

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

## Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, [v.kotsuybynsky@mail.ru](mailto:v.kotsuybynsky@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)

В огляді проведено класифікацію і аналіз методів отримання нанодисперсних оксидів заліза та представлено систематизацію літературних даних для вибору універсального методу, що дозволяє розкрити взаємозв'язок між умовами синтезу та структурними, морфологічними та магнітними характеристиками наноматеріалів і забезпечує отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі властивостями.

**Ключові слова:** Нанодисперсний оксид заліза, частинки, метод синтезу, магеміт, кристалічна структура.

*Стаття постуила до редакції 21.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.*

### Вступ

Широкопланові роботи спрямовані на вдосконалення методів синтезу нанодисперсних оксидів заліза, ріст інтенсивності яких простежується впродовж останнього десятиліття, зумовлюються не тільки фундаментальним науковим інтересом, але, в першу чергу, широким спектром практичних застосувань таких матеріалів. Серед варіантів прикладного застосування можна виділити магнітні носії інформації [1], біологічні сенсори, медичні застосування (контрольована доставка ліків, терапія раку [2], контрасти для магнітотомографії). З'являються і нові варіанти застосування нанодисперсних оксидів заліза (магнітні рідини, каталізатори, фотохімічні елементи, прикладні галузі енергетики), що пов'язано з їх розмірночутливими властивостями, такими як: суперпара- і суперферромагнетизм, високі коерцитивна сила та магнітна сприйнятливність, низька температура Кюрі порівняно з мікрокристалічними матеріалами. При цьому ефективне застосування матеріалу в тій чи іншій галузі визначається в першу чергу його морфологічними особливостями та електронною структурою. Важливими також залишаються питання фазового складу, особливостей кристалічної і магнітної мікроструктури матеріалу та стану поверхні. Таким чином, актуальним стає питання підбору науково-обґрунтованих методів отримання наноструктурованого та нанодисперсного магеміту, оскільки при цьому відкриваються можливості синтезу матеріалів з наперед заданими властивостями.

У даній роботі проведено аналіз і систематизація

методів отримання нанодисперсних оксидів заліза та представлено узагальнення літературних даних для вибору універсального методу, що дозволяє розкрити взаємозв'язок між умовами синтезу та структурними, морфологічними та магнітними характеристиками наноматеріалів і забезпечує отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі властивостями.

### I. Хімічне осадження

Осадження з розчинів є ефективним та простим методом отримання наночастинок оксидів заліза [3]. Цей метод переважно використовують для осадження кристалогідратів та гідроксидів заліза з суміші розчинів солей, що включають іони  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  в лужному середовищі з наступним термічним розкладом продуктів реакції. Розміри, форма та морфологія поверхні частинок, особливості фазового складу матеріалу, його структурні та магнітні властивості визначаються типом солей (хлориди, сульфати, нітрати), температурою, молярною концентрацією прекурсорів, величиною рН середовища, швидкістю перемішування та умовами термічної обробки [4]. Контроль перебігу процесів утворення зародків в розчині та їх росту дозволяє чинити вплив на фазовий склад та, частково, на розміри частинок. Особливістю методу є можливість отримання відносно великої кількості матеріалу. Вперше контрольований синтез наночастинок  $\gamma-Fe_2O_3$  методом лужного осадження з розчинів  $FeCl_3$  і  $FeCl_2$  описаний

в роботі [5]. В ряді робіт процес синтезу передбачає застосування стабілізуючих агентів, присутність яких на поверхні частинок запобігає їх агломерації та дозволяє контролювати їх розміри і морфологічні характеристики. В якості стабілізатора використовуються лимонна, винна і глюконова кислоти [6], гідроксамат (аргінін гідроксамат) [7], димеркаптосукцинова кислота [8], фосфору холін [9].

Структурні та морфологічні характеристики оксидів заліза залежать від співвідношення  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  у вихідному розчині, зокрема встановлено, що із ростом відносного вмісту іонів  $Fe^{2+}$  середній розмір частинок зростає [10]. Важливим параметром є рівень кислотності реакційного середовища, зокрема, відповідно до результатів [11] розмір частинок зростає при підвищенні рН. Водночас авторами [12] зафіксовано зменшення розміру частинок з ростом іонної сили розчину, при цьому стабілізація частинок є наслідком впливу цих параметрів на електростатичний заряд їх поверхні. рН визначає перебіг процесів протонізації / депротонізації поверхневих гідроксильних груп, а іонна сила – характер електростатичної взаємодії між частинками в результаті адсорбції їх поверхнею іонів розчину [13].

Нанодисперсний магнетит є нестійким і окислюється до магеміту, причому отриманий матеріал є стабільним як в кислотних так і в лужних середовищах. Авторами [14] пропонується метод отримання наночастинок  $Fe_3O_4$  (сферична морфологія, розмір близько 8-9 нм) осадженням з розчинів хлоридів  $FeCl_2$  та  $FeCl_3$  шляхом збільшення рН реакційного середовища до значення 11-12 введенням розчину  $NaOH$ . Окисленням отриманого  $Fe_3O_4$  отримувалися голковидні частинки  $\gamma-Fe_2O_3$  довжиною 20-50 нм при товщині 4-6 нм. Пропонуються варіанти стабілізації магнетиту шляхом формування колоїдного розчину з застосуванням в якості дисперсійного середовища органічних полімерів, зокрема полівінілового спирту (ПВС) [15]. Авторами [16] здійснювався синтез нанодисперсного  $\gamma-Fe_2O_3$  методом осадження з розчину нітрату заліза в присутності цитрату натрію, причому було встановлено залежність розмірів частинок (діапазон зміни 2-8 нм) від молярного співвідношення іонів кислотного залишку та заліза. В роботі [17] для синтезу монодисперсних частинок магеміту (розмір 4-10 нм) в якості коагулюючого реагента було використано сечовину з застосуванням полівінілового спирту (ПВС) як стабілізатора, причому при використанні ПВС, що містив 0,1 моль % карбоксильних груп формувались ланцюгові об'єднання наночастинок магнетиту. Також встановлено, що формування поверхневих комплексів передбачає депротонізацію карбоксильних та гідроксильних груп. Стабілізуючий вплив органічних іонів пов'язується з конкуруючими процесами формування комплексних йонів, що зумовлює гальмування численних ядер кристалізації, та сорбцією хелатів на ядрах, що обмежує ріст останніх і визначає нанорозмірність отриманого матеріалу.

