

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.Qr, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 82.33.Ln, 82.45.Yz, 82.60.Nh

## Вплив рН на нуклеацію залізовмісних фаз: аналіза на основі теорії часткового заряду та Мессбауєрові дослідження

В. М. Бойчук, М. А. Годлевська, Л. В. Мохнацька,  
В. О. Коцюбинський, А. І. Качмар

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57,  
76018 Івано-Франківськ, Україна*

Із застосуванням теорії часткового заряду проаналізовано вплив рН реакційного середовища на перебіг структуроутворення оксигідроксидів та оксидів при осадженні їх з водного розчину солей Феруму. Експериментально показано, що при рН = 6,0–6,5 відбувається зародкоутворення фази  $\beta$ -FeOOH, тоді як при рН = 10,5–11,0 формуються зародки фази магнетиту. Методами рентгеноструктурної аналізи, адсорбційної порометрії та Мессбауєрової спектроскопії проаналізовано структурно-морфологічні властивості одержаних ультрадисперсних сполук Феруму.

The effect of the pH values on the nucleation of ferric oxyhydroxide and oxide phases in aqueous solutions of iron salts is analysed using partial charge theory. As experimentally shown, at pH in a range of 6.0–6.5, the nucleation of the  $\beta$ -FeOOH phase occurs, while at pH = 10.5–11.0, the magnetite phase is formed. The structural and morphological properties of the obtained ultrafine iron compounds are analysed by x-ray diffraction analysis, adsorption porosimetry, and Mössbauer spectroscopy.

**Ключові слова:** нанодисперсні оксиди Феруму, нуклеація, структуроутворення, Мессбауєрова спектроскопія.

**Key words:** nanodispersed iron oxides, nucleation, structure formation, Mössbauer spectroscopy.

*(Отримано 3 серпня 2020 р.; остаточний варіант — 9 жовтня 2020 р.)*

## 1. ВСТУП

Ультрадисперсні оксиди та гідроксиди Феруму знаходять сьогодні широке застосування в різноманітних галузях. Зокрема, маг-

нетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  використовується в системах магнетної пам'яті [1] та магнетного охолодження [2] як ефективний каталізатор при очищенні навколишнього середовища від органічних забруднювачів, зокрема фенолу та формальдегіду [3], основа газових сенсорів [4] і фотокаталітичних пристроїв генерації водню [5]. На основі наночастинок оксидів Феруму створюються магнетні рідини [6] та радіопоглинальні покриття [7]. Перспективними є біомедичні застосування таких матеріалів, зокрема в якості контрастних агентів для магнетно-резонансної томографії [8], агентів гіпертермічної терапії [9]. Значних успіхів досягнуто при створенні електрод для літійових джерел струму [10] та гібридних електрохімічних конденсаторів [11] на основі нанодисперсних сполук Феруму. Подібні сфери застосування мають також гідроксиди Феруму різного структурного впорядкування. Зокрема,  $\gamma\text{-FeOOH}$  використовується при створенні біохімічних сенсорів [12], пристроїв фотокаталітичного розкладу води [12], органічних речовин [13] та електрод для суперконденсаторів [14].

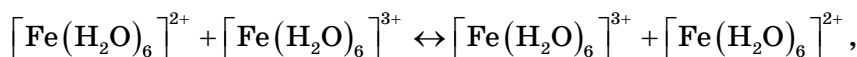
У більшості випадків ефективне застосування таких систем у певній галузі передбачає наперед задані їхні морфологічні та структурно-фазові особливості, що визначатимуть електричні, оптичні та фотокаталітичні властивості матеріалів. Застосування ультрадисперсних оксидів і гідроксидів Феруму дає змогу розширити сфери застосування їх та підвищити ефективність роботи функціональних матеріалів, зокрема внаслідок збільшення величини питомої площі поверхні. При цьому вибір методи синтезу та проблематика одержання матеріалу заданого фазового складу за умови варіації умов одержання виходить на передній план. Водночас підвищуються вимоги до метод діагностики матеріалів; зокрема, на застосування рентгеноструктурних метод для аналізу ультрадисперсних матеріалів накладається ряд обмежень, пов'язаних з розширенням дифракційних ліній внаслідок відносно малих ( $< 5\text{--}7$  нм) розмірів областей когерентного розсіяння. В цьому випадку однією з метод одержання додаткової інформації про ультрадисперсні залізовмісні матеріали є Мессбауєрова спектроскопія ізотопів  $^{57}\text{Fe}$ . Намагнетованість і параметри магнетної анізотропії таких систем залежать від розміру частинок, особливостей взаємодії їх між собою, стану поверхні та типу ближнього кластерного оточення, що відкриває широкі можливості для діагностики та наступного цілеспрямованого модифікування їхніх фізичних властивостей.

## 2. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕОРІЇ ЧАСТКОВОГО ЗАРЯДУ ДО АНАЛІЗИ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ ОКСИГІДРОКСИДІВ ФЕРУМУ

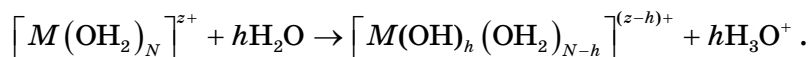
Простим і ефективним способом одержання залізовмісних нано-

матеріалів є осадження оксигідроксидних фаз з аквазолу, сформованого гідрокомплексами катіонів Феруму шляхом підвищення величини pH реакційного середовища. Водночас, принциповим залишається питання контролю фазового складу та відхід від емпіричних режимів одержання матеріалів. Одним з варіантів обґрунтування вибору експериментальних умов одержання оксидних матеріалів є застосування теорії часткового заряду (Partial Charge Model—PCM) [15], яка уможливорює встановити чисельні співвідношення між характеристиками гідролізованих йонів металів і виявити закономірності їхніх оляційно-оксоляційних взаємодій, характер яких і визначатиме тип структурного впорядкування зародка нової фази.

