



В. В. Паньков,
М. И. Ивановская, Д. А. Котиков

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$

Наноразмерные композиты на основе SiO_2 и Fe_2O_3 представляют интерес в качестве катализаторов, оптических и магнитных материалов, магниторезистивных сенсоров [1—5]. Как правило, диоксид кремния в качестве матрицы для стабилизации наноразмерных частиц металлов и оксидов различной химической природы синтезируется классическим золь-гель методом, основанным на гидролизе в контролируемых условиях кремнийорганических соединений. В нанокompозит, в зависимости от его назначения, оксид железа может быть введен разными методами [6—8]. В данной работе рассматриваются структурные особенности и магнитные свойства нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$, которые изготовлены сочетанием традиционного метода синтеза золя и разрабатываемого в НИИ ФХП БГУ золь-гель метода синтеза Fe_2O_3 , основанного на использовании неорганических прекурсоров [9]. Достоинство этого метода состоит в том, что он позволяет контролировать структуру образующегося оксида железа на стадии получения золя и ксерогеля, что важно для создания наноструктурированных сложнооксидных материалов с заданными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанокompозиты получали смешением золь диоксида кремния и гидроксидов железа [10]. Золь $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ синтезировали гидролизом тетраэтоксисилана. Для придания пористой структуры в золь вводили порошок аэросила [11]. С целью формирования оксидной фазы Fe_2O_3 с разной структурой соответствующие золи получали из продуктов гидролиза соли Fe(III) (для формирования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и смеси солей Fe(II)/Fe(III) (для формирования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [12]. Исследовали нанокompозиты, различающиеся содержанием Fe_2O_3 и температурой (100—1100 °С) термообработки, при этом основное внимание было уделено изучению структурных особенностей и магнитных свойств композитов с максимально возможным в объемных ксерогелях SiO_2 содержанием Fe_2O_3 .

Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК, ЭПР и ЯГР-спектроскопии. Температурную зависимость удельной намагниченности измеряли методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл в режиме нагревания — охлаждения в интервале 77—900 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия (ЭМ). Методом ЭМ в исходном образце $\text{SiO}_2\text{--}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3,5 масс. %) наблюдали сферические частицы двух типов: оксида железа размерами 2–3 нм и диоксида кремния — 20–40 нм. С увеличением температуры прогрева размер частиц Fe_2O_3 увеличивается незначительно и после прокаливании при 750 °С составляет 3,0–3,5 нм.

В случае образцов $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. %) частицы оксида железа хорошо отделяются от матрицы при препарировании образцов. В исходном образце $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ частицы оксида железа имеют размеры 2–3 нм, а частицы матрицы — 15–25 нм (рис. 1, а). С увеличением температуры прокаливании до 300–500 °С размер частиц в $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ изменяется незначительно. И только после прокаливании при 750 °С наблюдаются заметные в ЭМ изменения дисперсности: обнаруживаются частицы Fe_2O_3 двух размеров — 4,5–5,0 нм и 2–3 нм, размер частиц SiO_2 при этом составляет 25–40 нм (рис. 1, б).

Можно отметить не только высокую дисперсность, но и однородность в распределении частиц оксида железа по размерам. Раздельное существование в диспергированных образцах $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ частиц оксида железа и кремнезема может свидетельствовать об отсутствии между ними химического взаимодействия. Эти результаты подтверждаются рассмотренными ниже данными ИК-спектроскопии, указывающими на отсутствие химической связи Fe--O--Si в композите $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В образце $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленном при 1100 °С, частицы Fe_2O_3 методом ЭМ не обнаружены. Это можно объяснить изменением пористости матрицы SiO_2 и исчезновением открытых пор, в результате этого частицы Fe_2O_3 оказываются капсулированными в матрице SiO_2 и не могут быть извлечены при диспергировании образцов. Как известно, при повышении температуры прокаливании от 800 до 1100 °С происходит существенное изменение удельной поверх-

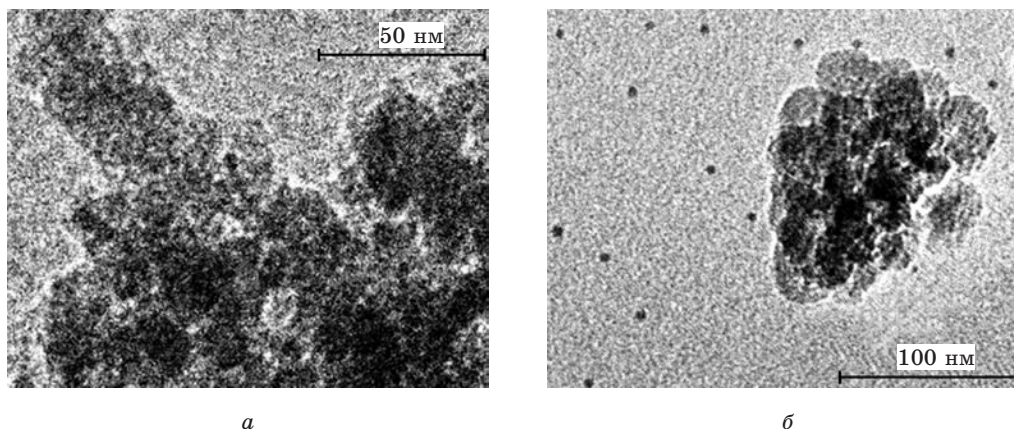


Рис. 1. ЭМ-снимки композита $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3) после термообработки при температурах:
а — 100 °С; б — 750 °С

