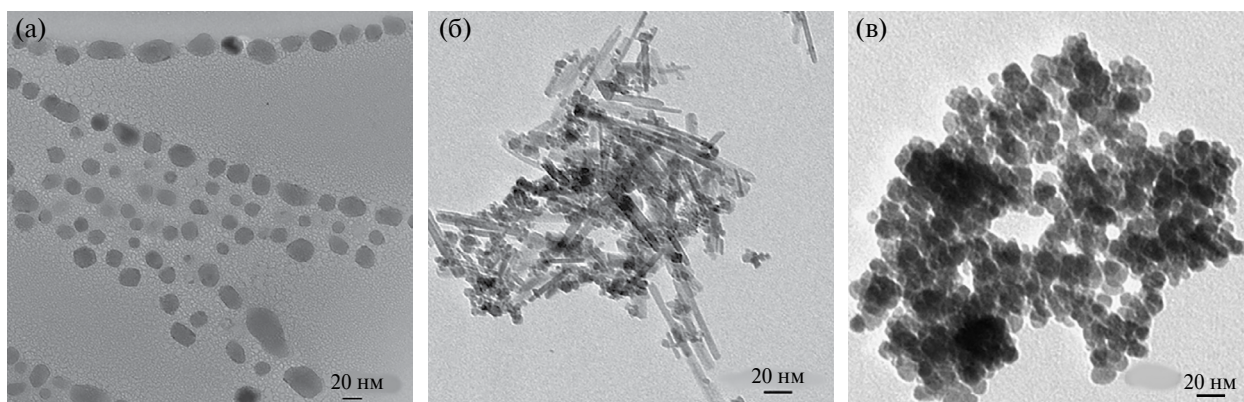


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ наночастиц магнетита, полученных методами классического соосаждения (а), криохимического осаждения (б), и наночастиц маггемита, полученных методом криохимического соосаждения (в).

время в спектре образца, полученного методом классического соосаждения при 25°C с использованием аналогичного состава и концентрации реагентов, присутствуют полосы при 553 и 400 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям Fe_{тетр}–O и Fe_{окт}–O магнетита (рис. 4, спектр 1). Для предотвращения формирования в составе образца фазы α-FeOОН, проведен синтез методом криохимического осаждения FeSO₄. В этом случае ИК-спектр образца содержал только полосы, характерные для магнетита: 550 и 400 см⁻¹ (рис. 4, спектр 3). По данным РФА, образцы, полученные методами классического соосаждения и криохимического осаждения, содержат только фазу магнетита (рис. 5, кривые 1 и 3), а образец, полученный методом криохимического соосаждения, представляет собой магнетит или маггемит с примесью гётита (рис. 5, кривая 2).

На основании анализа микрофотографий ПЭМ можно заключить, что соосаждение солей железа при стандартных условиях позволяет получить сферические частицы магнетита диаметром 10–40 нм (рис. 6а). В случае криохимического соосаждения этих же реагентов в интервале температур от –30 до –50°C происходит формирование наночастиц магнетита диаметром 1–20 нм и нанопроволок гётита длиной 50–200 нм и толщиной менее 10 нм (рис. 6б). В результате криохимического осаждения соли двухвалентного железа образуются частицы маггемита размером от 4 до 20 нм (рис. 6в). Удельная поверхность образцов и рассчитанный на ее основании средний диаметр частиц составили 68 ± 14 м² г⁻¹ и 18 ± 4 нм, 245 ± 40 м² г⁻¹ и 5 ± 2 нм, 153 ± 30 м² г⁻¹ и 8 ± 2 нм для методов классического и криохимического соосаждения, криохимического осаждения соответственно.

