

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

РЕФЕРАТ

к кандидатскому экзамену по иностранному языку

Литературный обзор по исследованию влияния фазового состава порошков оксида железа на магнитные свойства и поглощающие характеристики

Выполнил:

аспирант 1 года очной формы обучения
Циммерман Александр Игоревич
13.06.01 Электро- и теплотехника

Научный руководитель:

Сивков Александр Анатольевич
д.т.н., профессор ОЭЭ ИШЭ

Проверила:

Егорова Юлия Ивановна
к.т.н., доцент ОИЯ ШБИП

Томск – 2021 г.

Оглавление

Словарь.....	3
Аннотация.....	4
Введение.....	6
1 Структура и физические свойства оксидов железа.....	7
2 Методы синтеза оксидов железа.....	13
Заключение.....	22
Список литературы.....	23

Словарь

<i>оксид железа</i> – iron oxide	<i>покрытие</i> – coating
<i>оксид металла</i> – metal oxide	<i>термическая обработка</i> – heat treatment
<i>магнетит</i> – magnetite	<i>пленка</i> – film
<i>гематит</i> – hematite	<i>раствор</i> – solution
<i>матрица</i> – matrix	<i>смесь</i> – mixture
<i>синтез</i> – synthesis	<i>свободная энергия Гиббса</i> – Gibbs free energy
<i>золь-гель метод</i> – sol-gel method	<i>химический потенциал</i> – chemical potential
<i>твердотельные реакции</i> – solid-state reactions	<i>поверхностная энергия</i> – surface energy
<i>высокоэнергетический механосинтез</i> – mechanochemical synthesis	<i>поверхностное напряжение</i> – surface voltage
<i>химического соосаждение</i> – chemical coprecipitation	<i>деформация</i> – deformation
<i>микроволновое спекание</i> – microwave sintering	<i>ядро</i> – core
<i>автоматическое сгорание</i> – automatic combustion	<i>объемное расширение</i> – volumetric expansion
<i>керамический метод</i> – ceramic method	<i>размол</i> – grinding
<i>двухэтапный синтез</i> – two-step synthesis	<i>феррит</i> – ferrite
<i>нанопорошок</i> – nanopowder	<i>плазмодинамический синтез</i> – plasmodynamic synthesis
<i>прекурсор</i> – precursor	<i>вюстит</i> – wustite
<i>нанокристаллический</i> – nanocrystalline	<i>химические методы</i> – chemical methods
<i>шаровая мельница</i> – ball mill	<i>растворитель</i> – solvent
<i>водород</i> – hydrogen	<i>примеси</i> – impurities
<i>давление</i> – pressure	<i>дистиллированная вода</i> – distilled water
<i>температура</i> – temperature	<i>водный раствор</i> – water solution
<i>объем</i> – volume	<i>многостадийность</i> – multistage
<i>печь сопротивления</i> – resistance furnace	<i>железный анод</i> – iron anode
<i>вакуум</i> – vacuum	<i>электролиз</i> – electrolysis
<i>магнитный момент</i> – magnetic moment	<i>кислород</i> – oxygen

Аннотация

Приведены результаты литературного обзора по синтезу различных фаз оксидов железа.

В большинстве работ описываются методы синтеза фаз оксида железа, включая магнетит (Fe_3O_4) и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Согласно проведенному обзору, получение эпсилон фазы ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) может быть реализовано посредством небольшого количества методов. Эти методы имеют как свои преимущества, так и недостатки.

Поиск оптимального метода, позволяющего получать нанодисперсные порошки магнетита и эпсилон фазы оксида железа, не требующего использования дорогих прекурсоров, конечной очистки продукта и больших временных затрат на производство продукта, является актуальной задачей.

Abstract

The results of a review on the synthesis of various phases of iron oxides are presented.

Most of the works describe methods for the synthesis of phases of iron oxide including magnetite (Fe_3O_4) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). According to the above review, the preparation of epsilon phase ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) can be performed by a small number of methods. These methods have both advantages and disadvantages.

The search for an optimal method which makes it possible to obtain nanodispersed powders of magnetite and epsilon iron oxide phase and does not require the use of expensive precursors, final purification of the product and large time costs for the product's production is an urgent task.

Введение

Материалы, эффективно поглощающие электромагнитное излучение, играют важную роль, как в военных, так и в гражданских применениях. Причем, ускоренная разработка и внедрение систем беспроводной связи и высокочастотных устройств гигагерцового диапазона уже сейчас требует решения проблем электромагнитной (ЭМ) совместимости различных элементов и узлов аппаратуры. Задачи защиты от электромагнитного излучения (ЭМИ) могут быть решены с помощью магнитных материалов, которые либо отражают, либо ослабляют ЭМИ. Среди них стоит выделить магнитомягкие фазы оксида железа (Fe_3O_4 и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые, благодаря своим уникальным магнитным характеристикам, обеспечивают эффективное поглощение ЭМИ в различных диапазонах частот.