ности ксерогелей SiO_2 и объема пор: удельная поверхность уменьшается приблизительно в 40 раз, а суммарный объем пор — почти в 60 раз. Ксерогель SiO_2 становится стекловидным с низкой удельной поверхностью и малым объемом пор ($S_{\text{уд}} = 6,2 \text{ м}^2/\text{г}$, $V \sim 0,013 \text{ см}^3/\text{г}$) [13]. Следует отметить и изменение при этом размеров и формы частиц SiO_2 . По-видимому, при высокой температуре имеет место формирование вторичной глобулярной структуры SiO_2 — частицы становятся меньших размеров ($d < 20 \text{ нм}$) и приобретают более объемную форму. В объеме таких глобул мелкие частицы Fe_2O_3 не различимы при использованной методике препарирования образцов для ЭМ.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Образцы SiO_2 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. %), прокаленные до $750 \text{ }^\circ\text{C}$, являются рентгеноаморфными. После прокаливания при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ наряду с широким гало аморфного диоксида кремния появляется единственный широкий сигнал малой интенсивности, который может соответствовать наиболее интенсивной (100 %) линии как кубической, так и тетрагональной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. После прокаливания при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ наряду с рефлексами малой интенсивности фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появляются (более узкие и интенсивные) рефлекссы, относящиеся к гексагональной структуре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с увеличенными относительно справочных данных параметрами элементарной ячейки (рис. 2). Увеличение параметров элементарной ячейки может быть обусловлено малыми размерами образующейся фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и несовершенством ее кристаллической структуры.

Полученные данные РФА указывают на высокую термическую стабильность фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нанокompозите SiO_2 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: частичный фазовый переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит при нагревании до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Индивидуальный $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированный аналогичным способом, претерпевает такой структурно-фазовый переход при $430 \text{ }^\circ\text{C}$ [14].

В случае нанокompозита SiO_2 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ содержания Fe_2O_3 (3,5 масс. %) недостаточно для его обнаружения методом РФА.

Спектроскопия ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектр ЯГР образцов Fe_2O_3 — SiO_2 (8 масс. % Fe_2O_3) ($t_{\text{прок}} 750$ и $900 \text{ }^\circ\text{C}$), записанный при комнатной температуре, представляет собой широкий плохо разрешенный дублет, что свидетельствует о высокодисперсном состоянии оксида железа в композите. Величина изомерного сдвига указывает на присутствие в образцах только состояния Fe(III) . Отсутствие тонкой структуры в спектре ЯГР может быть обусловлено суперпарамагнитным состоянием оксида железа в образце при комнатной температуре, определяемым его высокой дисперсностью и отсутствием взаимодействия между отдельными час-

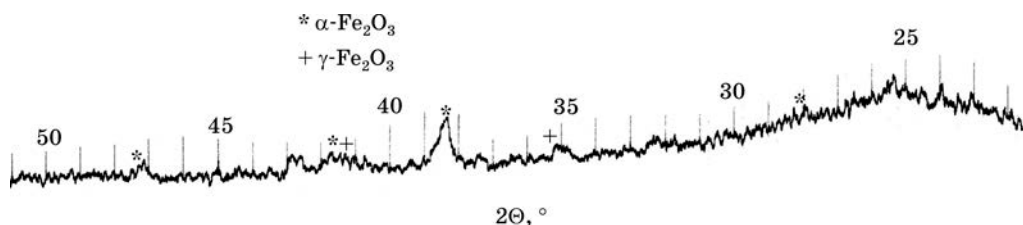


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы композита SiO_2 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$

тицами. Как известно, в случае кристаллического Fe_2O_3 температура перехода магнитный порядок \rightarrow магнитный беспорядок (T_c) составляет 855 К.

Методом ЭПР исследованы образцы $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с малым (0,08 масс. %) и большим (~8 масс. %) содержанием Fe_2O_3 . Такое сравнение выполнено для того, чтобы установить, обусловлены ли широкие сигналы ЭПР ферримагнитным резонансом магнитной фазы или суперпарамагнитным состоянием кластеров FeO_x .

Спектр ЭПР как исходных, так и прокаленных образцов $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой одинаковой формы изотропный симметричный синглет, различающийся интенсивностью (рис. 3). Параметры спектров указаны в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР композитов $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, различающихся содержанием Fe_2O_3 и температурой прокаливания

$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	g	$\Delta B, \text{ мТл}$	$I_{\text{отн.}}$
$\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,08 масс. % Fe_2O_3)			
50	2,1	80	0,5
750	2,1	85	1,5
1100	2,02	75	0,1
$\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3)			
50	2,1	90	3
750	2,1	105	65
1100	2,1	30	1

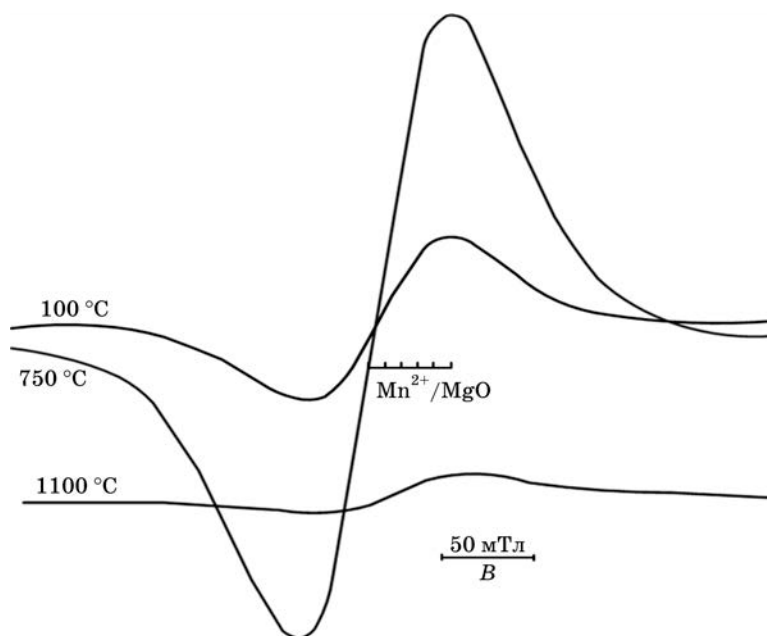


Рис. 3. Спектры ЭПР композита $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,08 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при разных температурах