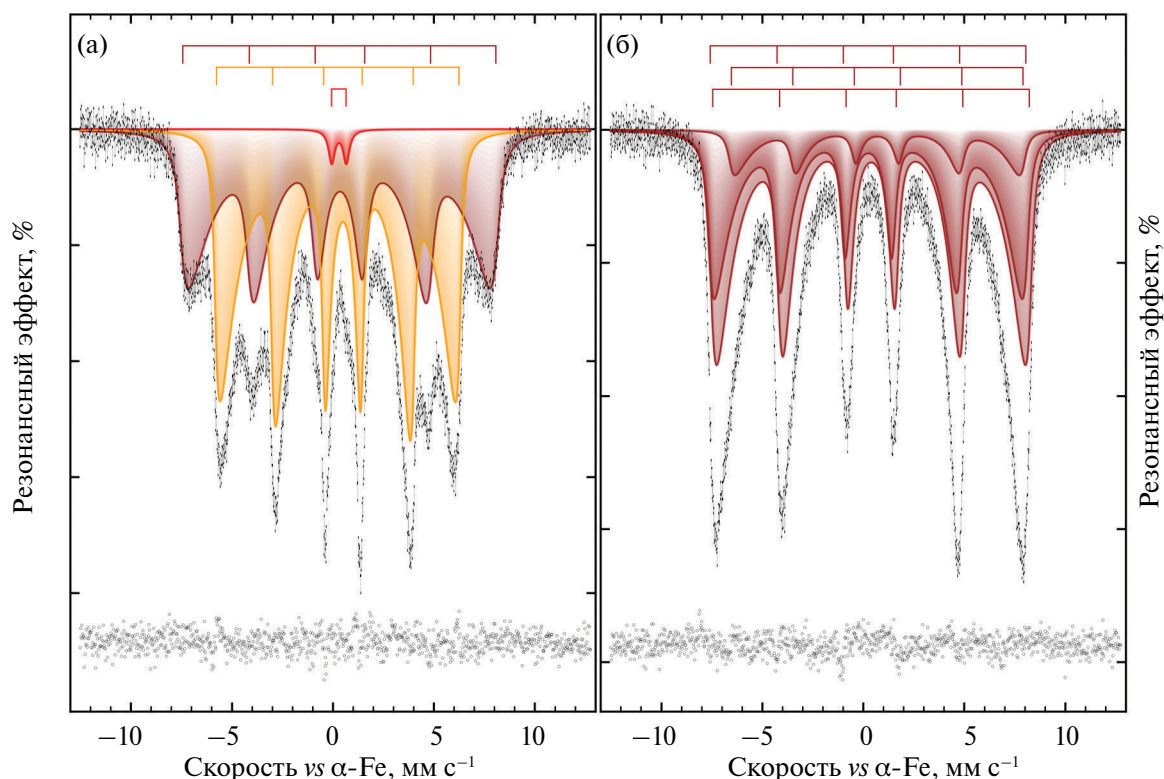


Рис. 7. Мёссбауэровские спектры при 296 К для образцов наночастиц маггемита, полученного методом криохимического соосаждения (а), и наночастиц магнетита, полученного методом криохимического осаждения (б).

Мёссбауэровский спектр, снятый при комнатной температуре, образца, полученного методом криохимического соосаждения, состоит из десятка перекрывающихся резонансных линий различной ширины, интенсивности и профиля (рис. 7а).

Спектр удовлетворительно описывается двумя секстетами в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [23] (табл. 2). Секстеты были связаны единым временем релаксации, но отношение энергии анизотропии частицы к тепловой энергии α :

$$\alpha = \frac{KV}{k_B T} \quad (2)$$

(где K — константа магнитной анизотропии, V — объем магнитного домена, k_B — постоянная Больцмана, T — температура) рассчитывали независимо. Найденные сверхтонкие параметры мёссбауэровских спектров позволяют отнести указанные подспектры к гётиту — α -FeOОН [24–26] и маггемиту — γ -Fe₂O₃ [27–29]. Используя уравнение (2), принимая $K(\alpha\text{-FeOОН}) = 1 \times 10^5$ Дж м⁻³ [30], и $K(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 4.7 \times 10^3$ Дж м⁻³ [31] и предполагая сферическую форму частиц, можно оценить размеры магнитных доменов как 4.11 ± 0.02 и

11.5 ± 0.1 нм для α -FeOОН и γ -Fe₂O₃ соответственно. Дополнительно наблюдаемый малоинтенсивный парамагнитный дублет объясняется проявлением суперпарамагнетизма фракции одной или обеих фаз.