Несмотря на то, что на сегодняшний день существует множество способов получения фазы магнетита, включающих в себя твердотельные реакции, высокоэнергетический механосинтез, парофазовое осаждение, химические реакции и др., лишь несколько методов, позволяют также получать и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазу. Это связано с тем, что $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фаза может существовать только в нанодисперсном состоянии, когда размеры ее частиц не превышают 200 нм. Кроме того, она термодинамически нестабильна, и высокая поверхностная энергия ее частиц приводит к частой их агломерации и переходу в более стабильную $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Те методы, которые позволяют получать обе из указанных выше фаз, имеют ряд хорошо известных недостатков, заключающихся в продолжительности процесса (многоэтапные сложные реакции), который может занимать до суток и более, необходимости использования большого количества дорогих прекурсоров, а также низком выходе конечного продукта. Все это, указывает на то, что поиск оптимального метода, позволяющего получать ультра и нанодисперсные порошки магнетита и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазы оксида железа, все еще является актуальной задачей.

1 Структура и физические свойства оксидов железа

В последнее время большой научный интерес направлен на исследование магнитных материалов, в частности, оксидов железа различных модификаций и фазового состава. Хорошо известно, что существует семь негидратированных кристаллических фаз оксида железа, которые обычно разделяются по его валентности в их кристаллической структуре [1].

Оксид железа (II) FeO, минералогически известный как вюстит, имеет кубическую структуру и является парамагнитным материалом при комнатной температуре, однако данная фаза термодинамически нестабильна. Стехиометрического FeO не существует при комнатной температуре. Он метастабилен с тенденцией распада в двухфазную смесь α -Fe и магнетита Fe₃O₄. Однако хорошо известно, что кубический Fe_{1- δ} O можно синтезировать при атмосферном давлении при дефиците железа в диапазоне приблизительно $0,05 < \delta < 0,15$. Антиферромагнитный порядок обнаруживается ниже температуры Ньеля $T_N \approx 200$ К. Наблюдается антиферромагнетизм FeO с температурами упорядочения между 183 и 198 К [2].

FeO имеет множество применений в зеленых теплопоглощающих стеклах, эмалях, пигментах, косметике и некоторых чернилах и т. д. Наноразмерные частицы FeO имеют большой потенциал для катализа и газосенсорных применений [3].

Оксид железа (III) представляет собой полиморфное соединение, то есть он может существовать в двух или более твердых фазах, которые являются изохимическими, но имеют различную кристаллическую структуру и, следовательно, разные физические свойства. В условиях окружающей среды были обнаружены и охарактеризованы пять различных кристаллических полиморфа оксида железа (III) 1, 2, 3, 4, 5: (I) α -Fe₂O₃, минералогически известный как гематит, который имеет ромбоэдрически центрированную гексагональную кристаллическую структуру (Rc3 пространственная группа $a = 5.034$ Å и $c = 13.752$ Å); (II) β -Fe₂O₃, которая

имеет кубическую объемно-центрированную кристаллическую структуру типа биксбиита ($Ia\bar{3}$ пространственная группа $c = 9,393 \text{ \AA}$); (III) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, минералогически известный как маггемит, который имеет кубическую кристаллическую структуру типа обратной шпинели ($Fd\bar{3}m$ пространственная группа $c = 8,351 \text{ \AA}$ и вакансии, разупорядоченные по октаэдрическим катионам в кристаллической решетке); (IV) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который имеет ромбическую кристаллическую структуру ($Pna2_1$ пространственная группа $a = 5,072 \text{ \AA}$, $b = 8,736 \text{ \AA}$ и $c = 9,418 \text{ \AA}$) и (V) $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая имеет моноклинную кристаллическую структуру, принадлежащую пространственной группе $I2/a$ ($a = 9,683 \text{ \AA}$, $b = 10,00 \text{ \AA}$, $c = 8,949 \text{ \AA}$, $\beta = 101,10^\circ$ и $V = 850,4 \text{ \AA}^3$).

Оксид железа (IV), минералогически известный как магнетит, который имеет кристаллическую структуру обратной шпинели, кроме того, элементарные ячейки магнетита имеют гранецентрированную кубическую структуру с параметром кристаллической решетки $a = 8,396 \text{ \AA}$ [4]. Температура Кюри для магнетита составляет 850 К. Ниже температуры Кюри магнитные моменты на тетраэдрических участках, занятых атомами трехвалентного железа, ферромагнитно выровнены, в то время как магнитные моменты на октаэдрических участках, занятых атомами двухвалентного железа и трехвалентного железа, являются антиферромагнитными и компенсируют друг друга; такое комбинированное поведение называется ферримагнитным. Поэтому при комнатной температуре магнетит является ферримагнитом. При повышении температуры до температуры Кюри тепловые флуктуации разрушают ферромагнитное выравнивание магнитных моментов на тетраэдрических участках; следовательно, ферримагнитная сила уменьшается. Когда достигается температура Кюри, чистая намагниченность становится равной нулю и наблюдается суперпарамагнитное поведение [4]. Частицы фазы магнетита обладают максимальным значением намагниченности насыщения среди ферритов при комнатной температуре ($92 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$) [5]. Магнетит,

является наиболее изученным и известным магнитооксидным материалом, и благодаря его возможным применениям, интерес к нему постоянно повышается [6].