Согласно литературным данным, сигналы с $g_{\text{cp}} = 2,0—3,0$ и $\Delta B = 30—200$ мТл принадлежат ассоциатам Fe(III), в которых ионы железа находятся в октаэдрической координации в слабых кристаллических полях кубической симметрии. Наблюдаемый широкий сигнал свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии Fe_2O_3 в системе $\text{SiO}_2—\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Существует критический размер магнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ниже которого они находятся в суперпарамагнитном состоянии, а выше — в магнитоупорядоченном (ферримагнитном). По данным работы [15], в случае $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ суперпарамагнетизм проявляется при $d \leq 7$ нм, а при $d \sim 8—9$ нм $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переходит в ферримагнитное состояние. По данным ЭМ, размер частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исследованных нами образцах не превышает 5 нм. В наночастицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ тепловые флуктуации изменяют направление спинов и приводят к усреднению магнитного поля на ядре до нуля. Суперпарамагнитные наночастицы (спин $S \geq 33/2$) по магнитным свойствам занимают промежуточное положение между обычными парамагнетиками и массивными ферримагнетиками.

Данные ЭПР подтверждают установленное методом ЭМ отсутствие взаимодействия между частицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, по-видимому, находясь в мезопорах матрицы, химически не взаимодействуют с поверхностью SiO_2 . Для получения нанокompозита $\text{SiO}_2—\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в качестве предшественника использовали золь, содержащий Fe_3O_4 . В таких системах $\text{SiO}_2—\text{Fe}_3\text{O}_4$ методом EXAFS показано отсутствие связей Si—O—Fe как в исходных, так и прокаленных образцах [16].

Уменьшение интенсивности сигнала ЭПР ионов Fe^{3+} в композитах после прокаливания при 1100 °C обусловлено частичным переходом фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Этим переходом можно объяснить и наблюдаемое при этом изменение величины g -фактора в образце с малым содержанием оксида железа. По-видимому, в образце $\text{SiO}_2—\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с меньшим содержанием Fe_2O_3 структурная перестройка методом ЭПР регистрируется лучше, чем в образце с большим содержанием железа, где остатки фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вносят большой вклад в конечную форму сигнала и затрудняют интерпретацию экспериментальных данных.

Спектры ЭПР образцов $\text{SiO}_2—\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отличаются от спектров рассмотренных выше образцов $\text{SiO}_2—\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В спектре непрогретого образца $\text{SiO}_2—\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается два сигнала парамагнитных центров с параметрами: сигнал I с $g = 4,3$, $\Delta B = 10$ мТл и сигнал II с $g = 2,00$, $\Delta B = 57,5$ мТл (рис. 4). Сигнал с $g = 4,3$, как правило, обусловлен ионами Fe^{3+} в октаэдрической координации с сильным ромбическим искажением. Известно, что внутридублетный переход $-3/2 \leftrightarrow 3/2$ имеет изотропный g -фактор ($g_{\text{эфф}} = 4,3$) при строго ромбической симметрии внутрикристаллического поля при $\lambda = E/D = 1/3$. Некоторая аксиальность сигнала, хорошо регистрируемая в спектре при 77 К, может быть обусловлена отклонением симметрии координационного окружения иона Fe^{3+} от строго ромбической. Так, аксиальная анизотропность сигнала с $g_{\text{эфф}} = 4,3$ может проявляться в спектре уже при $E/D = 0,327$. Таким образом, сигнал с $g = 4,3$ может быть отнесен к поверхностным ионам Fe^{3+} кластеров или мелких частиц Fe_2O_3 , взаимодействующим с матрицей SiO_2 с образованием приповерхностных центров Fe—O—Si. Это может происходить внутри пор SiO_2 в местах контакта фаз $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

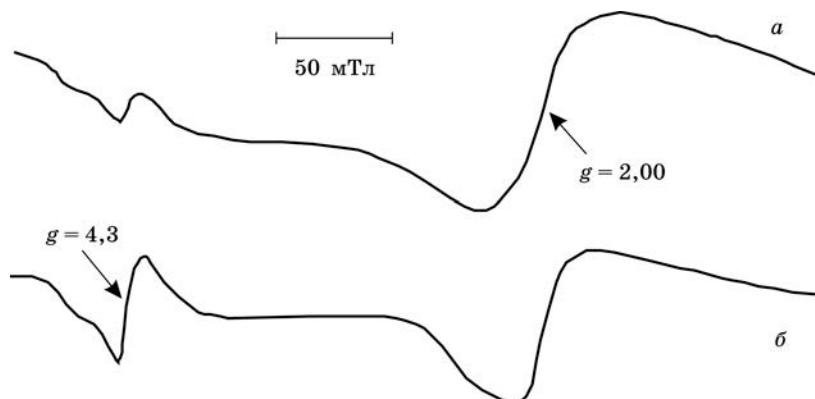


Рис. 4. Спектры ЭПР композита $\text{SiO}_2\text{--}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3,5 масс. % Fe_2O_3) после термообработки при температурах:
a — 100 °С; *б* — 900 °С

Широкий сигнал II с $g = 2,00$ может быть обусловлен кластерами или очень мелкими частицами Fe_2O_3 . Благодаря малым размерам этих образований и наблюдается парамагнитный сигнал. Сигнал обусловлен переходом $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ в кристаллических полях кубической симметрии со слабым искажением (величины D и E варьируются в интервале $0 \div 0,1 \text{ см}^{-1}$).

Некоторое изменение интенсивности сигналов ЭПР наблюдается только после повышения температуры прогрева до 900 °С (см. рис. 4): сигнал I с $g \approx 4,3$ увеличивается, а сигнал II с $g = 2,00$ уменьшается, при этом уменьшается и его ширина ($\Delta B = 32,3 \text{ мТл}$). Эти изменения могут быть следствием структурных перестроек в композите $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, связанных с удалением гидроксильных групп и воды, перестройками в рентгеноаморфных фазах и усилением взаимодействия между компонентами в местах контакта фаз Fe_2O_3 и SiO_2 с образованием связей Fe—O—Si между координационно ненасыщенными ионами Fe^{3+} и Si^{4+} .