Рядом авторів повідомляється про отримання методом осадження композитів на основі кількох фаз

оксидів заліза. Зокрема, в роботі [18] методом осадження було отримано полідисперсний наноккомпозит магеміт/гематит. Синтез матеріалу передбачав змішування розчину хлориду заліза з сечовиною у молярному співвідношенні 1:1, і відпал одержаного матеріалу при температурі  $650^\circ C$  на повітрі. Встановлено, що розміри частинок магеміту залежать від часу старіння розчину та концентрації хлориду заліза. Авторами [19] синтезовано композити магнетит/магеміт з використанням в якості стабілізатора полівінілового спирту та декстрину і досліджено вплив типу полімера на перебіг формування структури та магнітні властивості матеріалу. Встановлено, що використання полімера при синтезі зменшує розміри частинок, а його тип визначає їх розміри та прояви ефектів впорядкування, причому використання полівінілового спирту призводить до формування наноланцюгів частинок з довжиною 100 - 200 нм, а використання декстану при синтезі призводить до формування нанокластерів, де кожна частинка взаємодіє з багатьма сусідами. Доведено, що на формування структури матеріалу впливає молярне співвідношення між йонами заліза та стабілізуючого агента: при збільшенні відносного вмісту останнього зменшується розмір частинок та збільшується число найближчих сусідів (росте інтенсивність міжкластерної взаємодії). Проведені дослідження магнітних характеристик показали збільшення температури блокування ( $T_{\text{блок}}$ ) для обох зразків в порівнянні з вихідним матеріалом. Загалом, можна стверджувати, що збільшення міжкластерної взаємодії та зменшення розміру частинок призводить до зростання  $T_{\text{блок}}$ .

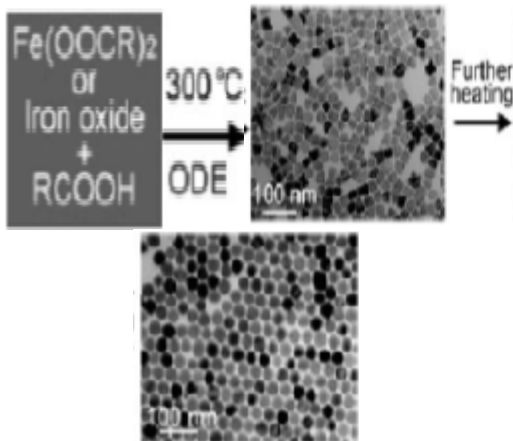
Основним недоліком методу хімічного осадження є проблематичність передбачення розмірів та морфології частинок, що тягне за собою неоднорідність їх властивостей. Важливим завданням стає контроль процесу утворення та росту частинок оксиду заліза з їх наступною стабілізацією. Швидке зародкоутворення повільний ріст кристалітів має вирішальне значення для отримання монодисперсних частинок [13].

## II. Термічний розклад

Термічний розклад металоорганічних матеріалів з використанням органічних розчинників та поверхнево-активних речовин (ПАР) для стабілізації і запобігання агломерації частинок є одним з продуктивних методів синтезу високодисперсних нанорозмірних оксидів заліза, що забезпечує можливість контролю розміру, форми та морфології наночастинок [20, 21]. В якості металоорганічних прекурсорів використовують ацетилацетонати [22] та карбоніли [23] заліза, а типовими ПАР є жирні кислоти [24], зокрема олеїнова кислота [25]. Вирішальними параметрами для контролю розміру та морфології магнітних наночастинок є співвідношення вихідних реагентів: металоорганічних сполук, поверхнево-активної речовини та розчинника. Температура реакції, її тривалість, а також період старіння мають важливе зна-

чення для контролю розміру та морфології наночастинок оксиду заліза.

Класична методика термічного розкладу представлена у роботі [24], де пропонується синтез нанокристалів оксиду заліза з можливістю контролю розміру частинок і фазового складу на основі піролізу залізовмісних солей жирних кислот у безводних розчинах. Авторами були отримані близькі до монодисперсних частинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та представлена можливість регулювання їх розміру в діапазоні від 3 до 50 (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема процесу формування нанокристалів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методом піролізу залізовмісної солі [24]

Температуринодукований розклад металоорганічних комплексів, таких як пентакарбоніли чи олеати заліза призводить до утворення наночастинок оксидів заліза. Зокрема, в роботі [26] методом термічного розкладу пентакарбонілу заліза в присутності олеїнової кислоти з подальшим відпалом при температурі  $300^\circ\text{C}$  отримано монодисперсний магеміт з розмірами частинок 4-16 нм. Близький результат отримано в роботі [27], де монодисперсний магеміт (розміри частинок 4-16 нм в залежності від умов експерименту) синтезовано методом термічного розкладу пентакарбоніла заліза в присутності олеїнової кислоти при температурі  $100^\circ\text{C}$ .

Використання спиртів та амінокислот при синтезі дозволяє збільшити швидкість і знизити температуру реакції термічного розкладу. Важливим є і питання застосування простих та доступних реактивів, зокрема авторами [20] методом піролізного розкладу отримано нанодисперсний оксид заліза. На першому етапі синтезу на основі хлориду заліза, хлориду натрію та олеїнової кислоти отримувалася олеат заліза, розчин якого в органічних розчинниках дисоціював при температурах  $240-320^\circ\text{C}$ . Розміри синтезованих частинок, диспергованих в гексані чи толуолі становили 5-22 нм в залежності від температури розкладу і тривалості старіння.

Цікавими є варіанти спільного застосування водорозчинних солей та ПАР, зокрема використання  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 2-піролідону як координуючої складової, дозволило авторам [28] отримати наночастинки магнетиту з контрольованим середнім розміром 4-60 нм. Близькі до монодисперсних наночастинки магеміту (розмір 15-20 нм) були отримані в результаті

термічного розкладу ацетату заліза на повітрі при  $400^\circ\text{C}$  [29].