З точки зору хемічної кінетики нуклеація конденсованої фази з розчину солей металу  $M$  має в своїй основі реакції гідролізу та конденсації гідрокомплексів металів. Цей процес можна описати в термінах нуклеофільного заміщення як ( $R$ -радикал)  $-M-OR + XOH \rightarrow -M-OX + ROH$ , де  $X = H$  у випадку гідролізації й  $X = M$  у випадку конденсації. В основі теорії лежить Сандерсонів принцип про вирівнювання електронегативностей. Гідролізація йонів металів у водному середовищі передбачає формування комплексів  $[M(OH_2)_N]^{z+}$ , де  $N$  — координаційне число (для перехідних металів  $N = 6$ , тобто типовим є формування октакоординованих йонних комплексів);  $z$  — ступінь окиснення. При цьому перерозподіл зарядів між катіоном і лігандами відбувається через формування  $\sigma$ -зв'язків  $M-OH_2$ , що веде до перерозподілу електронної густини зі зв'язувальної молекулярної  $3a_1$ -орбіталі координованих молекул води на незаповнені орбіталі катіона. Октаедрично координовані мономерні гідрокомплекси йонів  $Fe^{(III)}$  та  $Fe^{(II)}$  експериментально досліджувалися в роботі [16] методом EXAFS-спектроскопії; причому авторами було доведено можливість прямого електронного обміну за схемою:



що передбачає формування перехідного стану, в якому ліганди в першій координаційній сфері для гідрокомплексів обох типів матимуть ідентичну конфігурацію. В результаті цього зв'язок  $O-H$  у координованих молекулах води ослаблюється та ймовірно стає реакція депротонізації комплексу за схемою:



Розрахунки, здійснені в [17] на основі теорії функціоналу електронної густини, показують, що для випадку гідролізу йонів

Феруму та формування гідрокомплексу  $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  значення Гіббсової вільної енергії становить  $-1020$  ккал/моль. Рушійною силою депротонізації є зменшення Гіббсової вільної енергії: для першого етапу з утворенням  $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  енергетичний ви-  
 граш становить  $2-3$  ккал/моль, для другого з утворенням  $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$  —  $-2-3$  ккал/моль. Електронегативність  $\chi_p$  утвореного при цьому гідрокомплексу  $[M(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  ви-

значається типом і ступенем окиснення катіона  $(+z)$  та ступенем гідролізації  $(h)$ . Теорія часткового заряду уможлиблює розраху-  
 вати електронегативність комплексу, що, в свою чергу, дає змогу визначити ступінь гідролізації, від величини якого залежатимуть стеричні умови нуклеації певної конденсованої фази [18]. Одним з факторів, що визначатиме ступінь гідролізації є величина рН реакційного середовища, яку легко можна контролювати в про-  
 цесі синтези. Як результат, відкриваються можливості науково обґрунтованого контрольованого одержання конденсованих фаз передбачуваного типу. Ступінь гідролізації гідрокомплексу  $[M(\text{OH})_N]^+$  при певному рН можна визначити з умови рівності загального заряду  $+(z-h)$  і суми зарядів усіх складових компо-  
 нентів комплексу. При цьому він визначатиметься як

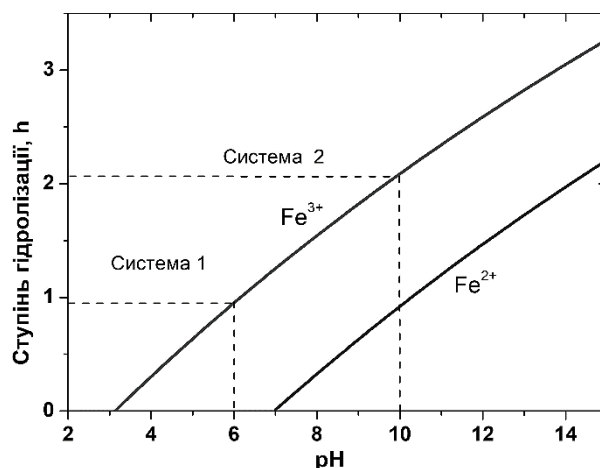
$$h = \frac{z - n\delta_{\text{O}} - 2N\delta_{\text{H}} - \delta_{\text{M}}}{1 - \delta_{\text{H}}}, \text{ де } z \text{ — ступінь окиснення катіона; } n \text{ —}$$

ступінь окиснення Оксигенового аніона,  $N$  — координаційне чис-  
 ло ( $N = 6$ ). Значення часткових зарядів  $\delta_i$  ( $i = \text{O}, \text{H}, \text{M}$ ) визнача-

ються виразом  $\delta_i = \frac{\chi_w - \chi_i^0}{1,36\sqrt{\chi_i^0}}$ ; тут  $\chi_w$  — електронегативність води,

яка за температури у  $25^\circ\text{C}$  є лінійною функцією величини рН:  $\chi_w = 2,732 - 0,035\text{pH}$ . Значення електронегативностей  $\chi^0$  в позначеннях Allred–Rochow для Оксигену, Гідрогену становлять  $3,50$  і  $2,10$  відповідно, для катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$  —  $1,72$  й  $1,80$  відповідно [19]. Розрахункові залежності  $h(\text{pH})$  для випадку гідролізації катіонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  за умови формування октакоординованих гідро-  
 комплексів наведено на рис. 1.