Как отмечено выше, была использована методика синтеза золя оксигидроксида железа, обеспечивающая формирование при нагревании высокодисперсных частиц Fe_2O_3 . Осаждение оксигидроксида проводили в водных растворах с концентрацией ионов железа 0,1 моль/л и в области pH 4,3—7,5, обеспечивающих образование полиядерных комплексов $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_4]_n^{(2n+1)+}$, имеющих сферическую форму с диаметром 2—4 нм [17]. Считается, что ионы Fe^{3+} в такой частице находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Возможна адсорбция таких многоядерных катионов на частицах кремнезема. При термической дегидратации смешанных ксерогелей в результате удаления воды и гидроксильных групп возможно образование связей Si—O—Fe .

Замещения ионов Si^{4+} ионами Fe^{3+} , по данным ЭПР, в исследованных образцах $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ не происходит. Соответствующие тетраэдрическому окружению ионов Fe^{3+} в узельных позициях кремния сигналы ЭПР в области спектра с $g = 6\text{--}8$ не наблюдаются при 77 К в исследованных нами образцах.

ИК-спектроскопия. Исследование было проведено с целью выявления структурных особенностей состояния высокодисперсного Fe_2O_3 в матрице SiO_2 , которые не могут быть установлены методом РФА в рентгеноаморфных образцах, прокаленных при $100\text{—}900\text{ }^\circ\text{C}$. Однако изучение состояний Fe_2O_3 и SiO_2 в нанокompозите методом ИК-спектроскопии имеет определенные сложности. Известно, что частоты колебаний связей Si—O и Fe—O в их оксидных соединениях различаются незначительно. Кроме того, они изменяются в зависимости от условий синтеза образцов, температуры их обработки, оказывающих влияние, прежде всего, на содержание воды и гидроксильных групп. Приводимые в литературе данные для характеристических частот колебаний связей Fe—O и Fe—OH , относимые к разным структурным модификациям оксидов железа, существенно различаются у разных авторов, что может быть связано с присутствием в образцах воды и гидроксильных групп.

Как известно, структурной единицей SiO_2 являются тетраэдры SiO_4 , которые всегда соединяются вершинами и образуют полимерные системы различных размеров. В зависимости от структурных особенностей (цепи, слои, трехмерный каркас) содержание мостиковых Si—O—Si , концевых Si—O , а также Si—OH -связей будет различно. Сложность изучения композитов на основе диоксида кремния состоит в том, что связи Si—O являются сильными, имеют высокий процент ковалентного характера, и замещающие кремний другие ионы при невысокой их концентрации оказывают слабое влияние на характер ИК-спектра в области частот валентных ($1100\text{—}900\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний ($460\text{—}430\text{ см}^{-1}$) связи Si—O . Характеристические частоты связи Si—O в тетраэдрах сохраняют постоянство для большой совокупности соединений кремния независимо от того, содержатся ли в них другие ионы даже во второй координационной сфере, хотя замещение ионов Si^{4+} на Fe^{3+} приводит к искажению симметрии окружения, изменению расстояния и ионности связи [18].

С учетом сказанного, для выявления тонких структурных особенностей в $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ сравнивали ИК-спектры композита, прокаленного при разных температурах, со спектрами индивидуального SiO_2 , полученного в аналогичных условиях. При интерпретации спектров использовали собственные данные ИК-спектроскопии для различных модификаций оксида железа.

SiO₂-матрица. ИК-спектры образцов SiO_2 после термообработки при разной температуре представлены на рис. 5. Набор характеристических линий в ИК-спектре образцов SiO_2 , прокаленных при $100\text{—}1100\text{ }^\circ\text{C}$, близок к набору для скрытокристаллических форм кремнезема или α -кristобалита с примесью H_2O . В ИК-спектре присутствуют основные полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей Si—O в тетраэдрах SiO_4 , а также полосы поглощения, обусловленные присутствием OH-групп и H_2O в образцах. Частоты наблюдаемых колебаний и их отнесение приведены в табл. 2.

Как известно, для идеальных тетраэдров SiO_4 характерны четыре частоты колебаний: $2F_2$, E , A_1 . При понижении симметрии тетраэдров (в результате присутствия воды, OH-групп, замещения катионов) возможно появление дополнительных полос поглощения или уширение основных.

Таблица 2

Данные ИК-спектроскопии образцов SiO₂ после прогрева при разных температурах

Полосы поглощения, см ⁻¹				Отнесение
100 °С	300 °С	900 °С	1100 °С	
454	457	455	463	δ(O—Si—O)
552	562	559	561	δ(O—Si—O)
798	797	801	799	ν(Si—O—Si) (мостиковые связи)
971	971	972	—	δ(O—Si)—OH _{поверх}
1053	1059	1051	1063	ν(O—Si—O)
1200	—	1200	—	ν(O—Si—O)
1352	—	—	—	ν(NO ₃ ⁻)
1384	—	—	—	ν(NO ₃ ⁻), δ(O—H)
1466	1470	—	1467	δ(O—H, H—O—H)
1586	—	—	—	δ(O—H, H—O—H)
1632	1631	1629	1641	δ(O—H, H—O—H)
1869	1866	1862	—	δ(O—H, H—O—H)
1980	1981	1988	—	δ(O—H, H—O—H)
3207	3229	3229	—	δ(O—H, H—O—H)
3406	3388	3396	3375	ν(H—O—H)
—	—	3638	—	ν(Si—O—H) ₂
—	—	3662	—	ν(Si—O—H) ₂
—	—	3741	3744	ν(Si—O—H)

В спектрах исследованных нами образцов диоксида кремния наблюдаются полосы поглощения при частотах 454—456 и 552—562 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям связей O—Si—O, и при 796—801 и ~1050 см⁻¹ (широкая полоса), соответствующие валентным колебаниям связей Si—O—Si и Si—O. Меньшая величина частоты деформационных колебаний по сравнению с кремнеземом и кварцем (454—456 вместо 468 см⁻¹) может быть обусловлена рыхлостью структуры ксерогеля из-за присутствия в нем большого количества воды. Присутствие в спектре небольшой интенсивности полосы поглощения при 970—972 см⁻¹ может быть обусловлено наличием в исследованных образцах связей (O—Si)—OH. Прогрев при высокой температуре (1100 °С) приводит к исчезновению этой полосы поглощения (см. рис. 5), при этом наблюдаются и другие изменения в характере ИК-спектров SiO₂ (см. табл. 2).