Пропонуються і оригінальні методи, що поєднують простоту та ефективність, зокрема авторами [30] нанокompозит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (розміри 3-13 нм) отримували ініційованим мікрохвильовим випромінюванням термічним розкладом  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , причому було відзначено, що ріст вмісту гематиту викликає зниження температури переходу наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в суперпарамагнітний стан.

Узагальнюючи, можна відзначити, що методом високотемпературного розкладу органічних залізовмісних сполук з використанням органічних розчинників і ПАР отримуються наночастинки з високим рівнем монодисперсності та можливістю контролю їх розміру. Піролізний розклад дає можливість отримати монодисперсні наночастинки магеміту та магнетиту. Недоліком методу є застосування токсичних і дорогих прекурсорів та обмежена керованість морфологією частинок матеріалу.

### III. Сольвотермальний синтез

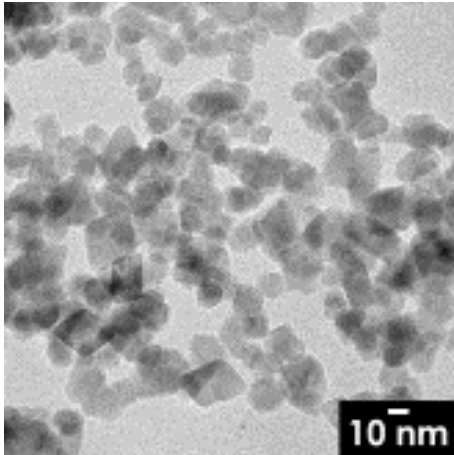
Сольвотермальний метод передбачає перебіг гетерогенної реакції при відносно високому тиску (вище 10 атм) і невисокій температурі ( $200-250^\circ\text{C}$ ). Застосування методу для синтезу нанодисперсних оксидів заліза є порівняно вузьким, так як механізми протікання багатокомпонентних гетерогенних реакцій до кінця не з'ясовані, проте він дозволяє отримати монофазні матеріали з складною морфологією поверхні [31].

Гідротермальний процес передбачає виникнення фазового переходу на межі розділу тверде тіло/розчин і формування нової фази в процесі синтезу. В роботі [32] повідомляється про гідротермальний синтез монодисперсних гідрофільних мікросфер магнетиту розміром 200 нм. Гідротермальний синтез передбачав змішування сумішей  $\text{FeCl}_3$ , етиленгліколя, ацетату натрію і поліетиленгліколю в автоклаві при температурі  $200^\circ\text{C}$  протягом 8-72 год. Етиленгліколь застосовується в якості високотемпературного відновника; ацетат натрію – стабілізатора для запобігання електростатичної агломерації частинок, поліетиленгліколь – ПАР що попереджує асоціацію частинок.

Авторами [33] в результаті гідротермальної обробки розчину хлориду заліза впродовж 20 годин при температурі  $130-150^\circ\text{C}$  в присутності сечовини отримано ультрадисперсні стержневидні частинки магнетиту довжиною близько 80 нм. У роботі [34] досліджувався вплив рН і температури реакційного середовища при гідротермальному синтезі на розмір і морфологію частинок гематиту, причому відзначено, що розмір частинок зменшується із збільшенням значення рН. Схожі результати отримані авторами [35], відповідно до даних яких морфологія ультрадисперсних композитних порошоків гематиту та магнетиту/магеміту з середнім розміром близько 70 нм, синтезованих гідротермальним методом при  $150^\circ\text{C}$  у присутності гідразину різко залежить від рН реак-

ційного середовища. Наностержні гематиту були успішно отримані гідротермальним методом з наступною термообробкою отриманого осаду з вико ристанням ізопропанолу і нітрилотриоцтової кислоти авторами [36].

Контроль за розміром наночастинок магнетиту введенням в реакційне середовище при гідротермальній синтезі аніонів різного типу проведено у [37] (рис. 2). Встановлено, що розмір часток (діапазон 10-40 нм) залежить від відносної концентрації лактату (викликає зменшення розмірів частинок) і сульфат-іонів (викликає збільшення їх розмірів).



**Рис.2** Наночастинки магнетиту, отримані гідротермальним методом [37].

Монодисперсні наночастинки з розмірами в діапазоні 10-110 нм були синтезовані гідротермальним методом при температурі 200°C протягом 24 год у роботі [38]. Досліджувався вплив часу обробки та рН розчину на розмір синтезованих частинок. Виявлено, що з ростом рН розмір частинок зростає. Авторами [39] для синтезу наночастинок магнетиту з контрольованими розмірами (розмір 15-31 нм) застосоване гідротермальне окислення хлористого заліза в водному розчині. Таким чином, отримані результати є доволі різномірними і деколи суперечливими.