Мёссбауэровский спектр образца, полученного методом криохимического осаждения, представляет собой искаженный ассиметричный секстет с заметно уширенными во внутреннюю область спектра резонансными линиями (см. рис. 7б). Такой профиль спектра является характерным для наноразмерных материалов на основе магнетита с температурой блокировки выше комнатной температуры [27, 32]. Спектр удовлетворительно описывается в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации суперпозицией трех секстетов (см. рис. 7б), которые связаны между собой релаксационными параметрами, шириной резонансных линий и величинами квадрупольных смещений (см. табл. 2). Полученные сверхтонкие параметры позволяют отнести образец, полученный методом криохимического осаждения к частично окисленному магнетиту Fe_{3-δ}O₄. Исходя из формализма состава нестехиометричного магнетита (Fe³⁺)_{Td}(Fe²⁺_{1-3δ}Fe³⁺_{1+2δ}□_δ)_{Oh}O₄, где знаком □

Таблица 2. Параметры мёссбауэровских спектров для образцов магнетита, полученных криохимическим соосаждением (а), криохимическим осаждением (б), при 296 К

Образец на рис. 7	Фаза	№	δ^a	$\varepsilon (\Delta = 2\varepsilon)^b$	Γ_{exp}^c	H_{eff}^d	S^e	α^f
			$\pm 0.01 \text{ мм с}^{-1}$			$\pm 0.4 \text{ кЭ}$	$\pm 0.9 \%$	± 0.09
(а)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1	0.34	−0.02	0.59	481.0	45.0	3.50
	$\alpha\text{-FeOOH}$	2	0.37	−0.13	0.32	372.4	54.0	3.40
	$\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$	3	0.30	(0.72)	0.38		1.0	
(б)	$\text{Fe}_{2.717(4)}\text{O}_4$	1	0.26			484.6	37.8	
		2	0.69	0.00	0.46	447.9	9.7	5.07
		3	0.39			485.7	52.6	

^a δ – Изомерный сдвиг. ^b $\varepsilon (\Delta = 2\varepsilon)$ – Квадрупольное смещение (расщепление). ^c Γ_{exp} – Ширина линии. ^d H_{eff} – Магнитное сверхтонкое поле. ^e S – Относительная площадь подспектра. ^f α – Отношение энергии анизотропии частицы к тепловой энергии.

обозначена вакантная позиция в октаэдрических пустотах решетки шпинели [33, 34], площади подспектров и параметр нестехиометрии δ были дополнительно связаны выражением

$$S_{\text{Td}} = \frac{f'_{\text{Td}} \Sigma S_{\text{Oh}}}{f'_{\text{Oh}} (2 - \delta)}, \quad (3)$$

где S_{Td} – относительная площадь секстета ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях шпинели, ΣS_{Oh} – сумма относительных площадей секстетов от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях [32] (табл. 2, образец (б), подспектры 2 и 3), f'_{Td} и f'_{Oh} – вероятности эффекта Мёссбауэра для атомов Fe в указанных позициях. Соотношение ионов железа с разной степенью окисления (с.о.) в октаэдрических позициях определяет среднюю величину с.о. железа и, как результат, наблюдаемый в мёссбауэровских спектрах изомерный сдвиг [36]. Можно показать, что δ [37] в формуле (3) связан с площадью парциальных спектров S_{Oh} и их изомерными сдвигами δ_{Oh} выражением [38]:

$$\delta = \frac{\{\Sigma(\delta_2 - 3\delta_{\text{Oh}} + 2\delta_3)S_{\text{Oh}} + (\delta_2 - \delta_3)S_{\text{Td}}\}}{\{\Sigma(3\delta_2 - \delta_{\text{Oh}} - 2\delta_3)S_{\text{Oh}} + 3(\delta_2 - \delta_3)S_{\text{Td}}\}}, \quad (4)$$

где $\delta_2 = 1.16 \text{ мм с}^{-1}$ и $\delta_3 = 0.37 \text{ мм с}^{-1}$ – изомерные сдвиги для $\text{Fe}^{2+}_{\text{Oh}}$ и $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$ при 296 К соответственно [39], S_{Td} – относительная площадь подспектра в тетраэдрической позиции. S_{Td} и S_{Oh} рассчитывали из экспериментальных спектров с учетом соотношения $f'_{\text{Oh}}/f'_{\text{Th}} = 0.94$ при 296 К [40]. Из уравнения (4) следует, что образец, полученный методом криохимического осаждения, имеет состав $\text{Fe}_{2.717(4)}\text{O}_4$.