Следует отметить, что ИК-спектры ксерогеля SiO₂ после термообработки при 100—900 °С различаются незначительно, и только после прокаливания при 1100 °С в ИК-спектрах появляются изменения, свидетельствующие о совершенствовании структуры и повышении степени кристалличности SiO₂.

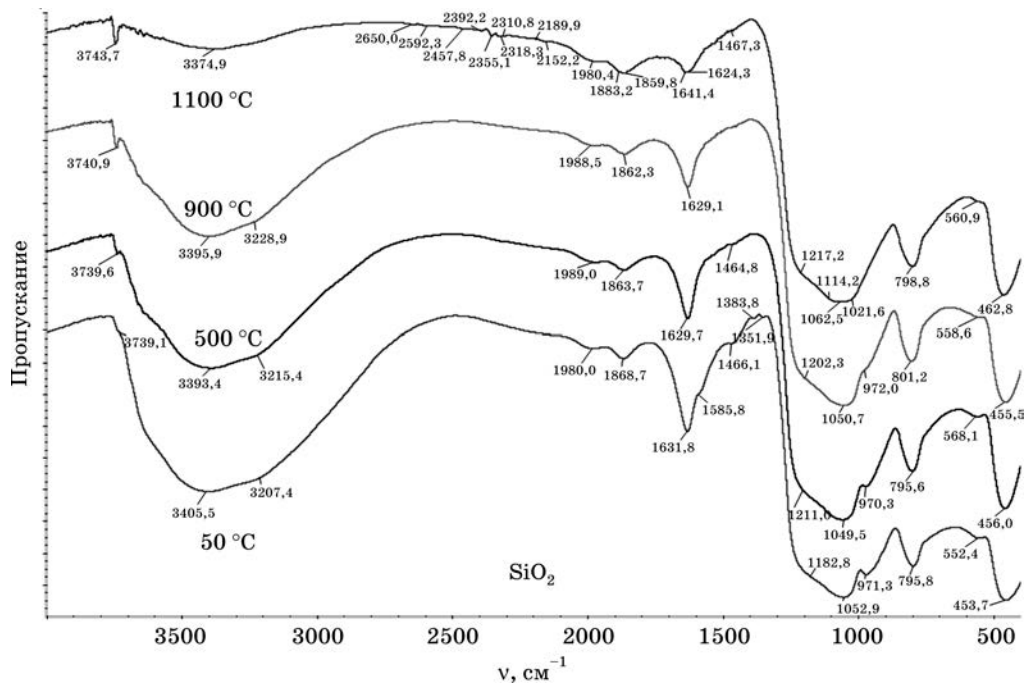


Рис. 5. ИК-спектры ксерогеля SiO_2 после прогрева при разных температурах

Итак, с увеличением температуры прокаливания образцов SiO_2 от 900 до 1100 °C в ИК-спектрах наблюдаются:

- 1) увеличение интенсивности полосы поглощения при 450 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связи O—Si—O , и ее сдвиг в область 463 см^{-1} ;
- 2) увеличение интенсивности широкой полосы при 1063 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи Si—O—Si , и сдвиг положения максимума в сторону больших частот (примерно на 10 см^{-1});
- 3) увеличение интенсивности линии при 799 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям мостиковой связи Si—O—Si ;
- 4) исчезновение полосы поглощения при 972 см^{-1} в результате удаления OH -групп из координационного окружения кремния;
- 5) уменьшение интенсивности широкой диффузной полосы в области 3400 см^{-1} и усиление узкой линии при 3744 см^{-1} ;
- 6) уменьшение интенсивности и сдвиг основной линии деформационных колебаний связи в OH -группах с 1630 до 1640 см^{-1} .

Увеличение интенсивности характеристических частот и сдвиг их максимумов в сторону больших частот указывает на повышение симметричности тетраэдров и увеличение количества мостиковых связей, что свидетельствует об увеличении степени полимеризации SiO_2 и некотором упорядочении его аморфной структуры при высокотемпературном прокаливании. Сужение полосы поглощения при 3750 см^{-1} (OH -групп) и уменьшение интенсивности широкой полосы поглощения в области 3650 см^{-1} (обусловленной группировками

$\text{Si}(\text{OH})_2$) при отжиге силикагелей является результатом удаления воды и сохранения единичных гидроксильных групп, не взаимодействующих с соседними группами.

Композит $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3,5 масс. %). При нагревании указанных образцов композитов наблюдаются те же изменения в ИК-спектрах, что и в случае образцов SiO_2 , не содержащих Fe_2O_3 .

Из полученных данных следует, что в исходном образце по причине высокой концентрации OH-групп и H_2O непосредственное взаимодействие между FeOOH и матрицей $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методом ИК-спектроскопии не обнаруживается. Наблюдаемое некоторое увеличение (на $7\text{—}8\text{ см}^{-1}$) характеристических частот колебаний связей Si—O в случае образцов $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ может быть связано с тем, что атом кремния окружен меньшими по размеру группами OH вместо атомов кислорода. Наличие OH-групп на поверхности частиц кремниевой кислоты (в результате адсорбции $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) может тормозить процессы конденсации и полимеризации в золе SiO_2 , сопровождающиеся удалением воды и гидроксильных групп. Механизм конденсации предполагает временное повышение координационного числа атомов кремния с 4 до 6. Поверхностный атом кремния может нести одну, две или три OH-группы.