Експериментальна перевірка одержаних залежностей у роботі [20] здійснювалася методами оптичної спектроскопії у видимому діапазоні (аналізувалися трансформації спектрів пропускання розчинів нітратів Феруму в залежності від величини їхніх рН у середовищі, яке задавалося розчином аміаку). Встановлено, що саме в областях значень рН близько  $6,3$  та  $10,1$  спостерігаються локальні мінімуми пропускання, що відповідає теоретично пе-

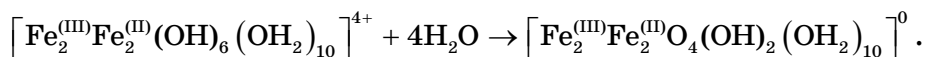


**Рис. 1.** Залежність ступеня гідролізації  $h$  мономерів  $[M(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$  ( $M = Fe^{3+}, Fe^{2+}$ ) від величини pH реакційного середовища.<sup>1</sup>

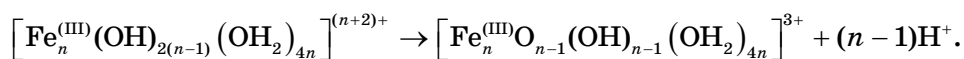
редбаченим умовам формування комплексів  $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$  і  $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^+$  — 6,1 і 9,7 відповідно. Таким чином, ступінь гідролізації мономерів, центральним йоном в яких є  $Fe^{3+}$ , може набувати значень від 1 при pH = 5 до 3 при pH = 13,5–14,0. Водночас, для мономерів з центральним йоном  $Fe^{2+}$  ступінь гідролізації дорівнює 1 тільки при pH = 10,0–10,5 і не може перевищувати значення  $h = 2$  при pH = 13–14. Таким чином, формування фази магнетиту зі структурою шпінелі, яка містить йони  $Fe^{(III)}$  та  $Fe^{(II)}$ , можливе лише при значеннях pH > 10,0.

У мономерах  $[Fe^{(III)}(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ , які формуватимуться при значеннях pH в діапазоні 6,0–6,5, група  $OH^-$  має термодинамічну перевагу щодо локалізації в екваторіальній площині координаційного октаедра, а молекули води, в першу чергу, займатимуть аксіальні позиції [21]. При значеннях pH реакційного середовища близько 11 можна очікувати домінування в реакційному середовищі однозарядних мономерів  $[Fe^{(III)}(OH)_2(OH_2)_4]^+$  і  $[Fe^{(II)}(OH)(OH_2)_5]^+$ . В усіх випадках формуватимуться димери з зарядом +2 із кількісним домінуванням частинок першого та другого типів. Додаткова асиметрія комплексу другого типу, в якому присутні йони Феруму  $Fe^{(III)}$  та  $Fe^{(II)}$ , ймовірно, може стимулювати процес оляційного об'єднання двох димерів

$[\text{Fe}^{(\text{III})}\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_7]^{2+}$  з термодинамічно стабільним формуванням щільнопакованого тетракомплексу, що є агрегативно стійким за кімнатної температури. Водночас, відбуватимуться реакції оляційного об'єднання окремих комплексів  $[\text{Fe}_2^{(\text{III})}\text{Fe}_2^{(\text{III})}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{10}]^{4+}$  з формуванням спочатку олових, а потім місткових Оксигенових зв'язків із нуклеацією зародка оксидної фази. Ймовірним варіантом енергетичної оптимізації комплексу  $[\text{Fe}_2^{(\text{III})}\text{Fe}_2^{(\text{III})}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{10}]^{4+}$  може стати оксоляційна перебудова центральної зони кластера з формуванням обмінних зв'язків  $\text{Fe}^{(\text{III})}\text{--O--Fe}^{(\text{III})}$ , що супроводжуватиметься депротонізацією:



Важливо, що утворений в результаті такого перетворення комплекс є електрично нейтральним, що передбачає втрату агрегативної стійкості золю та можливість швидкого перебігу коагуляційних процесів. Важливу роль в процесах організації таких кластерів ще на етапі нуклеації відіграє магнетне впорядкування. Такого типу структури були теоретично передбачені в [22]. Для випадку оляційної взаємодії комплексів  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  формуватимуться димери  $[\text{Fe}_2^{(\text{III})}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$ , для яких координаційні октаедри мають спільне ребро, яке не належатиме екваторіальній площині октаедрів. Особливістю таких димерів можна вважати відсутність ОН-груп, не задіяних у формуванні зв'язків. Подальша поліконденсація з утворення зигзагоподібних чи спіралевидних олігомерних ланцюгів передбачає депротонізацію комплексу. В межах окремого ланцюга можлива подальша депротонізація з формуванням олових зв'язків і часткової нейтралізації комплексів, причому заряд окремого ланцюга перестає бути функцією числа катіонів:



При цьому між атомами Оксигену та Гідроґену гідроксильних груп окремих олігомерів можуть формуватися водневі зв'язки, але структура залишається нещільною та насиченою молекулами води. За цих умов формуватиметься зародок фази гідроксиду Феруму. Структури фаз  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  утворюються ланцюгами октаедрів зі спільними ребрами [23], причому мінімальну густину серед гідроксидів Феруму має  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  (акаґаніт) [24].

### 3. СИНТЕЗА МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Одержані попередньо висновки експериментально перевірялися на основі аналізу структури та властивостей продуктів реакції сумісним осадженням розчинів солей Феруму при значеннях pH, рівних 6,0–6,5 і 10,5–11,0. Протоколи синтез були близькі до підходів, висвітлених у роботі [25]. Для синтезу S1 готувався водний розчин  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.3 M), в який при постійному перемішуванні за температури у 55–65°C по краплях вводився  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25% водний розчин). Після досягання pH середовища в діапазоні 6,0–6,5 одержаний бурий розчин витримувався за температури у 65°C протягом 24 год, відділявся центрифугуванням, промивався багаторазово дистильованою водою та висушувався при 85–95°C до постійної маси. При реалізації синтезу S2 в якості прекурсорів застосовувалися розчини хлоридів Феруму (II) та (III) за умови співвідношення  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$ . Кінцевий pH реакційного середовища після покріпельного додавання  $\text{NH}_4\text{OH}$  знаходився в діапазоні 10,5–11,0. Подальші кроки були аналогічними як для випадку синтезу S1.