Допуская, что константа магнитной анизотропии K в уравнении (2) является аддитивной функцией, зависящей от состава материала:

$$K = K(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3) + X \cdot [K(\text{Fe}_3\text{O}_4) - K(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3)], \quad (5)$$

где $K(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1.35 \times 10^4 \text{ Дж м}^{-3}$ [36] и $K(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3) = 4.7 \times 10^3 \text{ Дж м}^{-3}$ [41], а X – мольная доля магнетита в материале, связанная с параметром нестехиометрии δ выражением (6) [37]:

$$X = 2 \cdot (1 - 3\delta)/(2 + 2\delta), \quad (6)$$

и, используя упрощенную модель частиц сферической формы, можно оценить размеры магнитных доменов как $19.05 \pm 0.10 \text{ нм}$.

Таким образом, состав образцов, полученных методами криохимического соосаждения и осаждения, установленный с помощью анализа их мёссбауэровских спектров, согласуется с результатами РФА и ИК-спектроскопии, а оценка размера магнитных доменов несколько превышает средний диаметр частиц, рассчитанный на основании микрофотографий ПЭМ и оцененный на основании значений их удельной поверхности. Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии размер полученных частиц находится ближе к верхней границе размера магнитного домена. На кривых намагниченности образцов, полученных методами криохимического осаждения и соосаждения (рис. 8), наблюдается лишь одно пересечение с осью величины напряженности магнитного поля в точке 0, что свидетельствует об отсутствии

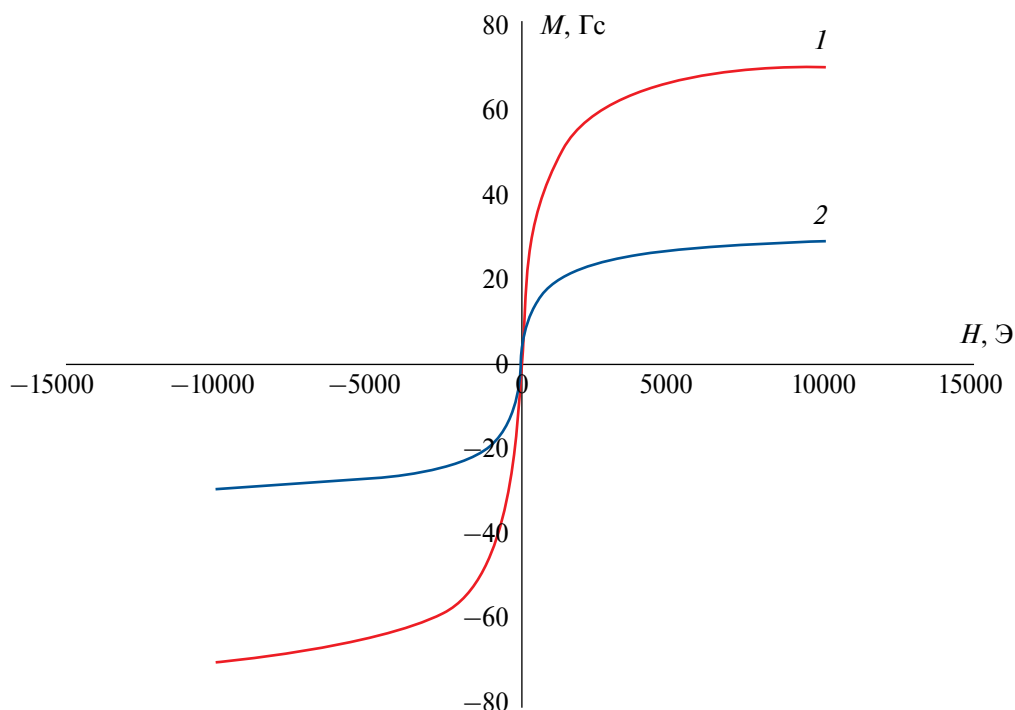


Рис. 8. Кривые зависимости намагниченности H от величины магнитного поля M для наночастиц маггемита, полученного методом криохимического соосаждения (кривая 1), и наночастиц магнетита, полученного методом криохимического осаждения (кривая 2).