Поскольку содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ мало (3,5 масс. %), то полосы валентных колебаний Fe—O в ИК-спектрах не обнаруживаются на фоне интенсивных полос поглощения, обусловленных колебаниями связи Si—O , имеющей близкие значения частот колебаний с Fe—O . Однако после прокаливания при 900 °C в спектре образца $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появляется слабая полоса поглощения при 607 см^{-1} , не наблюдаемая в спектрах индивидуальных оксидов кремния и железа. После прокаливания при 1100 °C эта полоса поглощения усиливается и сдвигается в область 614 см^{-1} . Появление этой полосы поглощения может быть обусловлено колебанием связи Fe—O в результате формирования кристаллической фазы Fe_2O_3 в матрице SiO_2 .

Согласно имеющимся литературным данным, в системе $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ в условиях совместного осаждения гидроксидов возможно их взаимодействие с образованием гидросиликатных структур $=\text{Si}(\text{OH})_2\text{—Fe—}$ [19]. Отмечается, что взаимодействие ионов железа с образованием силикатов имеет место только в случае смешения гидроксида железа (III) с гидрозоле кремниевой кислоты, получаемой ионообменным методом. Предполагается, что в полученном таким методом коллоидном растворе кремниевая кислота в наименьшей степени подвержена полимеризации. Однако при нагревании и удалении воды из системы происходит распад этих смешанных гидросиликатных железосодержащих структур с образованием индивидуальных оксидов. При смешении золь на основе поликремниевой кислоты и гидроксида железа возможна адсорбция гидроксидов железа на поверхности кремнезема с образованием ассоциатов из полимерных частиц, включающих как кремнезем, так и ионы железа.

После прокаливания при высоких температурах ($900\text{—}1100\text{ °C}$) различий в спектрах SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, связанных с частотами колебаний Si—OH , не наблюдается. Небольшое уменьшение частоты колебаний связи Si—O—Si в композите с увеличением температуры прокаливания может быть обусловлено влиянием на структуру SiO_2 кластеров Fe_2O_3 , находящихся в порах кремнезема и вызывающих искажение симметрии тетраэдров SiO_4 , а также затрудняющих упорядочение в структуре кремнезема. Как отмечено выше, образование

связи Si—O—Fe также может приводить к уменьшению частоты характеристических колебаний в SiO₂. Однако содержания оксида железа в образцах, по-видимому, недостаточно для того, чтобы вызвать изменение в положении полос в ИК-спектре.

Композит SiO₂—γ-Fe₂O₃ (5—8 масс. %). В спектрах непрогретых образцов SiO₂—γ-Fe₂O₃ (рис. 6) наряду с полосами поглощения, характерными для SiO₂, появляется слабая полоса поглощения при 635 см⁻¹, которая, как показано в [17], может соответствовать колебаниям связи Fe—OH в FeOOH. Интенсивность линии в спектре находится в прямой зависимости от концентрации Fe₂O₃ в образце. Кроме указанной полосы, других отличий в спектрах SiO₂—Fe₂O₃ и SiO₂ нет. Ранее [17] показано, что в золе совместно осажденных гидроксидов Fe(II) и Fe(III) в отличие от золя гидроксида Fe(III) уже при низкой температуре (50—100 °С) происходит образование кристаллической фазы Fe₃O₄. По этой причине при смешении гидрозолей кремнезема и Fe₃O₄ · nH₂O хемосорбция и взаимодействие между компонентами выражены в меньшей степени, чем в случае золя гидроксида Fe(III), содержащего полиядерные комплексы катионов железа, которые способны эффективно сорбироваться на частицах кремнезема. Отсутствие взаимодействия между компонентами находит отражение в неизменности характеристических частот колебаний связей Si—O в исходных образцах SiO₂—γ-Fe₂O₃ относительно SiO₂.

При нагревании образцов SiO₂—γ-Fe₂O₃ (500—900 °С) происходят небольшие изменения в характере линий, обусловленные колебаниями связей в SiO₂,

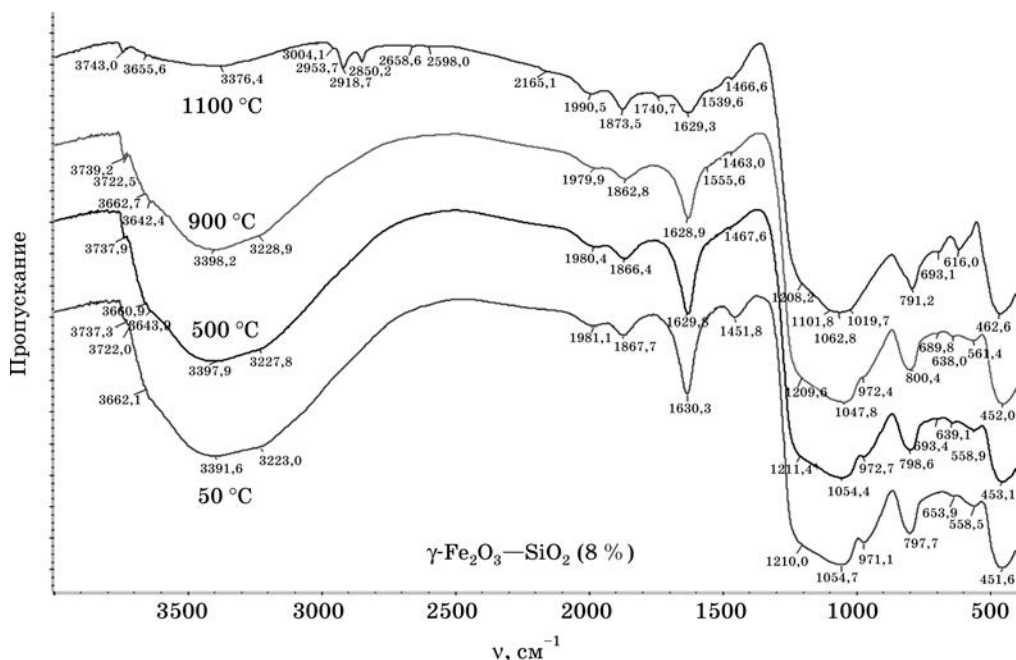


Рис. 6. ИК-спектры композита SiO₂—γ-Fe₂O₃ (8 масс. %) в зависимости от температуры нагрева

которые имеют место и при отсутствии Fe_2O_3 . Но при этом в спектре композита $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наряду с полосой поглощения при $638\text{--}639\text{ см}^{-1}$ появляется дополнительная — при $690\text{--}693\text{ см}^{-1}$, которая может быть следствием формирования при нагревании более объемной и совершенной структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Появление колебаний связи Fe—O с большей частотой в случае ионов железа в октаэдрическом окружении кислорода объясняют присутствием катионных вакансий в оксидной структуре и их упорядочением [20].