Среди мягких ферритов оксид железа (IV) Fe_3O_4 наиболее подходит для медицинских применений из-за того, что он является нетоксичным (при низких дозах), биосовместимым и биоразлагаемым. При комнатной температуре он является сильным ферромагнетиком, однако при размере частиц менее 15 нм проявляет суперпарамагнетизм – релаксационный феномен, при котором частица становится равномерно намагниченной по всему объему. При воздействии внешнего магнитного поля такие частицы выстраиваются в направлении силовых линий. Именно суперпарамагнетизм необходим при точечной доставке лекарственных препаратов, так как после прекращения воздействия магнитного поля намагниченность исчезает, предотвращая, таким образом, скапливание частиц (и возможную закупорку капиллярных сосудов).

Высокий магнитный отклик создает все условия для использования оксидов железа для лечения раковых тканей – процесса, который известен как «гипертермия». Этот процесс включает в себя локальный контролируемый нагрев определенных участков тела. Магнитные частицы оксида железа абсорбируют переменный ток и выделяют тепло, повышая температуру раковых клеток до 41-46 градусов Цельсия, что вызывает их разрушение. Процесс гипертермии наиболее эффективен при лечении раковых заболеваний, если совмещать локальный нагрев с одновременным освобождением лекарственных препаратов. Для этих целей наночастицы оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 «покрывают» специальной пористой поверхностью, которая за счет большей удельной поверхности способна доставить большой объем лекарственных препаратов [6, 7]. Чтобы лекарственные препараты по мере движения по организму человека не вступили в реакции с физическими растворами, получившуюся систему покрывают защитной оболочкой. Получается структура на подобии сэндвича

«магнитная частица (ядро) – пористая оболочка – лекарство – защитная оболочка». После доставки в нужное место, под действием внешнего переменного магнитного поля производят разогрев «ядра». Выделяющееся тепло разрушает внешнюю оболочку, и происходит высвобождение лекарственного препарата. Таким образом, оказывается двойное воздействие на раковые клетки. Стоит отметить, что для этих целей используются частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 с размерами от 20-30 нм до 100-150 нм.

Другим немаловажным преимуществом оксидов железа является то, что в суперпарамагнитном состоянии частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 показывают значительный контрастный эффект при магнитно-резонансной томографии, который может легко контролироваться градиентом магнитного поля, а также проявляют магнитный отклик при значительно более низких величинах магнитных полей (менее 1 Т). Таким образом, использование частиц в качестве «контраста» может позволить снизить габариты установки МРТ, ее мощность и, таким образом, снизить требования по электромагнитной совместимости к оборудованию, располагаемому в одной комнате с томографом, что значительно может сказаться на его стоимости.

Высокие магнитные свойства могут быть использованы в процессах магнитной сепарации в организме человека. Это подразумевает выделение каких-либо важных компонентов из организма человека, удаления вредных клеток крови, антител и различных биологических субстанций. Преимуществами использования магнитной сепарации в сравнении с более обычными процедурами, такими как хроматография, являются их: (1) высокая универсальность, (2) возможность работы без предварительной обработки активного материала, (3) быстрая, экономически эффективная и простая методика, (4) возможность повторного использования сорбентов после магнитной сепарации.

В работе [8] описывается возможность использования наноразмерных ферритов для миниатюризации антенн. В последнее время миниатюризации антенн уделяется большое внимание из-за спроса на многочисленные

системы мобильной связи. Магнитоэлектрические материалы, обладающие соответствующими магнитной и диэлектрической проницаемостями, являются перспективными кандидатами в качестве материалов для создания на их основе более компактных размеров низкочастотных антенн. Однако имеющиеся в настоящее время магнитоэлектрические материалы на основе полностью спеченной ферритовой керамики работают только на частоте ниже 100 МГц.

В то время как $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в изобилии присутствуют в природе и могут быть получены в различных морфологических формах с различными размерами различными оптимизированными способами синтеза, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ редко наблюдаются в природе, и их стабильность зависит от наноразмерного характера их частицы [9].

Из-за их различных физических свойств, которые возникают из-за различий в их кристаллических структурах, все полиморфы оксида железа (III) нашли применение в нанотехнологиях или показывают значительные перспективы в этих применениях. Тонкие нанокристаллические пленки гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является эффективным фотоэлектродным материалом благодаря значительному светопоглощению, высокой химической стабильности в водных средах и широкому распространению в природе, в последнее время, применение методов наноструктурирования позволило значительно улучшить характеристики гематитовых фотоанодов, а именно служат очень эффективными электродами при фото-ассистированном электролизе воды для производства водорода в солнечных элементах, а наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являются эффективными катализаторами различных процессов гетерогенного катализа [10, 11]. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может использоваться в качестве датчика хлороформа и был идентифицирован как подходящий кандидат для изготовления анодов в литий-ионных батареях [12].

Эпсилон фаза оксида железа (III), $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, демонстрирует самую высокую коэрцитивную силу среди всех известных оксидов металлов (20–22,5 кЭ) и поэтому может использоваться в качестве магнитного материала

для записи на носителях высокой плотности, а при изготовлении на его основе более сложных структур ($\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) были получены образцы с зарегистрированным значением H_c 31 кЭ, что является наибольшим значением среди магнитных материалов на основе простых оксидов металла и сопоставимо с магнитными соединениями редкоземельных элементов [13]. Кроме того, его магнитоэлектрические свойства определяют, что он может быть полезен при производстве элементов памяти с несколькими состояниями. Наконец, он проявляет ферромагнитный резонанс в миллиметровом диапазоне, что дает ему потенциальные возможности применения в устройствах для подавления электромагнитных помех и стабилизации электромагнитного пропускания [5].