Дослідження фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів проводили методом дифракції X-променів у випромінненні мідної аноди з фокусуванням за Бреггом–Брентано (дифрактометр ДРОН-3.0). Середній розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) розраховувався із застосуванням Шеррерової формули.

Мессбауєрові дослідження було виконано за допомогою спектрометра MS-1104Em (ізоотоп  $^{57}\text{Co}$  в матриці Cr, активність близько 25 мКи). Калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно  $\alpha$ -Fe. Мессбауєрові спектри зразків одержувалися в діапазоні температур 80–293 К.

Величина питомої площі поверхні досліджувалася методом низькотемпературної адсорбції азоту (прилад Quantachrome Autosorb Nova 2200e); для розподілу пор за розмірами застосовувалася метода DFT [26].

### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідно до результатів рентгеноструктурної аналізу, матеріал S1 характеризується структурним упорядкуванням, характерним для  $\beta$ -FeOOH (JCPDS #34-1266) [27], причому спостерігається значне розширення рефлексу (310) у порівнянні з рефлексами (400) і (211), що свідчить про анізотропію форми областей когерентного розсіяння та ймовірність формування стрижнеподібних частинок зі структурою акагеніту [28]. Матеріал S2 характеризується станом, близьким до рентгеноаморфного за наявності мо-

тивів структури шпінелі — максимальний за інтенсивністю рефлекс (311) однозначно ідентифікується [29] (рис. 2).

Із застосуванням Шеррерового рівняння  $D = 0,89\lambda/(\beta \cos \theta)$  було розраховано середні розміри областей когерентного розсіяння  $D$  для одержаних матеріалів (у сферичному наближенні з  $K=0,89$ ), де  $\lambda$  — довжина хвилі  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання,  $\beta$  — повна ширина рефлексу на половині висоти,  $\theta$  — кутове положення дифракційного максимуму. Для визначення повної ширини реф-

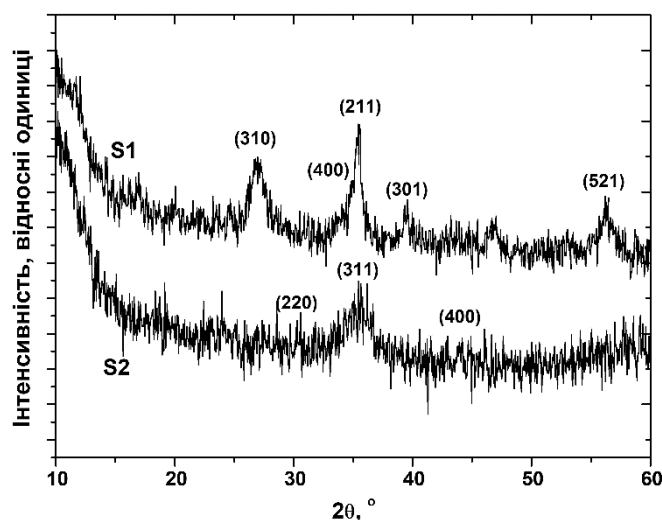


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми матеріалів систем S1 і S2 (ультрадисперсні  $\beta\text{-FeOOH}$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).<sup>2</sup>

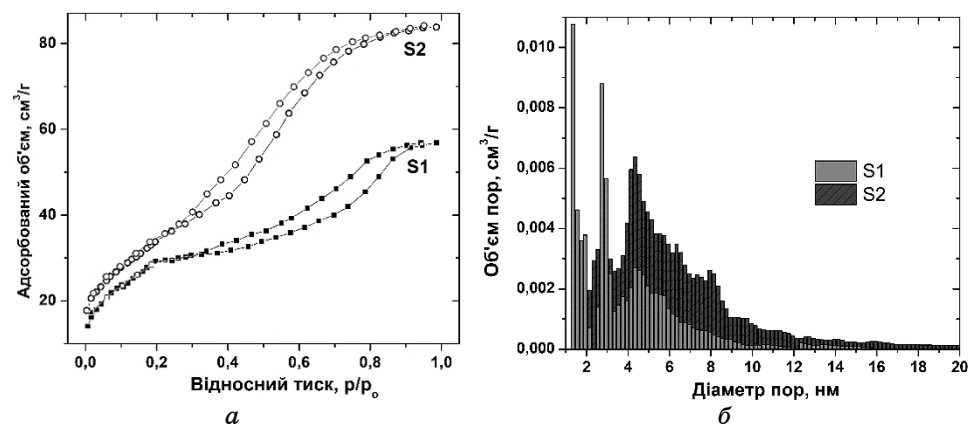


Рис. 3. Ізотерми адсорбції-десорбції та розраховані на основі їх розподіли пор за розмірами для матеріалів S1 і S2.<sup>3</sup>



лексів застосовувалася апроксимація Лорентцовими функціями.

Одержані при апроксимації значення для систем S1 і S2 становлять  $1,92 \pm 0,29^\circ$  і  $2,93 \pm 0,22^\circ$  відповідно, що передбачає значення середніх розмірів областей когерентного розсіяння близько  $4,2 \pm 0,3$  та  $3,0 \pm 0,2$  нм відповідно. Варто ще раз зауважити принципову відмінність розмірів ОКР і розмірів частинок матеріалу, за яких для даної температури спостерігається перехід у монодомений стан і блокування осциляцій магнетного моменту.

Ізотерми низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту для обох зразків (рис. 3) характеризуються наявністю гістерези типу H4 за класифікацією IUPAC [30]. Можна зробити якісний висновок про те, що морфологія обох синтезованих матеріалів передбачає присутність мезопор, що узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень.

Петля гістерези для випадку матеріалу S1 починається за де-що більшого відносного тиску  $P/P_0$ , аніж для матеріалу S2, що свідчить про відносно більший ступінь агрегованості його частинок. Водночас площі петель гістерези для обох матеріалів є близькими, що свідчить про приблизно однаковий відносний внесок мезопор у величину питомої площі поверхні  $S_{\text{пит}}$ . Значення  $S_{\text{пит}}$  розраховувалися в рамках теорії БЕТ [31] через лінеаризацію залежності  $(P_0/P; 1/[A((P_0/P) - 1)])$ , де  $A$  — питомий об'єм адсорбованого за певного значення відносного тиску азоту.