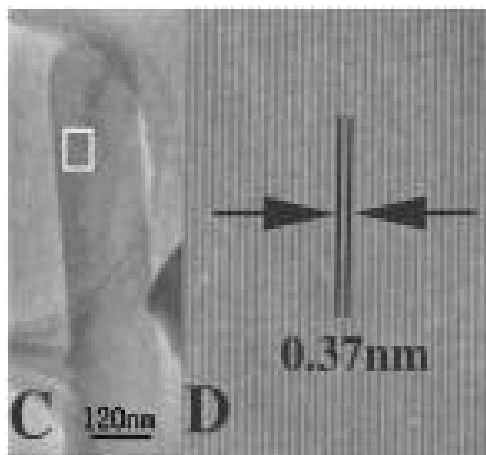
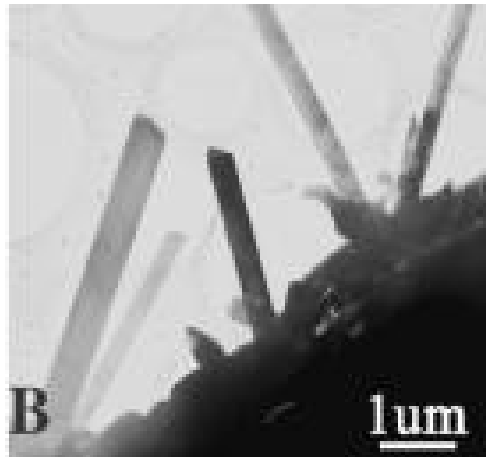
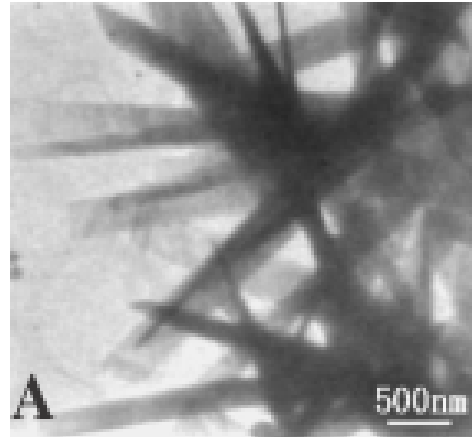
Основною перевагою гідротермального методу є можливість активного впливу на морфологію частинок оксидів заліза, що, в свою чергу, впливатиме на їх електрохімічні та магнітні властивості. Пропонується цілий ряд робіт, в яких повідомляється про синтез одно-, двох-, трьохмірних наноструктур оксидів заліза. Матеріали синтезуються у вигляді масивів нанодротів [40], нанострічок [41] (рис.3), нанотрубок, пластин [42]. Авторами [43] представлено простий та ефективний метод створення наносітки з частинок гематиту.

Цікавою є робота [44] в якій здійснено розгляд всіх етапів гідротермального синтезу наностержнів  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з встановленням впливу на розміри та форму частинок аніонів  $\text{PO}_4^{3-}$ , які входили до складу ПАР (рис. 4).

Авторами [45] при застосуванні тих же прекурсорів – водного розчину  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  як ПАР отримано нанокільця  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , причому нагрів реакційного середовища відбувався мікрохвильовим

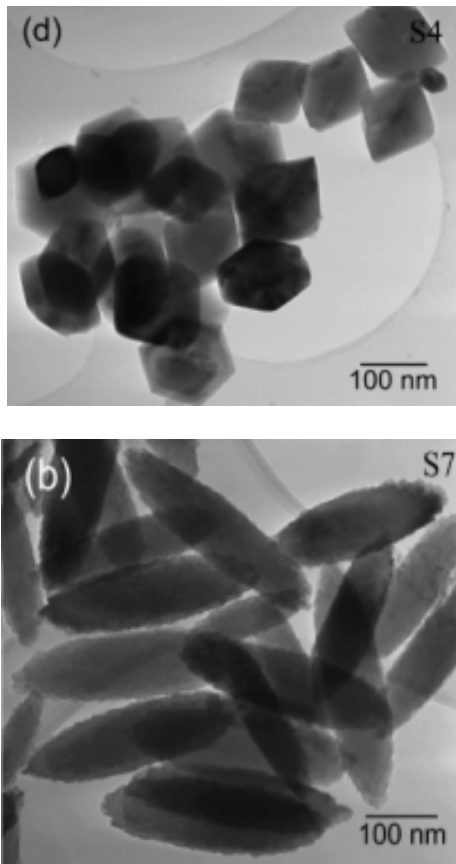
опромінюванням, а морфологія частинок залежала від його тривалості (рис. 5).

Авторами [46] описано гідротермальний синтез наночастинок магнетиту з розчинів  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в присутності  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , тобто присутність в реакційному середовищі іонів  $\text{Fe}^{2+}$  буде визначальним для нуклеації фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при інших рівних умовах. Загалом, в подібному випадку стають можливими два варіанти розвитку процесу – формування нанокристалів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та їх паралельне окислення до  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . [47]. Для наночастинок температура фазового переходу магнетит/магеміт знижується і становить близько 600°C.



**Рис. 3.** Нанострічки  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  сформовані при гідротермальній синтезі [40].

Про ефективний метод отримання шаруватих наностержнів оксиду заліза повідомлено у [48]. Структура і розмір частинок, як відзначалось в попередніх роботах, залежить від рН реакційного середовища та умов проведення гідротермального процесу. Електронно-емісійна мікроскопія показала формування наностержневих структур оксиду заліза. Спосіб синтезу наностержнів оксиду заліза розроблений авторами [49] передбачає використання розчину сульфату заліза в перекисі водню та регулювання температури реакції в гідротермального синтезу (200°C).



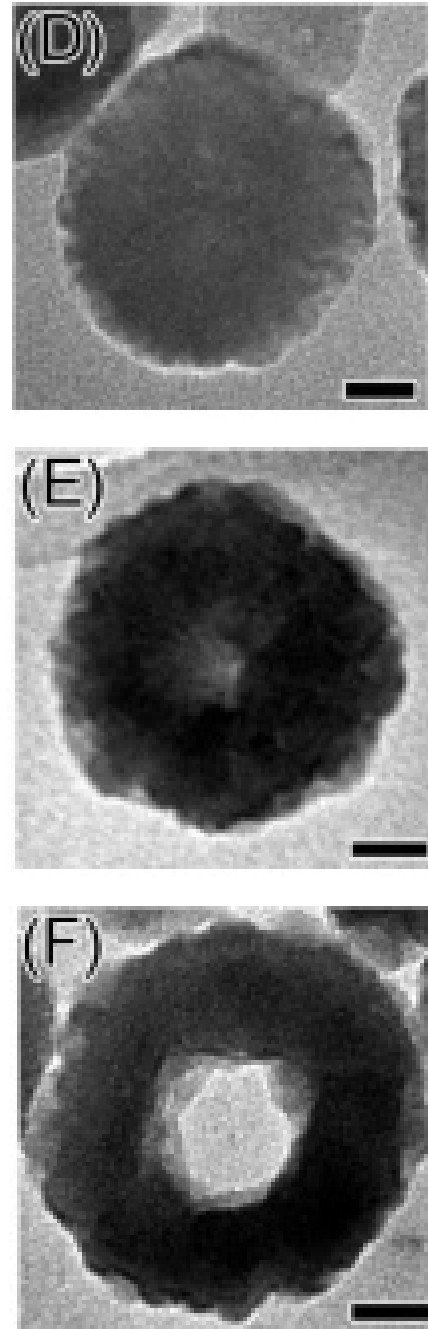
**Рис. 4** Наночастинки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  отримані гідротермальним методом з розчину  $\text{FeCl}_3$  при відсутності (а) та при наявності ПАР  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (б) [44].