Повышение температуры прокаливания до 1100 °C приводит к смещению положения полос поглощения при $638\text{--}639\text{ см}^{-1}$ к 616 см^{-1} (в случае $8\text{ \% Fe}_2\text{O}_3$) и к 623 см^{-1} (в случае $5\text{ \% Fe}_2\text{O}_3$). Такие изменения в спектрах могут быть вызваны изменением симметрии окружения некоторой части ионов железа в результате фазового перехода в кластерах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с образованием фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Магнитные свойства. При измерении температурной зависимости удельной намагниченности композитов $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($3,5; 5,5; 8\text{ масс. \% Fe}_2\text{O}_3$), прогретых при разной температуре ($100, 300, 900\text{ °C}$), было обнаружено необычное магнитное поведение высокотемпературных (900 °C) образцов [21].

Было установлено, что кривые температурной зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(T)$ в случае низкотемпературных образцов имеют вид, который может отражать вполне ожидаемые структурно-фазовые превращения в этих образцах при их нагреве в магнитном поле до более высоких температур, чем температура синтеза (рис. 7).

Такие образцы проявляют слабую намагниченность, что, как правило, и характерно для кластеров Fe_2O_3 . Величина намагниченности исследованных образцов при комнатной температуре ($1,5\text{--}3,75\text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$) несколько превы-

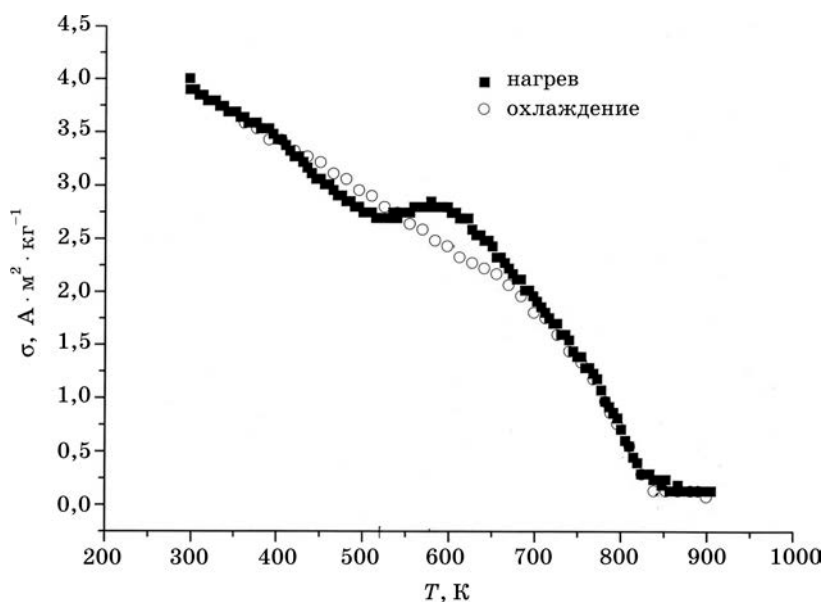


Рис. 7. Температурная зависимость удельной намагниченности образца $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3), прогретого при 100 °C

шает величину, характерную для кластеров индивидуального $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами 1—2 нм ($0,2 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$), так как частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исследованном нами композите имеют больший размер.

Изменение наклона и наличие точки перегиба в области температур 520—570 К при нагревании образцов может быть обусловлено необратимой структурной перестройкой, связанной с удалением воды и ОН-групп, окислением Fe(II) до Fe(III) и фазовым переходом Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как известно, в золе гидроксидов Fe(II) и Fe(III), полученном из продукта совместного осаждения, содержатся высокодисперсные частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при нагревании золя (ксерогеля) происходит превращение $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В случае высокотемпературных образцов можно было ожидать отсутствие структурных изменений при нагреве в магнитном поле в интервале температур более низких (до 430 °С), чем температура начальной термообработки (900 °С). Однако исследования показали, что такие высокотемпературные образцы не находятся в равновесном магнитном состоянии.

На рис. 8 приведена зависимость удельной намагниченности высокотемпературного нанокompозита $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от температуры при нескольких циклах нагревания и охлаждения.

В первом цикле «нагрев — охлаждение» в магнитном поле намагниченность при охлаждении в широком интервале температур (77—570 К) принимает более высокие значения относительно значений при нагревании. При повторных циклах «нагрев — охлаждение» кривые $\sigma = f(T)$ остаются неизменными и практически совпадают. При этом можно отметить более высокое значение T_c (850—860 К) по сравнению с низкотемпературными образцами (830—840 К). По-

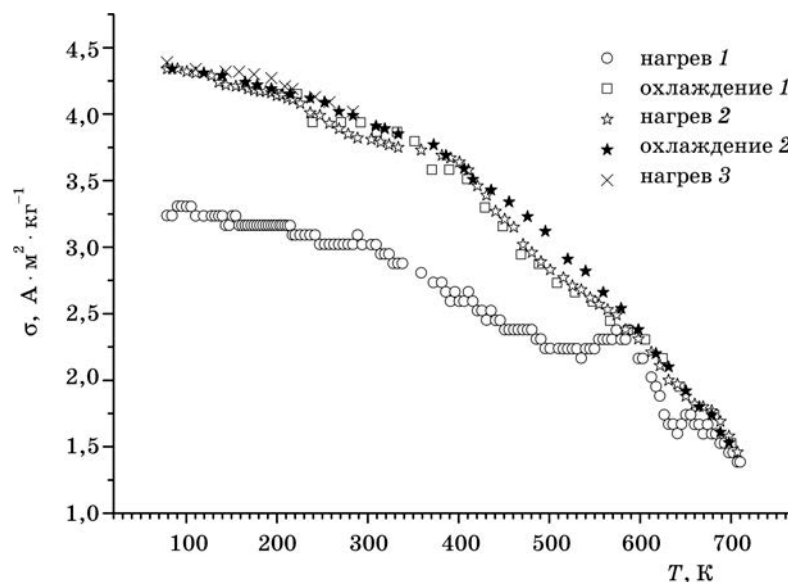


Рис. 8. Температурная зависимость удельной намагниченности образца $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при 900 °С, при циклическом нагревании и охлаждении в магнитном поле