В области передачи данных на высоких и низких частотах, СТЕЛС технология, защиты от электромагнитного излучения повсеместное применение находят уже отмеченный выше магнетит и «относительно новая» фаза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Относительно новой она считается ввиду того, что активные исследования по ее получению были инициированы лишь в начале 21 века после появления публикаций о том, что она обладает гигантской коэрцитивной силой при комнатной температуре ($\sigma \sim 1.6$ мА/м), а также способна поглощать электромагнитное излучение в миллиметровом диапазоне длин волн порядка 0,1 ТГц [14]. Основной трудностью на пути к повсеместному ее внедрению в технологический процесс является то, что она может существовать только в наноразмерном состоянии, может быть получена только в диапазоне 600-750°C из фазы маггемита и термодинамически нестабильна при нагреве (переходит в фазу гематита при нагреве выше 750 градусов Цельсия и размерах частиц свыше 200 нм) [15].

Таким образом, исходя из обзора потенциальных применений и особенностей указанных фаз, можно сделать вывод, что наибольший интерес среди перечисленных фаз оксида железа представляют маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и магнетит Fe_3O_4 из-за их перечисленных выше уникальных магнитных свойств.

2 Методы синтеза оксидов железа

Несмотря на имеющиеся в последние десятилетия наработки по поиску эффективных способов получения магнитных наночастиц магнетита и маггемита, лишь малая часть этих методов может быть применима для получения эpsilon фазы. Наибольшее распространение среди всех получил золь-гель метод (80 % всех опубликованных работ, связанных с получением $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [16], так как используемая оксид кремниевая матрица позволяет разделить частицы в объеме, препятствуя их агломерации, и данную матрицу можно подвергать планомерному нагреву. Существенным недостатком данного метода, который перекрывает всего его положительные стороны, является время процесса и низкий выход необходимой фазы. Так, синтез золь-гель методом может занимать время от нескольких суток (2-4) до нескольких недель (2-3). Причем получаемая фаза оксида железа заключена в матрицу, от которой очень сложно избавиться. Кроме всего вышеперечисленного для эффективного синтеза требуется использование дорогих прекурсоров [17].

Что касается получения магнетита, то, как уже было отмечено ранее, на сегодняшний день разработано множество различных методов (например, твердотельные реакции; высокоэнергетический механосинтез; золь-гель метод; химического соосаждение; микроволновое спекание; автоматическое сгорание, обычный керамический метод, двухэтапный синтез, и т. д.), которые позволяют получать данную фазу.

Тем не менее, каждый метод имеет свои ограничения: при использовании твердотельной реакции, различные оксиды металлов, смешивают и обжигают при высоких температурах, чтобы получить окончательный порошок, что показано в работе [18], так аморфный нанопорошок Fe_2O_3 одинакового размера (2–3 нм), представляющий собой хороший восстанавливаемый прекурсор для синтеза магнитных наночастиц $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 , был получен твердофазным окислительным разложением в воздухе. Нанокристаллический порошок MgO был получен методом

искровой эрозии. Оба нанопорошка были тщательно перемешаны в кварцевой шаровой мельнице, уплотнены под давлением при комнатной температуре и затем отожжены в атмосфере водорода. На основании измерений температурной зависимости магнитного момента были выбраны температуры 300 и 600 °С, подходящие для синтеза наночастиц Fe₃O₄ и α-Fe соответственно.

Синтез проводился в горизонтальной кварцевой трубчатой реторте (объем 1 л) в печи сопротивления. Объем реторты вакуумировали с использованием турбомолекулярного насоса при 10⁻² Па и 80 °С и заполняли водородом под давлением 10⁵ Па. Повышение температуры составляло 4 °С мин⁻¹ и время отжига при температуре реакции было 30 мин. Температурная зависимость магнитного момента измерялась в атмосфере водорода с использованием магнитометра с вибрирующим образцом во внешнем магнитном поле 5 мТл и в диапазоне температур 25–800 °С с разверткой 4 °С мин⁻¹.

В работе [17] подробно описываются сложности получения магнетита золь-гель методом: Тетраэтилортосиликат (TEOS, Sigma-Aldrich) использовался в качестве прекурсора кремнеземной матрицы; Нонагидрат нитрата железа (III) (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Sigma-Aldrich) в качестве прекурсора оксида железа; нитрат бария (Ba(NO₃)₂, Sigma-Aldrich) для стабилизации ε-Fe₂O₃ против превращения в α-Fe₂O₃; Цетилтриметиламмонийбромид (C₁₉H₄₂BrN, Sigma-Aldrich) в качестве укупорочного средства. Образцы изготавливали с мольным соотношением 1:1:0,002:7,5 TEOS: Fe(NO₃)₃·9H₂O: Ba-(NO₃)₂:H₂O. Полученный золь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре и затем наносили методом нанесения покрытия погружением на пластины Si (100). Полученные покрытия высушивали при 60 °С в течение 3-7 дней. Наконец, проводили термическую обработку при 960 °С в течение 30 минут, чтобы добиться гелеобразования пленок и получения частиц оксида железа. Методика для порошковых образцов немного отличается. Гидроэтанольный раствор наонагидрата нитрата железа

($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich > 98%), нитрат бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich > 98%) и цетилтриметиламмоний бромид ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, Sigma-Aldrich >> 99%) при молярном соотношении 8:0,5:7. Затем к первому добавляли раствор гидроксида тетраметиламмония. Наконец, тетраэтоксисилан (TEOS, SigmaAldrich 98%) добавляли по каплям к смеси при слабом перемешивании. Полученный осадок собирали центрифугированием и оставляли для сушки на несколько дней. После этого термическая обработка на воздухе при 960–990°C привела к получению спеченного мелкого коричневого порошка.