петли гистерезиса и подтверждает суперпарамагнитную природу полученных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Криохимическими методами получены наночастицы магнетита и маггемита с различными средним размером и морфологией. Криогенная распылительная сушка растворов глюконата и аммоний цитрата железа с последующим отжигом при температурах их термического разложения в зависимости от природы предшественника позволяет получать маггемит с примесью гётита в виде пластинок микронного и субмикронного размера или пористых частиц сложной формы микронного размера. Аналогичная обработка растворов ацетилацетоната или формиата железа позволяет синтезировать нанопорошки маггемита с диаметром частиц в десятки нм и без примесей других фаз. Использование метода криохимического соосаждения солей железа позволяет снизить средний размер наночастиц оксида железа с 20 до 6 нм и получить суперпарамагнитные частицы маггемита размером менее одного магнитного домена (15 нм). Однако полученные этим методом частицы содержат примесь гётита. Суперпарамагнитная природа

наночастиц маггемита подтверждена методом мёссбауэровской спектроскопии и отсутствием на кривой намагниченности от внешнего магнитного поля петли гистерезиса. Переход от метода криохимического соосаждения к методу криохимического осаждения позволяет предотвратить образование гётита и получить наночастицы магнетита со средним диаметром около 10 нм, т.е. не превышающим размер магнитного домена магнетита. Их однодоменный суперпарамагнитный характер подтверждается отсутствием остаточной намагниченности образцов при нулевом внешнем магнитном поле и петли гистерезиса на кривой намагниченности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом СЭМ выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы по криохимическому синтезу выполнены по теме № АААА-А21-121011590090-7 государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова. Мёссбауэровские исследования выполнены в соответствии с государственным заданием МГУ имени М.В. Ломоносова №122040600057-3. Исследования методом