В ряді випадків морфологічні особливості визначають практичні напрямки застосування матеріалу. Зокрема, авторами [50] повідомляється про синтез ієрархічних наноструктурованих порожнистих сфер з наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  чи  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  гідротермальним методом поєднаним з мікрохвильовим нагрівом на основі розчину  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в етиленгліколі та в присутності  $\text{NaOH}$  (рис.6). Планується застосування таких структур для перенесення ліків чи імобілізації білків.

Важливий вплив на магнітні та електричні властивості магеміту має морфологія наноструктур. Як правило, енергетичні стани наночастинок прямо залежать від їх розміру, форми, характеру кристалічної анізотропії. У роботі [51] представлено ефективний і простий спосіб синтезу нанотрубчастих частинок магеміту гідротермальним методом з подальшим відпалом матеріалу та представлено дослі-

дження особливості його структури і магнітних властивостей. Синтез нанотрубчастих структур магеміту передбачав ультразвукове диспергування водних розчинів хлориду заліза, сульфату натрію та фосфатної добавки  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та термічну обробку суміші в автоклаві при 220°C з наступним прожарюванням осаду при 400°C на повітрі. Відповідно до [52] перехід гематит/магеміт відбувається шляхом відновлення та окислення гематиту при 523 K на повітрі.

Гідротермальний метод синтезу нанокілець магеміту і гематиту представлено у [53]: Основними чин-



**Рис. 5** Наночастинки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  отримані гідротермальним методом за умови мікрохвильового впливу з водного розчину  $\text{FeCl}_3$  при наявності  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ : час опромінення 50 с, 100 с, 25 хв.

никами, які визначали процес формування нанокілець та механізм їх росту були: час реакції, концентрація прекурсорів, температура та рН середовища. Збільшення концентрації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  супроводжувалось зміною наноструктур від стержнів, трубок до нанокілець; температура реакції формування кілець становила 220-240 С.

В роботі [54] проаналізовано механізм утворення мезопористих частинок гематиту синтезованих гідротермальним методом та досліджено вплив концентрації вихідного прекурсор у розчині на процес формування структури матеріалу. Як вихідний прекурсор використовували нітрат заліза. Мезопористий порошок гематиту (величина пор 5-20 нм) утворюється при збільшенні молярної концентрації прекурсор у розчині за рахунок агрегації первинних зерен. При зростанні молярності розчину (4М) і підвищенні температури відбувається перекристалізація матеріалу і утворюються частинки розміром кілька сотень нанометрів.

Встановлення механізмів впливу гідротермальної обробки на стабілізацію нанопорошку оксиду заліза було зроблено у роботі [55]. Нанопорошок оксиду заліза був синтезований ефектрохімічним методом з використанням вуглецевого електрода та водного розчину  $\text{NaCl}$  при постійних температурі електроліту, рН середовища та густині струму. Частину синтезованого порошку варили при 360 К протягом 2 годин і висушували на повітрі, а іншу частину завантажували у тefлонову автоклаву і нагрівали до температури 433-483 К протягом 2 годин. Отриманий осад промивали у дистильованій воді до досягнення провідності 10 мкОм/см. Дослідження температурної залежності намагніченості зразків у атмосфері аргону показала, що гідротермальна обробка стабілізує магнітну структура порошоків, зменшенням намагніченості насичення та зростанням температури Кюрі до 920К. Причиною цього може вважатися дифузійний рух йонів  $\text{H}^+$  в октаедричні порожнини структури матеріалу.

Хоча гідротермічний метод є доволі універсальний, проте одним з основних недоліків традиційного гідротермального синтезу є порівняно повільна кінетика реакції, що обмежує навіть дрібномасштабне виробництво матеріалу. Для усунення цього недоліку застосовують комбіновані методи. Зокрема, ефективний НВЧ-гідротермальний спосіб отримання супер-

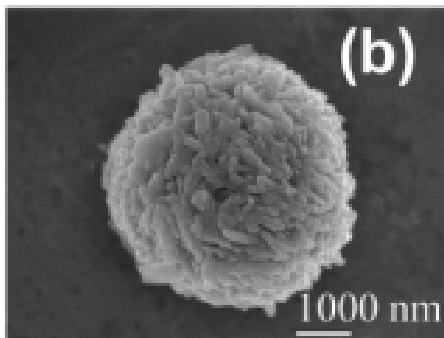


Рис. 6. Зображення порожнистих сфер сформованих з наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [50].

парамагнітних частинок магеміту з малим розподілом за розмірами представлений у роботі [56].

Можливості мікрохвильового нагріву, що супроводжує гідротермальний синтез неорганічних і органічних матеріалів в даний час є предметом зростаючого інтересу [57]. Мікрохвильовий нагрів може бути використаний в процесі гідротермального синтезу, і це призводить до збільшення швидкості кристалізації матеріалу [58]. Основною перевагою мікрохвильового нагріву є ріст швидкості реакції у зв'язку з локалізованим нагрівом розчину. Авторами [56] для синтезу оксиду заліза було взято 0,05 М розчини  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у співвідношенні 1:0,2 які були введені у автоклав з 20-ти % розчином  $\text{NaOH}$ . рН отриманого розчину збільшували до 12 з наступним нагрівом при температурі 150°C з одночасним НВЧ – опроміненням. Синтезований матеріал був нанодисперсним магемітом, розмір кристалітів близько 11 нм. Отримані результати підтверджені ТЕМ – зразки складаються з агломерованих сферичних частинок розміром 9-13 нм. Дослідження залежності намагніченості від температури та величини прикладеного поля показали, що наночастинки перебувають у суперпарамагнітному стані при кімнатній температурі.