В работе [1] демонстрируется переход между фазами оксида железа (III) путем воздействия прикладываемого давления. Известно, что стабильность наноразмерных полиморфов Fe_2O_3 определяется двумя факторами: свободной энергией Гиббса различных фаз $i\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($i = \alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$) и энергетическим барьером, связанным с фазовым превращением. Эти два параметра, в свою очередь, зависят от многих факторов, таких как кинетика формирования различных фаз и (нано) структурные свойства частиц фаз, такие как их отношение поверхности к объему. Свободная энергия Гиббса включает химический потенциал и поверхностную энергию. Общепринято, что поверхностная энергия и поверхностное напряжение / деформация являются ключевыми свойствами наночастиц, которые определяют образование и стабильность кристаллических фаз. Поскольку оба параметра тесно связаны с размерами наночастиц, степень, в которой данное приложенное давление может изменять кристаллическую структуру частиц, зависит от их размера. Поэтому при высоких давлениях более мелкие наночастицы $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют тенденцию превращаться в $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в то время как более крупные наночастицы $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в основном превращаются в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а затем в перовскитную и постперовскитную фазы Fe_2O_3 (рисунок 1).

Предполагается, что обработка давлением также влияет на химический потенциал $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и что это изменение (вместе с изменениями поверхностной энергии частиц) приводит к тому, что свободная энергия Гиббса фазы $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ становится меньше, чем у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в широком

диапазоне давлений и температур. Следовательно, он остается стабильным, когда давление сбрасывается. Кроме того, влияние давления на наночастицы можно рассматривать как одну из причин, по которой больший объем ζ - Fe_2O_3 по сравнению с β - Fe_2O_3 и ζ - Fe_2O_3 сохраняется после сброса давления.