СЭМ выполнены в соответствии с государственным заданием “Физико-химические основы создания новых перспективных материалов” 125012200626-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiberto P., Barrera G., Celegato F., Coisson M., Chiolerio A., Martino P., Pandolfi P., Allia P. // *Eur. Phys. J.* 2013. V. 86. № 173. P. 10–15. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2013-30983-8>
2. Трахтенберг Л., Герасимов Г., Григорьев Е. // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. С. 264–276.
3. Belle C. J., Bonamin A., Simon U., Santoyo-Salazar J., Pauly M., Bégin-Colin S., Pourroy G. // *Sens. Actuators, B.* 2011. V. 160. № 1. P. 942–950. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.09.008>
4. Liu M., Ye Y., Ye J., Gao T., Wang D., Chen G., Song Z. // *Magnetochemistry.* 2023. V. 9. P. 110. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9040110>
5. Kumar P., Tomar V., Kumar D., Joshi R.K., Nemiwal M. // *Tetrahedron.* 2022. V. 106–107. P. 132641.
6. Vernaya O.I., Krotova I.N., Maksimov Yu.V., Rostovshchikova T.N. // *Petrochemistry.* 2017. V. 57. P. 96–102. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080181>
7. Trakhtenberg L., Ikim M., Ilegbusi O., Gromov V., Gerasimov G. // *Chemosensors.* 2023. V. 11. P. 320. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11060320>
8. Pigalskiy K.S., Vishnev A.A., Efimov N., Shabatin A., Trakhtenberg L. // *Curr. Appl. Phys.* 2022. V. 41. P. 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.06.019>
9. Pigalskiy K., Vishnev A., Efimov N.N., Shabatin A.V., Trakhtenberg L.I. // *Ceram. Int.* 2025 V. 51. P. 11037–11047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.523>
10. Venkateswarlu S., Kumar B., Prathima B., Subba Rao Y., Jyothi N.V.V. // *Arab. J. Chem.* 2012. V. 4. P. 588–596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabj.2014.09.006>
11. Kour S., Sharma R.K., Jasrotia R., Singh V. // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2142. P. 090007. <https://doi.org/10.1063/1.5122451>
12. Yue H., Shin J.M., Tegafaw T., Han H., Chae K.-S., Chang Y., Lee G. // *J. Nanopart. Res.* 2020. V. 22. P. 366. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05101-4>
13. Shabatina T.I., Vernaya O.I., Shabatin V.P., Melnikov M.Y. // *Magnetochemistry.* 2020. V. 6. P. 30. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6030030>
14. Martin L.M.A., Sheng J., Zimba P.V., Zhu L., Fadare O.O., Haley C., Wang M., Phillips T.D., Conkle J., Xu W. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 2348. <https://doi.org/10.3390/nano12142348>
15. Shabatina T.I., Vernaya O.I., Shimanovskiy N.L., Melnikov M.Ya. // *Pharmaceutics.* 2023. V. 15. P. P1181. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15041181>
16. Al-Madhangi H., Yazbik V., Abdelwahed W., Alcha L. // *BioNanoSci.* 2023. V. 13. P. 853–859. <https://doi.org/10.1007/S12668-023-01113-1>
17. Zambzickaite G., Talaikis M., Dobilas J., Stankevicius V., Drabavicius A., Niaura G., Mikoliunaite L. // *Materials.* 2022. V. 15. P. 4008. <https://doi.org/10.3390/ma15114008>
18. Horner O., Neveu S., de Montredon S., Siaugue J.-M., Cabuil V. // *J. Nanopart. Res.* 2009. V. 11. P. 1247–125. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9582-x>
19. Yang X., Liu S., Liang T., Yan X., Zhang Y., Zhou Y., Sarkar B., Ok Y.S. // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 427. P. 128117. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128117>
20. Abdulwahid F., Haider A.J., Al-Musawi S. // *AIP Conf. Proc.* 2023. V. 2769. P. 020039. <https://doi.org/10.1063/5.0129824>
21. Gareev K.G., Grouzdev D.S., Kharitonskii P.V., Kostrov A., Koziaeva V.V., Sergienko E.S., Shevtsov M.A. // *Magnetochemistry.* 2021. V. 7. P. 86. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7060086>
22. Rostovshchikova T., Smirnov V., Kiseleva O., Yushchenko V., Tzodikov M., Maksimov Y., Suzdalev I., Kustov L., Tkachenko O. // *Catal. Today.* 2010. V. 152. P. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.10.017>
23. Jones D.H., Srivastava K.K.P. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 7542–7548. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7542>
24. Zharkynbaeva R., Dzeranov A., Pankratov D., Saman D., Bondarenko L., Terekhova V., Tropkaya N., Mametova A., Kydralieva K. // *Chem. Biol. Technol. Agric.* 2024. V. 11. P. 14. <https://doi.org/10.1186/s40538-023-00530-4>
25. Shoppert A., Valeev D., Diallo M.M., Loginova I., Beavogui M.C., Rakhmonov A., Ovchenkov Ye., Pankratov D. // *Materials.* 2022. V. 15. P. 8423. <https://doi.org/10.3390/ma15238423>
26. Pankratov D.A., Dovletyarova E.A., Zhikharev A.P., Gusev A., Yáñez C., Neaman A. // *Appl. Geochem.* 2024. V. 166. P. 105982. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.105982>
27. Chernavskiy P.A., Novakova A.A., Pankina G.V., Pankratov D.A., Panfilov S.I., Petrovskaya G.A. // *Magnetochemistry.* 2023. V. 9. P. 228. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9110228>
28. Dzeranov A., Bondarenko L., Pankratov D., Prokofev M., Dzhardimalieva G., Jorobekova S., Tropkaya N., Telegina L., Kydralieva K. // *Magnetochemistry.* 2022. V. 9. P. 3. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010003>
29. Dzeranov A., Bondarenko L., Pankratov D., Dzhardimalieva G., Jorobekova S., Saman D., Kydralieva K. // *Magnetochemistry.* 2023. V. 9. P. 18. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010018>
30. Brok E., Frandsen C., Madsen D.E., Jacobsen H., Birk J.O., Lefmann K., Bendix J., Pedersen K.S., Boothroyd C.B., Berhe A.A., Simeoni G.G., Mørup S. // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 365003. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/36/365003>