вышение T_c может быть следствием более крупных размеров частиц Fe_2O_3 в высокотемпературном образце. Как известно, объемная фаза оксида железа имеет значение T_c 855 К. Укрупнение частиц магнитной фазы с повышением температуры прокаливания подтверждается методом ЭМ. Как установлено, в нанокompозите $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ частицы магнитной фазы имеют размеры около 5 нм после прокаливания при 900 °С и около 2 нм — после прокаливания при 300 °С.

Как следует из данных табл. 3, с увеличением температуры прокаливания образцов $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ их удельная намагниченность уменьшается. Однако после нагрева и охлаждения в магнитном поле намагниченность высокотемпературного $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ достигает тех же значений, что и в случае низкотемпературного образца.

Таблица 3

Удельная намагниченность образца $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3) при 200 и 300 К

Условия термообработки, °С	σ , $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	
	200 К	300 К
100	4,1—4,2	3,9
300	4,0	3,7
900	3,3—3,5	3,1
900 + прогрев в магнитном поле при 430 °С	4,2	3,9

Таким образом, нагрев в магнитном поле вызывает некоторые необратимые изменения в магнитных свойствах высокотемпературных нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В результате этих изменений они приобретают те же магнитные свойства, что и низкотемпературный образец, для которого характерна наибольшая первоначальная величина удельной намагниченности.

Можно предположить, что термообработка в магнитном поле способствует взаимодействию между частицами магнитной фазы, которые после высокотемпературного прокаливания могут быть распределены в порах диоксида кремния в некоторой изоляции друг от друга. В низкотемпературных образцах взаимодействие между частицами магнитной фазы облегчается присутствием большого количества гидроксильных групп, связанных как с Fe_2O_3 , так и с матрицей SiO_2 .

Золь-гель методом синтезированы нанокompозиты $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающие интересными магнитными свойствами. Использование различных структурных и спектральных методов, а также магнитные измерения позволили установить особенности состояния высокодисперсных частиц магнитной фазы в аморфной пористой матрице SiO_2 . Выявлен эффект высокой термической стабильности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нанокompозите и его необычные магнитные свойства в зависимости от условий термообработки. Наблюдаемые магнитные явления объясняются возможностью межкластерного взаимодействия между частицами магнитной фазы Fe_2O_3 при отсутствии взаимодействия между Fe_2O_3 и SiO_2 . С учетом полученных результатов представляется целесообразным исследование магнитных свойств образцов при низких температурах методом *SQUID*-магнитометрии с целью изучения магнитных явлений, обусловленных наноразмерным состоянием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в матрице SiO_2 , и установления химической природы явлений, ответственных за высокую термическую стабильность магнитоактивной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нанокompозите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харламова М. В., Саполетова Н. А., Елусеев А. А. и др. // Докл. АН (Россия). 2007. Т. 415, № 2. С. 206.
2. Рубашов А. М., Погорелов В. В., Страхов Б. В., Кобозев Н. И. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46, № 9. С. 2283.
3. Cannas C., Gatteschi D., Musini A. et al. // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 102. P. 7721.
4. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V., Lyubina J. // Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers: Proc. 7th Int. Conf. Vancouver, Canada, May 21–24. Vancouver, 2008. P. 139.
5. Akadimchik A., Azarko I., Ivanovskaya M. et al. // Przegląd elektrotechniczny. 2008. Vol. 84, № 3. P. 212.
6. Cannas C., Concas G., Falqui A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 286. P. 64.
7. Li D., Wu D., Lu L., Yang X. // Mater. Res. Bull. 2001. Vol. 36. P. 2437.
8. Savii C., Popovici M., Epache C. et al. // Solid State Ionics. 2002. Vol. 151. P. 219.
9. Ивановская М. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф. Минск, 2000. С. 144.
10. Котиков Д. А., Ивановская М. И., Паньков В. В. и др. // Наноструктурные материалы-2008. Беларусь. Россия. Украина (НАНО-2008): Материалы I Междунар. науч. конф. / Редкол.: П. А. Витязь [и др.]. Минск, 2008. С. 484.
11. Капшай М. Н. // Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2007: Тез. междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 23–26 окт. 2007 г. Минск, 2007. С. 319.
12. Котиков Д. А., Ивановская М. И. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 2. С. 11.
13. Гайшун В. Е., Плющ Б. В., Капшай М. Н. и др. // Наука и инновации. 2007. Т. 51, № 5. С. 42.
14. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V. // Proc. Int. Conf. Functional Materials, Krum, Ukraine, Oct. 1–6, 2007. Simferopol, 2007. P. 416.
15. Суздалев И. П. // Хим. физика. 2003. Т. 22, № 2. С. 69.
16. Corrias A., Ennas G., Mountjoy G., Paschina G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. P. 1045.
17. Котиков Д. А. Синтез и структура композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ и их использование в газовых сенсорах: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2004.
18. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1976.
19. Адамович Т. П. Структурные превращения в системе совместно осажденных гидроксидов меди и трехвалентного железа: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1965.
20. Gillot B., Benloucif R., Rousset A. // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 39. P. 329.
21. Котиков Д. А., Ивановская М. И., Паньков В. В. // Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2007: Тез. междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 23–26 окт. 2007 г. Минск, 2007. С. 106.