Значення питомої площі поверхні для матеріалів S1 і S2 становлять 101 і 135 м<sup>2</sup>/г. Одержані значення можуть бути використані для оцінки середніх розмірів частинок  $d$  за рівнянням  $d = 6/(S_{\text{спец}}\rho)$ , якщо відома густина матеріалу. Значення густини для  $\beta$ -FeOOH і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> становлять 3,75 та 5,16 г/см<sup>3</sup>, що відповідає середнім розмірам частинок у 16 і 9 нм відповідно. Всі одержані оцінені дані, враховуючи ймовірність ефектів агломерації, узгоджуються з результатами рентгеноструктурних досліджень.

Для одержання додаткової інформації про структурно-фазовий склад одержаних матеріалів було застосовано низькотемпературну Мессбауерову спектроскопію (рис. 4). Спектри, одержані для матеріалу системи S1 за температур у 290, 240, 210 і 180 К, формуються дублетною компонентою з величинами ізомерного зсуву ( $\delta$ ) та квадрупольного розщеплення ( $\Delta$ ) 0,36–0,39 і 0,73–0,78 мм/с відповідно. Водночас, спостерігається чітка тенденція до зростання ширини резонансної лінії. Спектер, одержаний за 120 К, має чітко виражений перехідний характер — зберігається центральний дублет, але проявляються розширені релаксаційні компоненти, що відповідають резонансному поглинанню  $\gamma$ -квантів ядрами Fe в стані, близькому до магнетовпорядкованого.

Спектер, одержаний за 80 К, формується виключно секстетом при значенні ефективного магнетного поля на ядрах Fe<sup>3+</sup> у 48,4

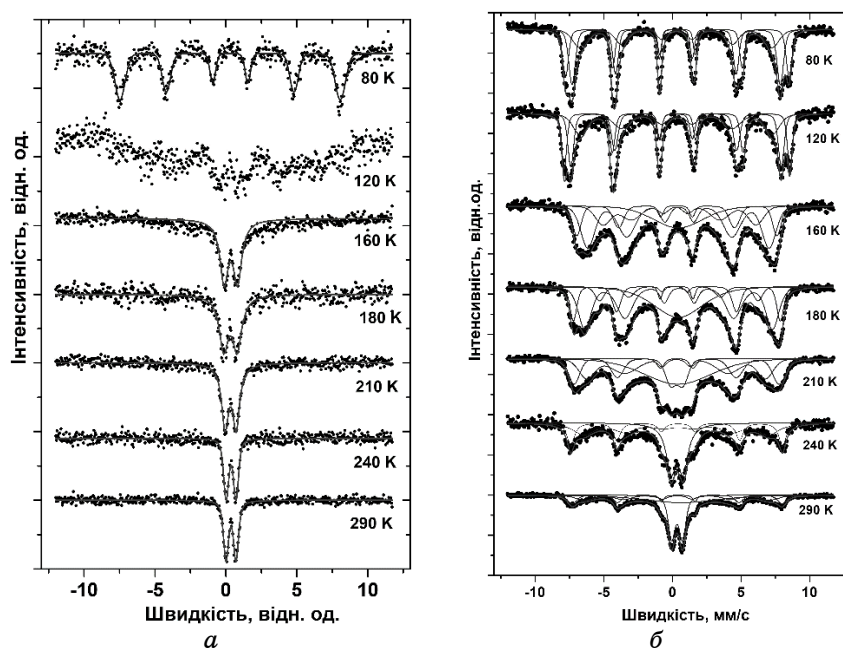


Рис. 4. Мессбауєрові спектри матеріалів систем S1 і S2, одержані в температурному діапазоні 80–290 К.<sup>4</sup>

Тл при величинах  $\delta$  та  $\Delta$  0,30 і 0,10 мм/с відповідно. Цей набір відповідає параметрам спектру фази  $\beta$ -FeOOH за температур, нижчих за Неелеву температуру [32], яка для акаґеніту становить 290–300 К [33]. Основним чинником, що визначатиме пониження значень Неелевої температури в даному випадку, можна вважати прояви явища суперпарамагнетизму. При зменшенні розмірів феромагнетних частинок енергія приповерхневого шару стає порівнянною з об'ємною енергією власного магнетного поля зразка без областей із замкненим магнетним потоком [34]. Як результат, енергетична оптимізація приводить до переходу частинки в монодомений стан з однорідною намагнетованістю за умови теплових флюктуацій магнетного моменту. Для повороту вектора магнетного моменту між осями легкого магнетування та реєстрації суперпарамагнетної релаксації енергія теплових коливань має перевищити енергію магнетної анізотропії частинки  $k_B T \geq KV$ .

В загальному випадку відсутності зовнішнього магнетного поля час суперпарамагнетної релаксації вектора магнетного моменту монодоменної частинки визначається виразом:

$$\tau_s = \tau_0 \exp(KV/(k_B T)),$$

де  $\tau_0 \approx 10^{-9}$  с,  $V$  — об'єм частинки,  $T$  — абсолютна температура,  $K$  — ефективна константа анізотропії. Монодоменна частинка буде фіксуватися методом Мессбауерової спектроскопії як парамагнетна, якщо період осциляцій магнетного моменту  $\tau_r$  буде меншим за час життя збудженого стану Мессбауерового ядра  $\text{Fe}^{57}$  ( $1,4 \cdot 10^{-7}$  с). Загалом, умова переходу в суперпарамагнетний стан передбачає можливість варіації всіх трьох змінних:  $V$ ,  $T$ ,  $K$ . Для наночастинок  $\beta\text{-FeOOH}$  ефективна константа анізотропії становить  $2,1 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>3</sup> [35]. Вважаючи, що перехід із суперпарамагнетного в магнетовпорядкований стан для частинок матеріалу системи S1 відбувається у діапазоні температур 80–100 К, одержуємо нижню границю розміру частинок фази  $\beta\text{-FeOOH}$  — 13–14 нм, що добре узгоджується з результатами оцінки на основі аналізу даних адсорбційної порометрії. Для випадку матеріалу системи S2 спектер, одержаний за кімнатної температури, формується суперпозицією дублетної та секстетної компонент, причому релаксаційна складова присутня в спектрах, одержаних за температур до 160 К включно, хоча розміри ОКР для матеріалу S2 є відносно меншими за більших значень  $S_{\text{пит}}$ . Одержаний результат можна пояснити впливом двох чинників. Перш за все, значення константи магнетної анізотропії для магнетиту є відносно вищими, порівняно з  $\beta\text{-FeOOH}$ , причому спостерігається тенденція до росту цього параметра зі зменшенням розмірів частинок. Іншим чинником можна вважати прояви міжчастинкової диполь-дипольної взаємодії [36].

Для об'ємного магнетиту значення  $K$  дорівнює  $3 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup> [37] чи то  $1,06 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup> [38]. Водночас, автори [39] одержали значення константи одновісної магнетної анізотропії для нанодисперсного магнетиту в діапазоні значень діаметрів частинок 10–30 нм, що є розміронечутливим і рівним близько  $6 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Основним чинником, що визначає розмірний ефект можна вважати ріст внеску поверхневої анізотропії. Зокрема, авторами [40] пропонується вираз для ефективної константи анізотропії  $K = K_v + K_s/a$ , де  $K_v$  та  $K_s$  — константи об'ємної та поверхневої складових відповідно,  $a$  — розмір частинки. Цей висновок узгоджується з експериментальними результатами вивчення впливу розмірних ефектів на магнетні властивості наночастинок магнетиту, одержаними у [41]. Варто відзначити, що константа анізотропії за певного значення розміру частинки магнетиту є нелінійною функцією ступеня Оксигенової нестехіометрії [42, 43]:

$$K(a, x) = K_0 a (1 + 2,27x - 10,42x^2 + 6,54x^3),$$

де  $x$  — ступінь перетворення магнетиту в магеміт. Як результат, перехід у монодоменний стан для наночастинок магнетиту відбу-

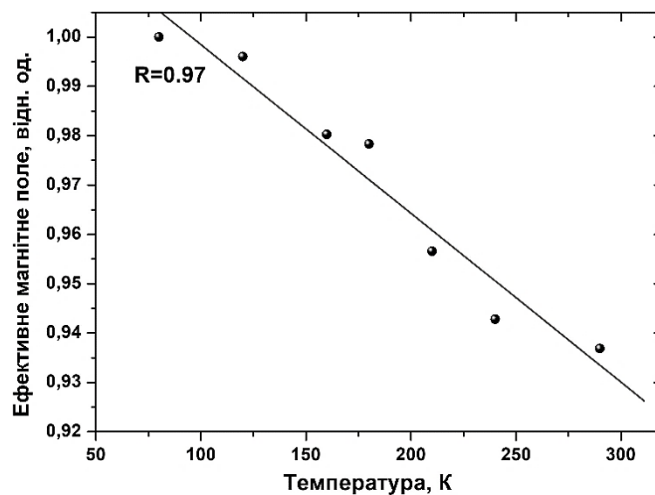
вається за менших розмірів у порівнянні з магнітом, що визначатиме спостережуване блокування осциляцій магнетного моменту за відносно вищих температур [44]. Для характеристики процесу таких переходів вводиться поняття температури блокування  $T_B$ , яка визначається як температура, за якої для частинок з певними значеннями  $K$  та  $V$  при даній методі реєстрації відбувається перехід із суперпарамагнетного у магнетовпорядкований стан.

Авторами [45] відзначається різка залежність температури блокування для наночастинок магнетиту від стану їхньої поверхні та загалом від умов експерименту. Зокрема, для частинок  $Fe_3O_4$  у полімерній матриці вона становить 177 К, тоді як для частинок з поверхнею, пасивованою полівінілсульфатом, вона зменшується до 90 К. Для систем взаємодійних магнетних кластерів можлива також ситуація переважання енергії магнетної взаємодії між двома сусідніми кристалітами, основний внесок в яку вносять обмінна  $E_{обм}$  та дипольна  $E_{м,д}$  енергії, над енергією анізотропії  $E_{ан}$ . Виявлено [46] значний вплив обмінних ефектів на макроскопічні магнетні характеристики матеріалів, який проявляється у появі властивостей магнетних наноматеріалів, аналогічних до характеристик спінового скла, появі зсувів температури блокування, розузгодженості даних структурних і магнетних досліджень. Додатковий внесок енергії магнетної міжчастинкової взаємодії приводить до того, що, хоча енергія теплових коливань перевищуватиме енергію анізотропії, проте, внаслідок взаємодії з близьким кластерним оточенням, перехід у суперпарамагнетний стан не відбувається (модель запропоновано в роботі [47]); подібні ефекти є проявом особливостей колективної поведінки кластерної системи взаємодійних феромагнетних наночастинок [48].

Варто ще раз наголосити, що магнетні властивості систем взаємодійних частинок різко залежать від їхньої форми, розподілу за розмірами, ступеня їхньої кристалічності, характеристик поверхні (присутність поверхневих груп, різний ступінь окиснення атомів Феруму), що передбачає визначальну роль умов синтезу у вигляді та відтворюваності експериментальних результатів.