Нанорозмірні ланцюжкові структури магнетиту, магеміту та гематиту, розміром 50-60 нм, були отримані в процесі зміни умов гідротермального синтезу із тетрагідрат хлориду заліза у роботі [59]. Для синтезу магнетиту  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  розчиняли в етиленгліколі з наступним додаванням ацетату натрію та поліетиленгліколю як окислювача і диспергатора. Після витримки в автоклаві при температурі 190° С протягом 5 годин отримувалася нанодисперсний магнетит. Для отримання нанодисперсного магеміту (рис. 7) синтезований матеріал відпалювався при температурі 250°C протягом 8 годин в присутності  $\text{O}_2$ .

У роботі [60] наночастинки гематиту синтезовано методом гідротермального синтезу з використанням  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в якості вихідних прекурсорів та подальшого відпалу при температурі 600°C протягом 2 годин. Синтезовані наностержні  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  з середнім діаметром від 10 до 35 нм при середній довжині 35-

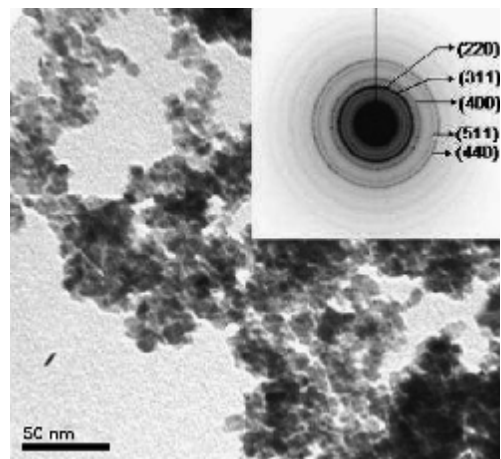


Рис. 7. Зображення агломератів наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , отриманих гідротермальним методом [59].

110 нм. Аналіз оптичних спектрів поглинання у видимому діапазоні підтвердив очікування нових енергетичних рівнів, пов'язаних з поверхневими станами іонів заліза. Фіксувалися смуги поглинання пов'язані із переходом електрона від кисню до заліза в ядрі частинки.

#### IV. Синтез у мікроемульсіях

Мікроемульсії складаються з термодинамічно стабілізованої нерозчинної дисперсної фази, ізотропно диспергованою у неперервному дисперсному середовищі. ПАР додаються для зниження поверхневого натягу дисперсної фази, що запобігає зростанню і агломерації частинок, які утворюються. Мікроемульсії можуть бути двох типів: прямі і зворотні, в залежності від концентрації компонентів дисперсної фази і дисперсного середовища. Розміри зворотніх міцел, які працюють як мікрореактори для синтезу наночастинок, термодинамічно визначаються молярним співвідношенням вода-ПАР [61]. Змінюючи концентрацію дисперсної фази і ПАР, можна змінювати розміри крапель (нанореакторів) в діапазоні 1-100 нм. За рахунок строгого контролювання металовмісних сполук у кожній міцелі, можна контролювати не тільки склад та середні розміри наночастинок, але й структури та форму матеріалу, синтезуючи монодисперсні зразки з малою дисперсністю сферичної, циліндричної чи пластинчастої форми [62].

Зокрема, у роботі [63] при кімнатній температурі в розчині нітрату заліза в присутності етиленоксиду були синтезовані наностержні FeOОН діаметром  $8,2 \pm 1,5$  нм і довжиною  $106 \pm 16$  нм. Встановлено, що ПАР впливає на процес формування та росту наностержнів.

Монодисперсні наночастинок магеміту були отримані [64] за умови формування емульсії в олеїновій кислоті. Отриманий матеріал характеризувався вузьким розподілом за розмірами в межах  $3,5 \pm 0,6$  нм і високим значенням намагніченості насичення. У роботі [65] описано метод синтезу магеміту в мікроемульсіях. В якості вихідних прекурсорів вико ристовували водні емульсії нітрату заліза та гептану, а міцелоутворюючим агентом використовували цетилтриметиламодій-бромід, як осаджуючий агент – розчин аміаку з досягненням рН=9. В результаті темплатного синтезу з використанням мікроемульсій формувались мезопористі еліпсоїдальні магнітні наночастинок магеміту з діаметром 50 нм, питомою площею поверхні  $40 \text{ м}^2/\text{г}$  та середнім розміром пор 6 нм. Встановлено, що використання ПАР істотно впливає на поверхневі властивості зразків; взаємодія міцелоутворюючої ПАР із неорганічним прекурсором визначає характер формування мезопористої структури матеріалу. У роботі [66] повідомляється про синтез нанорозмірних кристалічних часток магеміта чітко визначеного розміру методом мікроемульсії при високій температурі з використанням ацетилацетонату заліза (III). Розподіл часток за розмірами складав 2-10 нм. Автори [67] повідомили

про отримання розмірноконтрольованих ультрамалих часток магнетиту (12-16 нм) вико ристанням  $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3$  та олеїнової кислоти. Повільний ріст зерен дозволив контролювати розміри наночастинок.

#### V. Золь-гель синтез

Золь-гель метод належить до хімічних методів отримання високодисперсних колоїдних неорганічних і органічних гібридних сполук. Отримання оксидів заліза золь-гель методом є універсальною технологією, яка дозволяє формувати різноманітні структури при кімнатних температурах, контролювати процес синтезу, забезпечувати однорідність багатокомпонентних систем, за рахунок змішування в рідкому середовищі. Структура і фазовий склад нанорозмірних оксидів заліза одержаних золь-гель синтезом визначається типом прекурсорів, спів відношенням між ними, початковими умовами синтезу та значенням рН.

Синтез наночастинок оксидів заліза золь-гель методом передбачає ряд стадій: хімічну реакцію гідролітичної поліконденсації іонів з розчинів солей заліза; утворення багатоядерних гідрокомплексів, агрегатація яких приводить до формування зародків нової фази; процес формування високодисперсного колоїдного розчину – золя, та перетворення його в гель шляхом формування тривимірної сітки гідрокомплексів оксидів заліза. Таким методом були отримані наночастинок оксиду заліза із гелю гідроксиду заліза, утвореного змішуванням розчинів хлориду заліза  $\text{FeCl}_3$  та NaOH, і наступним старіння гелю при  $100^\circ\text{C}$  протягом 8 днів [68], [69].