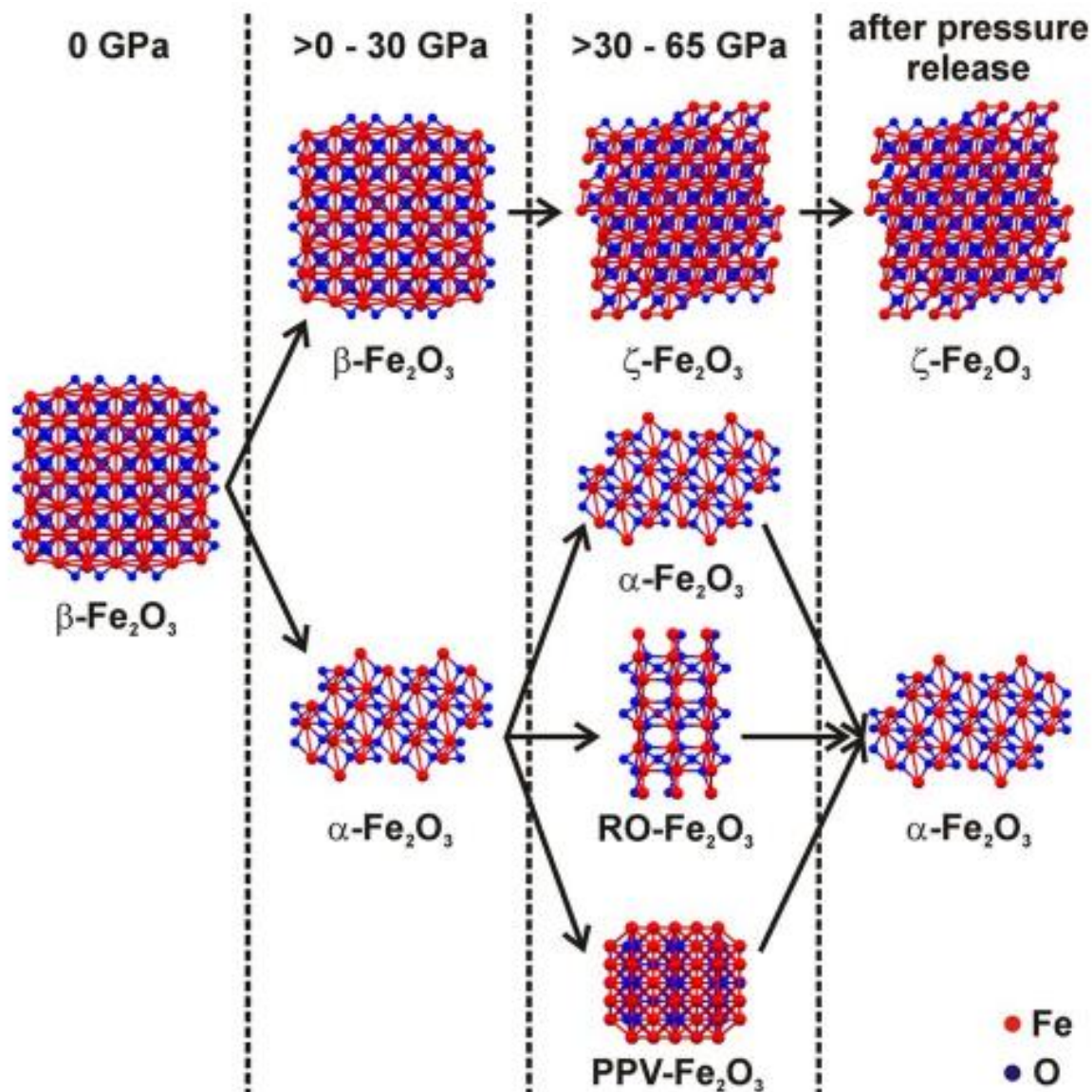


Рисунок 1 – механизм превращения β - Fe_2O_3 под давлением

Например, в случае наночастиц CeO_2 объемное расширение при приложении давления происходила из-за разницы в напряжении, вызванном давлением, между поверхностью и ядром наночастиц. Такой наноразмерный эффект может также вносить вклад в настоящую систему, поскольку β - Fe_2O_3 получают в виде наночастиц. Кроме того, оставшееся напряжение в наночастицах после сброса давления также может объяснить причину, по

которой $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ остается при атмосферном давлении. Недостатками данного метода являются необходимость использовать в качестве прекурсора $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также невозможность получения магнитных оксидов железа.

Механическое смешивание различных оксидов недостаточно тщательное и однородное, и, следовательно, это приводит к флуктуациям фазового состава на каждом этапе обработки, что также сохраняется после спекания. В работе [6] наночастицы феррита-магнетита (Fe_3O_4), покрытые олеиновой кислотой для возможных медицинских применений, удавалось синтезировать с использованием нового комбинированного способа, спекания и последующего мокрого механического измельчения, начиная со стехиометрической смеси легкодоступных прекурсоров Fe и Fe_2O_3 . На первом этапе магнетит был получен в кристаллизованном состоянии путем термической обработки смеси прекурсоров. На втором этапе полученный магнетитовый порошок подвергали мокрому размолу в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице с использованием олеиновой кислоты в качестве агента управления процессом. Загрязнение порошка железом происходит во время измельчения, что приводит к образованию фазы вюстит-FeO в сухих измельченных образцах. В случае образцов, подвергнутых мокрому измельчению, благодаря слою олеиновой кислоты образование фазы FeO предотвращается. Однако, недостатками данного метода являются продолжительность получения, которая составляет порядка 10 часов, а также необходимость в различных прекурсорах.

Для сравнения, химические способы могут смешивать компоненты на молекулярном уровне. Однако эти способы обычно включают периодические циклы, которые могут занимать несколько часов или даже дней, и уровни производства, как правило, небольшие. Кроме того, необходимо регулирование и удаление опасных растворителей. В результате, остаточные примеси могут стать потенциальной проблемой. Что еще более важно, обычно требуются поверхностно-активные вещества для подавления агломерации, и эти поверхностно-активные вещества должны быть удалены с

поверхности частиц для возможности последующего применения готовых продуктов. В качестве примера можно привести методику, описанную в работе [19]: сначала 1,99 г (0,01 моль) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5,41 г (0,02 моль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды, таким же образом получали водный раствор гидроксида аммония (25–28%, вес / вес) (1,5 моль / л). Затем к первым растворам добавляли определенное поверхностно-активное вещество (олеат натрия или PEG-6000) для получения раствора прекурсора II и раствора прекурсора I. Во-вторых, раствор прекурсора I добавляли по каплям в раствор прекурсора II при сильном перемешивании под защитой сухого азота при необходимой температуре. Сразу после смешивания растворов цвет раствора изменялся от светло-коричневого до черного, что указывало на образование наночастиц Fe_3O_4 , которым позволяли полностью кристаллизоваться в течение еще 60 минут при быстром перемешивании. Осадок наночастиц Fe_3O_4 промывали повторяющимися циклами центрифугирования и повторного диспергирования в дистиллированной воде. Промывку проводили пять раз в дистиллированной воде. В-третьих, осадок наночастиц Fe_3O_4 повторно диспергировали в том же растворе поверхностно-активного вещества в условиях ультразвукового перемешивания в течение 30 минут и сильного перемешивания в течение еще 40 минут. Продукты (наночастицы Fe_3O_4) также промывали повторяющимися циклами центрифугирования и повторного диспергирования в дистиллированной воде. И промывку проводили четыре раза в дистиллированной воде. Затем конечные продукты сушили в вакуумной печи при комнатной температуре в течение 24 часов, и наконец были получены наночастицы Fe_3O_4 . Недостатками данного метода также являются сложность, продолжительность получения, обусловленная многостадийностью и цикличностью процессов, а также необходимость в различных прекурсорах.

Далее был рассмотрен электрохимический метод получения, который подробно описан в работе [20]. Принципиальная схема ячейки показана на

рисунке 2, состоящей из (1) вращающегося анода Fe диаметром 3 см и высотой 20 см, (2) цилиндрического катода из нержавеющей стали (эффективно) емкость 800 мл) диаметром 14 см и глубиной 20 см, и (3) обычный двигатель мешалки с регулируемыми скоростями перемешивания от 50 до 2000 об / мин.