Температурна залежність величини ефективного магнетного поля на ядрах Феруму в частинці об'ємом  $V$  за температури  $T$  описується як  $H(V, T) = H_0(V, T) \left( 1 - \frac{k_B T}{2KV} \right)$  [49], де  $H_0(V, T)$  —

ефективне магнетне поле за відсутності флюктуацій магнетного моменту. Експериментальні залежності було перебудовано за умови нормування на величину поля для йонів Феруму, що належать до  $d$ -підґратниці, виміряного за температури у 80 К (рис. 5). Лінійна апроксимація цієї залежності уможливила оцінити для випадку ймовірної величини константи магнетної анізотропії



**Рис. 5.** Нормовані значення ефективних магнетних полів на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в тетраедричних підґратницях структури ультрадисперсного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (матеріал S2) як функції температури знімання.<sup>5</sup>

у  $6 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> [50] середні значення розмірів частинок матеріалу —  $9,5 \pm 0,3$  нм.

## 5. ВИСНОВКИ

На основі теорії часткового заряду побудовано й експериментально перевірено модель структуроутворення оксигідроксидів Феруму за осадження їх з водного розчину солей Феруму в залежності від величини pH реакційного середовища. Показано, що при гідролізі солей Феруму при значеннях pH у діапазоні 6,0–6,5 і 10,5–11,0 оляційно-оксоляційна взаємодія між гідрокомплексами яких приводить до нуклеації фаз гідроксиду Феруму  $\beta\text{-FeOOH}$  та магнетиту відповідно. Встановлено, що, хоча середній розмір областей когерентного розсіяння для фази магнетиту є порівняно меншим (3,0 і 4,2 нм) за більших значень питомої площі поверхні (135 і 101 м<sup>2</sup>/г відповідно), перехід з суперпарамагнетного в магнетовпорядкований стан для частинок  $\beta\text{-FeOOH}$  відбувається в температурному діапазоні 100–120 К, тоді як для випадку фази магнетиту частина матеріалу вже за кімнатної температури перебуває у магнетовпорядкованому стані, що пояснюється відмінностями у величинах магнетної анізотропії та, ймовірно, ефектами міжчастинкової диполь-дипольної взаємодії.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України коштами держбюджету (проект 2020.02/0043).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. Wang, *Current-Confin ed Effect of Magnetic Nano-Current-Channel (NCC) for Magnetic Random Access Memory (MRAM)* (U.S. Patent No. 7.732.881) (2010).
2. F. D. Stoian and S. Holotescu, *J. Phys.: Conf. S.*, **547**, No. 1: 012044 (2014); [doi:10.1088/1742-6596/547/1/012044](https://doi.org/10.1088/1742-6596/547/1/012044)
3. S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, and G. Jiang, *J. Haz. Mat.*, **167**, Nos. 1–3: 560 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.024>
4. S. Capone, M. G. Manera, A. Taurino, P. Siciliano, R. Rella, S. Luby, and E. Majkova, *Langmuir*, **30**, No. 4: 1190 (2014); <https://doi.org/10.1021/la404542u>
5. K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 7436 (2010); <https://doi.org/10.1021/ja101564f>
6. T. K. Indira and P. K. Lakshmi, *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.*, **3**, No. 3: 1035 (2010); <https://doi.org/10.1590/S1984-82502015000200002>
7. O. Butenko, V. Boychuk, B. Savchenko, V. Kotsyubynsky, V. Khomenko, and V. Barsukov, *Mater. Today: Proceedings*, **6**: 270 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.104>
8. R. C. Semelka and T. K. Helmberger, *Radiology*, **218**, No. 1: 27 (2001); <https://doi.org/10.1148/radiology.218.1.r01ja2427>
9. J. Beik, Z. Abed, F. S. Ghoreishi, S. Hosseini-Nami, S. Mehrzadi, A. Shakeri Zadeh, and S. K. Kamrava, *J. Controlled Release*, **235**: 205 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.05.062>
10. P. Lian, X. Zhu, H. Xiang, Z. Li, W. Yang, and H. Wang, *Electrochimica Acta*, **56**, No. 2: 834 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.086>
11. T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse and D. Bélanger, *Appl. Phys. A*, **82**, No. 4: 599 (2006); <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3401-3>
12. H. V. Tran, T. V. Nguyen, N. D. Nguyen, B. Piro, and C. D. Huynh, *Microchimica Acta*, **185**, No. 5: 270 (2018); <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2804-8>
13. G. Rao, H. Zhao, J. Chen, W. Deng, B. Jung, A. Abdel-Wahab, and Y. Li, *Catalysis Communications*, **97**: 125 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.039>
14. R. Chen, I. K. Puri, and I. Zhitomirsky, *Ceramics International*, **44**, No. 15: 18007 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.002>
15. M. Henry, J. P. Jolivet, and J. Livage, *Struct. Bonding*, **77**: 153 (1992); <https://doi.org/10.1007/BFb0036968>
16. T. K. Sham, J. B. Hastings, and M. L. Perlman, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, No. 18: 5904 (1980); <https://doi.org/10.1021/ja00538a033>
17. R. L. Martin, P. J. Hay, and L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. A*, **102**, No. 20: 3565 (1998); <https://doi.org/10.1021/jp980229p>
18. V. O. Kotsyubynsky, I. F. Myronyuk, L. I. Myronyuk, V. L. Chelyadyn, M. H. Mizilevska, A. B. Hrubciak, and F. M. Nizamutdinov, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **47**, Nos. 2–3: 288 (2016); <https://doi.org/10.1002/mawe.201600491>
19. M. Henry, J. P. Jolivet and J. Livage, *Chem. Spectrosc. Appl. Sol–Gel Glasses*, **77**: 153 (1992); <https://doi.org/10.1007/BFb0036968>
20. V. Boychuk, V. Kotsyubynsky, K. Bandura, M. Hodlevska, B. Dzundza, and