31. Martinez B., Roig A., Obradors X., Molins E., Rouanet A., Monty C. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 2580–2586.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.361125>
32. Bondarenko L., Baimuratova R., Reindl M., Zach V., Dzeranov A., Pankratov D., Kydralieva K., Dzhardimalieva G., Kolb D., Wagner F.E., Schwaminger S.P. // Heliyon. 2024. V. 10 P. e27640.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27640>
33. Klygach D.S., Vakhitov M.G., Pankratov D.A., Zhreb-tsov D.A., Tolstoguzov D.S., Raddaoui Z., El Kossi S., Dhahri J., Vinnik D.A., Trukhanov A.V. // J. Magn. Mater. 2021. V. 526. P. 167694.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167694>
34. Pankratov D.A., Anuchina M.M. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 231. P. 216–224.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.022>
35. Pankratov D.A. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 82–89.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0020168514010154>
36. Bondarenko L.S., Pankratov D.A., Dzeranov A.A., Dzhardimalieva G., Streltsova A.N., Zarrelli M., Kydralieva K.A. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 642–644.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.025>
37. Kicheeva A.G., Sushko E.S., Bondarenko L.S., Kydralieva K.A., Pankratov D.A., Tropkaya N.S., Dzeranov A.A., Dzhardimalieva G.I., Zarrelli M., Kudryasheva N.S. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 1133.
<http://dx.doi.org/10.3390/ijms24021133>
38. Sawatzky G., Van Der Woude F., Morris A.H. // Phys. Rev. 1969. V. 183. P. 383–386.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.183.383>
39. Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C., Morales M.P. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 3520–3528.
<https://doi.org/10.1063/1.1599959>
40. Martínez B., Roig A., Obradors X., Molins E., Rouanet A., Monty C. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 2580–2586.
<https://doi.org/10.1063/1.361125>

Dedicated to the jubilee of Anatolii L. Buchachenko, Academician of the RAS

THE EFFECT OF CRYOCHEMICAL SYNTHESIS PARAMETERS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES ON THEIR SIZE, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

A. S. Shumilkin^{a,b}, O. I. Vernaya^{a,b}, T. I. Shabatina^{a,b,#}, A. V. Shabatin^c, E. A. Ovchenkov^d,
D. A. Pankratov^{a,e}, M. Ya. Melnikov^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, 119234 Moscow, Russian Federation*

^b*Bauman Moscow State Technical University, 105005 Moscow, Russian Federation*

^c*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russian Federation*

^d*Lomonosov Moscow State University, Physical Department, 119234 Moscow, Russian Federation*

^e*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700 Dolgoprudny, Russian Federation*

[#]*E-mail: tatyana.shabatina@yandex.ru*

In this work, cryochemical approaches are used to obtain nanoparticles of magnetic iron oxides of various compositions and morphologies. Cryochemical coprecipitation of iron(II) and (III) salts with an ammonia solution in the temperature range from –30 to –50°C leads to the formation of single-domain superparamagnetic maghemite nanoparticles with an average size of 6 ± 2 nm, which is smaller than the average particle size (20 ± 2 nm) obtained by the classical coprecipitation method. However, cryochemical coprecipitation leads to the formation of goethite impurity. Single-domain superparamagnetic magnetite nanoparticles with an average diameter of 10 ± 2 nm without goethite impurity can be obtained by cryochemical precipitation of iron(II) sulfate with ammonia in air. Thermal decomposition of cryomodified iron salts allows obtaining maghemite nanoparticles of 40–300 nm in size in the case of iron(III) acetylacetonate and iron(III) formate, as well as micron-sized maghemite and goethite particles of complex shape in the case of iron(III) ammonium citrate and iron(II) gluconate.

Keywords: cryochemical synthesis, single-domain magnetic nanoparticles, maghemite, magnetite, iron salts, cryoprecipitation