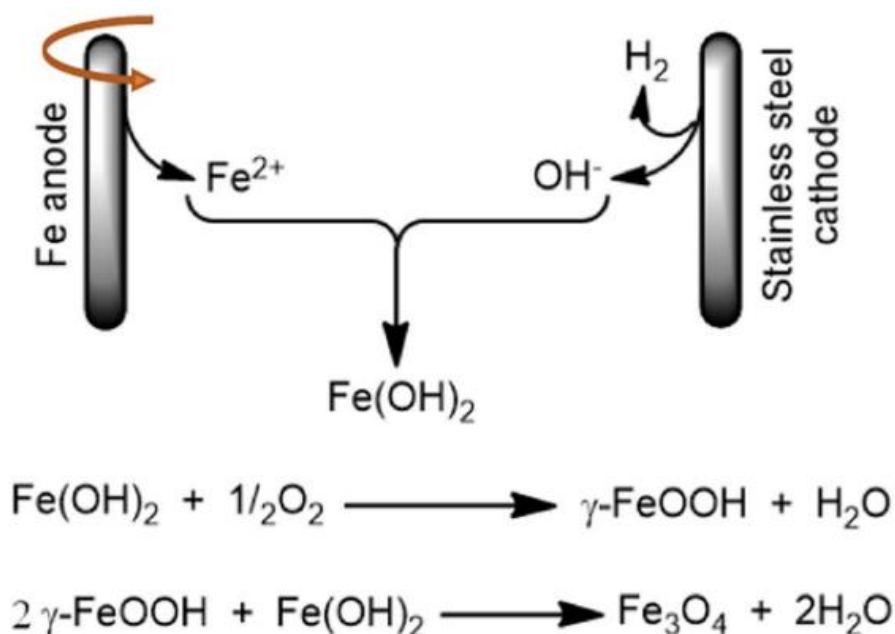


Рисунок 2 – Принципиальная схема электрохимического синтеза Fe_3O_4

Для получения наночастиц Fe_3O_4 железный анод сначала полировали механическим способом. Отполированный электрод переносили в смесь вода / этанол (50/50 об./об.) и затем помещали в ультразвуковую баню на 20 мин. После этого в ячейку добавляли 600 мл дистиллированной воды, доведенной до концентрированного раствора гидроксида натрия до pH 10, содержащего NaCl ($c = 0,007 \text{ M}$). Электролиз проводили при $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ в течение 40 мин при 300 об / мин. После 10 мин электролиза цвет раствора изменился с бесцветного на коричневый, а затем на черный. Синтезированные наночастицы Fe_3O_4 затем отделяли с помощью внешнего магнита, промывали водой, затем этанолом и сушили в вакууме при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов. Наночастицы были охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR), рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), динамического

рассеяния света (DLS) и магнитометра с вибрирующими образцами (VSM). Недостатками данного метода также являются продолжительность получения, обусловленная необходимостью сложного отделения полученного материала от электрода.

Также была рассмотрена работа [21], в которой описывается получение оксида железа с помощью гидролиза: наночастицы Fe_3O_4 были синтезированы гидролизом водного раствора, содержащего соли железа и основание, при комнатной температуре в окружающей атмосфере. В качестве солей железа использовали сульфат железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), сульфат железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), хлорид железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и хлорид железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а также 1,6-гександиамин ($\text{H}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_6 \text{NH}_2$) использовали в качестве основания. Все химические вещества были приобретены у Kanto Chemical Co. и использовались без дальнейшей очистки. Сначала два раствора, один из которых содержал $0,05$ моль дм^{-3} одной из солей железа, а другой содержал $0,25$ моль дм^{-3} 1,6-гександиамина (pH 12,1), были приготовлены отдельно. Вид соли железа и молярное соотношение ионов железа и железа варьировали, в то время как общая молярная концентрация железа поддерживалась постоянной на уровне $0,05$ моль дм^{-3} . В большинстве экспериментов раствор соли металла содержал (а) сульфат железа, (б) сульфат железа и железа, (с) хлорид железа или (d) хлорид железа и железа. Эти растворы в дальнейшем обозначаются как II_s, (II + III)_s, II_c и (II + III)_c. В некоторых случаях соотношение ионов двухвалентного железа и трехвалентного железа в растворе соли металла варьировали путем изменения молярного процента ионов двухвалентного железа по отношению к общему количеству хлорида железа ($0,05$ моль дм^{-3}) в диапазоне от 33 до 100%. Когда раствор соли железа смешивали с водным раствором 1,6-гександиамина, немедленно образовывался осадок. После интенсивного перемешивания в течение 24 часов осадок отфильтровывают с помощью пористой мембраны (мембранные фильтры Millipore Omnipore™). Значение pH фильтрата составляло 11,1–11,3. Осадок несколько раз промывали

ультрачистой водой для удаления избытка молекул амина. Образцы порошка, в итоге, были диспергированы в ультрачистой воде с помощью ультразвука.

Таким образом, резюмируя все выше отмеченное, можно сделать вывод о том, что поиск оптимального метода, позволяющего получать ультра и нанодисперсные порошки магнетита и эpsilon фазы оксида железа, не требующего использования дорогих прекурсоров, конечной очистки продукта и больших временных затрат на производство продукта, все еще является актуальной задачей.