Теоретичні розрахунки впливу розмірних ефектів на магнітні властивості наночастинок магеміту, виконані авторами [70] з застосуванням класичної моделі Дірака-Гейзенберга та врахуванням обмінних і дипольних взаємодій, передбачають різницю ходу температурних залежностей намагніченості насичення для приповерхневої та внутрішньої зон наночастинок. У роботі [71] магнітні властивості наночастинок магеміту досліджено методом Монте-Карло на основі тримірної класичної моделі Гейзенберга; проведено моделювання кристалічної структури шпінелі сферичних частинок із врахуванням надобмінної взаємодії між іонами заліза у тетра- та окта- позиціях і впливу поверхневої анізотропії на зміну температури Кюрі наночастинок у порівнянні з об'ємними матеріалами. Зменшення температури Кюрі та намагніченості при низьких температурах (близько 0 К) для наночастинок виникає у зв'язку з порушенням симетрії та наявності приповерхневого шару, для якого існує кутовий розподіл поверхневої анізотропії.

#### Висновки

Проведено літературний огляд основних хімічних методів отримання нанодисперсних оксидів заліза. Встановлено основні закономірності впливу методу синтезу на підбір фізико-хімічних

властивостей матеріалів. Ефективним способом отримання нанодисперсних оксидних фаз заліза є золь-гель метод, який дозволяє контролювати і цілеспрямовано змінювати фазовий склад та морфологію матеріалу, формувати різноманітні структури при кімнатних температурах, контролювати процес синтезу, забезпечувати однорідність багатокомпонентних систем за рахунок змішування в рідкому середовищі. Структура і фазовий склад синтезованих матеріалів при цьому визначається типом прекурсорів, співвідношенням між ними, початковими умовами синтезу та значенням рН реакційного середовища

**Груб'як А.Б.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
**Коцюбинський В.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
**Мокляк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

- [1] Z.Z. Bandic, R.H. Victora. Institute of Electrical and Electronics Engineers. 96(11), 1749 (2008)
- [2] Z. Li, M. Kawashita, N. Araki, M. Mitsumori, M. Hiraoka, M. Doi. J. Biomater Appl March. 25, 643 (2011).
- [3] M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris. Inter. Maters. Rev. 49(3), 125 (2004).
- [4] D. Thapa, V.R. Palkar, M.B. Kurup, S.K. Malik. Mater. Lett. 58(22-23), 2692 (2004).
- [5] R. Massart. IEEE Trans. Magn. 17, 1247 (1981).
- [6] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J.N Pons. Prog. Colloid Polym. Sci. 100, 212 (1996).
- [7] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J.N Pons. J. Mol. Liq. 83, 233 (1999).
- [8] N. Fauconnier, J.N Pons A., J. Roger, J. Bee. Colloid Interf. Sci. 194(2), 427 (1997).
- [9] B. Denizot, G. Tanguy, F.J. Hindre, E. Rump, J. Jacques Le Jeune, P. Jallet. Colloid Interf. Sci. 209(1), 66 (1999).
- [10] L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. Jacques Le Jeune, P. Jallet. J. Colloid Interf. Sci. 212(2), 474 (1999).
- [11] E. Tronc, P. Belleville, J.-P. Jolivet, J. Livage. Langmuir. 8, 313 (1992).
- [12] L. Vayssières, C. Chanéac, E. Tronc, J.-P. Jolivet. J. Colloid Interf. Sci. 205(2), 205 (1998).
- [13] P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreño, C.J. Serna. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles. («Handbook of Magnetic Materials», Amsterdam, 2006).
- [14] Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve. Chem. Mater. 8(9), 2209 (1996).
- [15] J. Lee, T. Isobe, M. Lee Senna. Colloids Surf. A. 109, 121 (1996).
- [16] A. Bee, R. Massart, S. Neveu. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 149, 6 (1995).
- [17] Z. Cheng, A.L. Kuan Tan, Y. Tao, D. Shan, K.E.Ting, X.J.Yin. International Journal of Photoenergy. 2012, 1 (2012).
- [18] Z. Cheng, A.L. Kuan Tan, Y. Tao, D. Shan, K.E.Ting, X.J.Yin. International Journal of Photoenergy. 2012, 1 (2012).
- [19] H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T.G. St. Pierre, J. Dobson. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 225(1-2), 41 (2001).
- [20] J. Park, K. An, Y. Hwang. Nat. Mater. 3, 891 (2004).
- [21] F.X. Redl, C.T. Black, G.C. Papaefthymiou. J. Am. Chem. Soc. 126(44), 14583 (2004).
- [22] J. Rockenberger, E.C. Scher, A.P. Alivisatos. J. Am. Chem. Soc. 121, 11595 (1999).
- [23] D. Farrell, S.A. Majetich, J.P. Wilcoxon. J. Phys. Chem. B. 107(40), 11022 (2003).
- [24] N.R. Jana, Y. Chen, X. Peng. Chem. Mater. 16(20), 3931 (2004).
- [25] A.C.S. Samia, K. Hyzer, Q.J. Jin, J. S. Jiang, S.D. Bader, X.-M. Lin. J. Am. Chem. Soc. 127(12), 4126 (2005).
- [26] J. Park, E. Lee, N.M. Hwang, M. Kang, S.C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon. Angew.Chem. Int. Ed. 44(19), 2872 (2005).
- [27] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park. J. Am. Chem. Soc. 123(51), 12798 (2001).
- [28] Z. Li, Q. Sun, M. Gao. Angew. Chem. Int. Ed. 44(1), 123 (2005).
- [29] K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova. Biomaterials. 30(15), 2855 (2009).
- [30] O. Acarbas, M. Ozenbas. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 8(2), 655 (2008).
- [31] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li. Nature. 437, 121 (2005).
- [32] H. Deng, X. Li, Q. Peng. Angewandte Chemie. 117(18), 2842 (2005).
- [33] A. Saric, K. Nomura, S. Popovic. Mater. Chem. Phys. 52(3), 214 (1998).
- [34] K.K. Sahu, C. Rath, N.C. Mishra. J. Colloid Interf. Sci. 185(2), 402 (1997).
- [35] Y. Li, H. Liao, Y. Qian. Mat. Res. Bull. 33, 841 (1998).
- [36] M.M. Lin, H. Kim, M. Mohammad. Nano Reviews. 1, 1 (2010).