- O. Khatsevych, *Phys. Chem. Solid State*, **20**, No. 2: 156 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.2.156-164>
21. R. L. Martin, P. J. Hay, and L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. A*, **102**, No. 20: 3565 (1998); <https://doi.org/10.1021/jp980229p>
  22. C. F. Baes and R. E. Mesmer, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **81**, Iss. 2: 245 (1976); <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810252>
  23. K. Zhu, W. Luo, G. Zhu, J. Wang, Y. Zhu, Z. Zou, and W. Huang, *Chem. An Asian J.*, **12**, No. 20: 2720 (2017); <https://doi.org/10.1002/asia.201700964>
  24. J. E. Post and V. F. Buchwald, *Am. Miner.*, **76**, Nos. 1–2: 272 (1991).
  25. W. S. Peternele, V. M. Fuentes, M. L. Fascineli, J. R. D. Silva, R. C. Silva, C. M. Lucci, and R. B. D. Azevedo, *J. Nanomaterials*, **94**: (2014); <https://doi.org/10.1155/2014/682985>
  26. J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **437**: 3 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>
  27. X. Rao, X. Su, C. Yang, J. Wang, X. Zhen, and D. Ling, *D. Cryst. Eng. Comm.*, **15**, No. 36: 7250 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3CE40430G>
  28. D. N. Bakoyannakis, E. A. Deliyanni, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, L. Nalbandian, and T. Kehagias, *Microporous and Mesoporous Materials*, **59**, No. 1: 35 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00274-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00274-9)
  29. Y. X. Chen, L. H. He, P. J. Shang, Q. L. Tang, Z. Q. Liu, H. Liu, and L. P. Zhou, *J. Mater. Science and Techn.*, **27**, No. 1: 41 (2011); [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60023-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60023-6)
  30. K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. Garcia-Martinez, and M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, No. 2: 389 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6CS00391E/>
  31. G. Fagerlund, *Matériaux et Construction*, **6**, No. 3: 239 (1973); <https://doi.org/10.1007/BF02479039>
  32. S. J. Oh, D. C. Cook, and H. E. Townsend, *Hyperfine Interact.*, **112**, Nos. 1–4: 59 (1998); <https://doi.org/10.1023/A:1011076308501>
  33. A. E. Tufo, K. E. García, C. A. Barrero, and E. E. Sileo, *Hyperfine Interact.*, **224**, Nos. 1–3: 239 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0830-9>
  34. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
  35. J. Takagi, M. Ozaki, K. Shigemasa, and T. Mizoguchi, *Mater. Trans.*, **51**, No. 7: 1330 (2010); <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010086>
  36. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **8**: 2836 (2008); <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.15348>
  37. A. G. Roca, M. P. Morales, K. O'Grady, and C. J. Serna, *Nanotechnology*, **17**, No. 11: 2783 (2006); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/11/010>
  38. S. Krupichka, *Fizika Ferritov i Rodstvennykh i Magnitnykh Okislov* [Physics of Ferrites and Related Magnetic Oxides] (Moscow: Mir: 1976) (in Russian).
  39. N. A. Usov, M. S. Nesmeyanov, and V. P. Tarasov, *Sci. Rep.*, **8**, No. 1: 1224 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18162-8>
  40. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Yu. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.*, **74**, No. 6: 489 (2005); <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>

41. V. N. Nikiforov, B. L. Oksengendler, A. N. Ignatenko, and V. Y. Irkhin, *arXiv preprint arXiv:1206.6985* (2012).
42. *Recent Advances in Rock Magnetism, Environmental Magnetism and Paleomagnetism: International Conference on Geomagnetism, Paleomagnetism and Rock Magnetism (October 2017, Kazan, Russia)* (Eds. D. Nurgaliev, V. Shcherbakov, A. Kosterov, and S. Spassov) (Cham: Springer International Publishing: 2019); <https://doi.org/10.1007/978-3-319-90437-5>
43. D. Kechrakos, K. N. Trohidou, and M. Vasilakaki, *J. Magn. Magn. Mater.*, **316**, No. 2: 291 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.122>
44. V. Kotsyubynsky, V. Moklyak, and A. Hrubciak, *Materials Science-Poland*, **32**, No. 3: 481 (2014); <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0202-4>
45. V. N. Nikiforov, B. L. Oksengendler, A. N. Ignatenko, and V. Y. Irkhin, *arXiv preprint arXiv:1206.6985* (2012).
46. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **8**: 2836 (2008); <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.15348>
47. J. L. Dormann, L. Bessais, and D. Fiorani, *J. Phys. C*, **21**: 2015 (2000); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/10/019>
48. S. Mørup and M. F. Hansen, *Superparamagnetic Particles. In: Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. Novel Materials: Ferro-, Ferri-, and Antiferromagnetic Nanoparticles* (Eds. H. Kronmüller, S. Parkin, M. Coey, A. Inoue, and H. Kronmüller) (John Wiley & Sons, Ltd.: 2007); <https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm409>
49. D. Predoi, V. Kuncser, and G. Filoti, *Romanian Reports in Physics*, **56**, No. 3: 373 (2004).
50. N. A. Usov, M. S. Nesmeyanov, and V. P. Tarasov, *Sci. Rep.*, **8**, No. 1: 1224 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18162-8>

---

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str.,  
UA-76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Dependence of the hydrolysis degree  $h$  of monomers  $[M(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$  ( $M = Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) on the pH of the reaction medium.

<sup>2</sup> Fig. 2. XRD patterns for the S1 and S2 samples (ultrafine  $\beta$ -FeOOH and  $Fe_3O_4$ ).

<sup>3</sup> Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for the S1 and S2 samples (ultrafine  $\beta$ -FeOOH and  $Fe_3O_4$ ).

<sup>4</sup> Fig. 4. Mössbauer spectra for the S1 and S2 samples obtained after annealing in the temperature range of 80–290 K (all the spectra are obtained at room temperature).

<sup>5</sup> Fig. 5. Normalized values of effective magnetic fields on the  $^{57}Fe$  nuclei in tetrahedral sublattices of the structure of ultrafine  $Fe_3O_4$  (material S2) as a function of the measurement temperature.