В связи с этим в данной работе предложено использовать метод прямого плазмодинамического синтеза оксидов железа, основой которого является процесс плазмохимической реакции, протекающей в камере-реакторе при истечении железосодержащей плазменной струи в атмосферу кислорода. Стоит отметить, что технология плазмодинамического синтеза для получения многофазного продукта, состоящего из нескольких модификаций оксида железа, в том числе и редкую эpsilon фазу, уже разработана [22]. Было отмечено, что положительными чертами являются отсутствие дорогостоящих прекурсоров, время реакции и отсутствии необходимости в очистке конечного продукта от примесных фаз. Известно, что этот метод отличается малым временем протекания процесса синтеза (менее 1 мс), низким энергопотреблением, высокими энергетическими параметрами процесса синтеза (до 100 кДж), а также высокой скоростью охлаждения ($\sim 10^8$ K/c).

Заключение

По результатам анализа научных публикаций, направленных на получение нанодисперсных различных фаз оксидов железа, выявлено, что тематика является актуальной. Большинство методов не позволяют получать эpsilon фазу, а существующие методы для ее получения обладают рядом недостатков.

Поиск оптимального метода, позволяющего получать нанодисперсные порошки магнетита и эpsilon фазы оксида железа, не требующего использования дорогих прекурсоров, конечной очистки продукта и больших временных затрат на производство продукта, является актуальной задачей.

Conclusion

A literature review was conducted on the problem of obtaining nanodispersed various phases of iron oxides. As a result, it was revealed that the topic is relevant. Most of the methods do not allow us to obtain the epsilon phase, and the existing methods for obtaining this crystalline phase have several disadvantages.

The search for an optimal method which makes it possible to obtain nanodispersed powders of magnetite and epsilon iron oxide phase and does not require the use of expensive precursors, final purification of the product and large time costs for the product's production is an urgent task.

Список литературы

1. Tuček J. et al. Zeta-Fe₂O₃—A new stable polymorph in iron (III) oxide family //Scientific reports. – 2015. – Т. 5. – С. 15091.
2. Schrettle F. et al. Wüstite: electric, thermodynamic and optical properties of FeO //The European Physical Journal B. – 2012. – Т. 85. – №. 5. – С. 164.
3. Liu P., Cai W., Zeng H. Fabrication and size-dependent optical properties of FeO nanoparticles induced by laser ablation in a liquid medium //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Т. 112. – №. 9. – С. 3261-3266.
4. Blaney L. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications. – 2007.]
5. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. – John Wiley & Sons, 2003.
6. Marinca T. F. et al. Mechano-synthesis, structural, thermal and magnetic characteristics of oleic acid coated Fe₃O₄ nanoparticles //Materials Chemistry and Physics. – 2016. – Т. 171. – С. 336-345.
7. Sun J. et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles //Journal of biomedical materials research Part A. – 2007. – Vol. 80. – №. 2. – pp. 333-341.
8. Thakur A. et al. Low-loss spinel nanoferrite with matching permeability and permittivity in the ultrahigh frequency range //Journal of Applied Physics. – 2010. – Т. 108. – №. 1. – С. 014301.
9. Machala L., Tucek J., Zboril R. Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: a review //Chemistry of Materials. – 2011. – Т. 23. – №. 14. – С. 3255-3272.
10. Sivula K., Le Formal F., Grätzel M. Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes //ChemSusChem. – 2011. – Vol. 4. – №. 4. – pp. 432-449
11. Hermanek M. et al. Catalytic efficiency of iron (III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and

crystallinity of nanoparticles //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – №. 35. – pp. 10929-10936.

12. Laurent S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications //Chemical reviews. – 2008. – T. 108. – №. 6. – C. 2064-2110.

13. Namai A. et al. Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation //Nature communications. – 2012. – Vol. 3. – pp. 1035.

14. Tucek, J., Zboril, R., Namai, A. & Ohkoshi, S. ϵ - Fe_2O_3 : An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling. Chem. Mater. **22**, 6483–6505 (2010).

15. Danno T. et al. Crystal structure of β - Fe_2O_3 and topotactic phase transformation to α - Fe_2O_3 // Crystal Growth & Design. – 2013. – T. 13. – №. 2. – C. 770-774.

16. Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K. Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide // Advanced Materials. – 2004. – T. 16. – №. 1. – C. 48-51.

17. López-Sánchez J. et al. Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of ϵ - Fe_2O_3 micro-and nanoparticles //Chemistry of Materials. – 2016. – Vol. 28. – №. 2. – pp. 511-518.

18. Schneeweiss O. et al. Novel solid-state synthesis of α -Fe and Fe_3O_4 nanoparticles embedded in a MgO matrix //Nanotechnology. – 2006. – T. 17. – №. 2. – C. 607.

19. Sun J. et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles //Journal of biomedical materials research Part A. – 2007. – Vol. 80. – №. 2. – pp. 333-341.

20. Rahimdad N. et al. Electrochemical Device for the Synthesis of Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles //Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – T. 166. – №. 2. – C. E1-E6.

21. Iida H. et al. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis //Journal of colloid and interface science. – 2007. – Vol. 314. – №. 1. – pp. 274-280.

22. Sivkov A. et al. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of ε-Fe₂O₃ //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – T. 405. – C. 158-168.