- [37] M. Naoya, T. Iwasaki, S. Watano, T. Yanagidab, T. Kawaib. *Current App. Phy.* 10, 801 (2010).
- [38] O. Horner, S. Neveu, S. de Montredon, J.-M. Siaugue, V. Cabuil. *Journal of Nanoparticle Research.* 11(5), 1247 (2009).
- [39] G. Song, S. Xiangyang, S. Kai, C. Li, C. Uher, J.R. Baker, M.M. Banaszak Holl, B.G. Orr. *J. Phys. Chem. C.* 113, 13593 (2009).
- [40] Y.L. Chueh, M.W. Lai, J.Q. Liang, L.-J. Chou, Z.L. Wang. *Adv. Funct. Mater.* 16(17), 2243 (2006).
- [41] H. Wang, X. Zhang, B. Liu, H. Zhao, Y. Li, Y. Huang. *Chemistry Letters.* 34(2), 184 (2005).
- [42] J. Lu, X. Jiao, D. Chen, W. Li. *J. Phys. Chem. C.* 113, 4012 (2009).
- [43] Lu H.B. Hematite nanochain networks: Simple synthesis, magnetic properties, and surface wettability / H.B. Lu, L. Liao, J.C. Li, M. Shuai, Y.L. Liu. *Applied Physics Letters.* 92(9), 093102 (2008).
- [44] T.P. Almeida, M. Fay, Y. Zhu, D. Paul. *J. Phys. Chem. C.* 113, 18689 (2009).
- [45] X. Hu, J.C. Yu, J. Gong, Q. Li, G. Li. *Adv. Mater.* 19, 2324 (2007).
- [46] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J.M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvre, G. Rogez. *Chem. Mater.* 18, 4399 (2006).
- [47] H. Zhu, D. Yang, L. Zhu, H. Yang, D. Jin, K. Yao. *J. Mater. Sci.* 42, 9207 (2007).
- [48] X.-L. Fang, Y. Li, C. Cheng, Q. Kuang, X.-Z. Gao, Z.-X. Xie, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng. *Langmuir.* 26(4), 2745 (2010).
- [49] Y. Dong, H. Yang, R. Rao, A. Zhang. *J. Nanoscience and Technology.* 9(8), 4774 (2009).
- [50] S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, M.-Y. Ma. *J. Phys. Chem. C.* 112, 1851 (2008).
- [51] W. Wu, X.H. Xiao, S.F. Zhang, T.C. Peng, J. Zhou, F. Ren, C.Z. Jiang. *Nanoscale Res Lett.* 5(9), 1474 (2010).
- [52] I. Mitrov, Z. Cherkezova-Zheleva, V. Mitrov. *Phys. Status Solidi. A.* 161(2), 475 (1997).
- [53] B. Liv, Y. Xu, Q. Gao, D. Wu, Y. Sun. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 10, 1 (2010).
- [54] Burukhin A., Churagulov B., Oleynikov N., Knot'ko V. 1, 1 (2001).
- [55] Lj. Vulićević, N. Ivanović, A. Maričić, M. Srećković, S. Vardić, M. Plazinić, Ž. Tomić. *Science of Sintering.* 39(1), 85 (2007).
- [56] V. Sreeja, P.A. Joy. *Materials Research Bulletin.* 42, 1570 (2007).
- [57] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan. *Chem. Mater.* 11(4), 882 (1999).
- [58] S. Komarneni, H. Katsuki. *Pure Appl. Chem.* 74(9), 1537 (2002).
- [59] M.S. Islamac, J. Kurawakia, Y. Kusumotoa, M. Abdulla-Al-Mamun, M.Z. Bin Mukhlis. *J. Sci. Res.* 4(1), 99 (2012).
- [60] M. Dawy, S.K. El-Mahy, E.A. El Aziz. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences.* 6(4), 55 (2012).
- [61] D. Makovec, A. Kosak. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 289, 32 (2005).
- [62] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 10(3-4), 102 (2005).
- [63] F. Geng, Z. Zhao, H. Cong, J. Geng, H.-M. Cheng. *Materials Research Bulletin.* 41(12), 2238 (2006).
- [64] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M.A. Lo'pez-Quintela. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 288(1-3), 44 (2006).
- [65] A.E. Петрова, Е.А. Чеканова. *Альтернативная энергетика и экология.* 1(45), 70 (2007).
- [66] Y. Lee, J. Lee, C.J. Bae, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-H. Park, T. Hyeon. *Adv. Funct. Mater.* 15(3), 503 (2005).
- [67] S. Sun, H. Zeng. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 8204 (2002).
- [68] T. Sugimoto, K. Sakata. *J. Colloid Interf. Sci.* 152, 587 (1992).
- [69] T. Sugimoto, K.J. Sakata, A. Muramatsu. *Colloid Interf. Sci.* 159(2), 372 (1993).
- [70] H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogu'es, E. Tronc. *J. Magn. Mat.* 221, 1 (2000).
- [71] J. Restrepo, Y. Labaye, J. M. Greneche. *Revista de la Sociedad Colombiana de Física.* 38(4), 1559 (2006).

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

## Methods of Synthesis of Nanodispersed Iron Oxides

<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, myvmcv@mail.ru

The paper deals with the classification and analysis of main chemical methods of nanostructure iron oxide synthesis. Literature data are systematized to select a universal method for revealing the relationship between the conditions of synthesis and structural, morphological and magnetic properties of nanomaterials.

**Keywords:** nanodispersed iron oxides, particuls, metod of synthesis, mahemit, crystal structure.