

Синтез кластеров оксидов железа в мезопорах монодисперсных сферических частиц кремнезема

© Е.Ю. Ствяга¹, Д.А. Еуров¹, Д.А. Курдюков^{1,2}, А.Н. Смирнов¹, М.А. Яговкина¹,
В.Ю. Григорьев³, В.В. Романов³, D.R. Yakovlev⁴, В.Г. Голубев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund,
Dortmund, Germany

E-mail: kattrof@gvg.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2016 г.)

Предложен метод получения нанокластеров α -Fe₂O₃ в порах монодисперсных сферических частиц мезопористого кремнезема (m SiO₂) путем однократной пропитки пор расплавом кристаллогидрата нитрата железа и его последующей термодеструкции. Восстановлением в термодинамически равновесных условиях из α -Fe₂O₃ в порах синтезированы нанокластеры Fe₃O₄. Затем частицы, содержащие Fe₃O₄, были отожжены в кислороде для превращения Fe₃O₄ обратно в α -Fe₂O₃. В результате получены частицы со структурой ядро-оболочка m SiO₂/Fe₃O₄@ m SiO₂/ α -Fe₂O₃. Исследованы состав и структура синтезированных материалов, а также полевая зависимость магнитного момента от напряженности магнитного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-52-12011) и DFG в рамках ICRC TRR 160.

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44764.439

1. Введение

Магнитные нано- и микрочастицы оксидов железа имеют широкий спектр применения в катализе, магнитной сепарации, в качестве биологических сенсоров и адсорбентов для очистки воды от тяжелых металлов [1–3]. Наночастицы магнетита (Fe₃O₄), гематита (α -Fe₂O₃) и маггемита (γ -Fe₂O₃) благодаря низкой токсичности и биосовместимости интенсивно исследуются для применения в биомедицине в качестве T₂ контрастных средств для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [4] и магнитной гипертермии [5]. Намагниченность и магнитная анизотропия наноразмерных однодоменных частиц могут быть заметно больше, чем у массивного материала, а отличия в температурах Кюри и Нееля достигают сотен процентов. У магнитных наночастиц обнаружены высокие значения обменного взаимодействия и аномально большой магнитокалорический эффект [6,7].

Наночастицы оксидов железа размером менее 100 nm агрегативно неустойчивы, что обусловлено их магнитным взаимодействием друг с другом. Это затрудняет масштабное практическое применение частиц в медицине и катализе. Для использования частиц оксидов железа в катализе и в качестве электрохимических сенсоров было предложено размещать частицы (нанокластеры) в пористых носителях, например, заполнять подсистему цилиндрических мезопор кремнезема типа MCM-41 водными растворами солей железа (FeCl₃,

Fe(NO₃)₃) или вводить соли железа в процессе гидротермального синтеза MCM-41, с последующим термическим разложением для формирования оксидных нанокластеров [8–10].

Другим способом решения проблемы агрегативной неустойчивости магнитных частиц и сохранения их магнитных характеристик является покрытие их оболочками из немагнитного материала, в частности, наночастицы оксидов железа покрывают оболочкой кремнезема различной толщины [11]. Кремнезем имеет ряд преимуществ перед органическими оболочками, например, он менее подвержен биодеградации [12]. Покрытие частиц оболочкой кремнезема позволяет сохранять их индивидуальные магнитные свойства и легко контролировать взаимодействие частиц между собой в суспензиях, что обеспечивает агрегативную устойчивость водных коллоидных растворов в широком диапазоне значений pH [13]. Альтернативным подходом к получению ансамблей изолированных магнитных нанокластеров является их синтез внутри темплатов из немагнитного материала, обладающих пространственно-периодической структурой монодисперсных пор, например, в порах искусственных опалов [14].

Магнитные наночастицы также покрывают различными магнитными оболочками, что позволяет изменять физические свойства частиц [15,16]. В работе [17] показано, что в частицах, состоящих из ядра Fe_xO

диаметром 3 nm, покрытого ферромагнитной оболочкой Fe_3O_4 толщиной 3.5 nm, при $x \sim 0.80$ ядро не обладает магнитными свойствами, а при $x \sim 0.95$ ядро становится антиферромагнитным. Авторы работы [15] описали методику получения частиц ядро–оболочка со структурой $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диаметром ~ 50 nm и продемонстрировали изменение свойств от ферромагнитных к суперпарамагнитным после того, как поверхность исходных частиц Fe_3O_4 была окислена до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кроме того, покрытие магнитных наночастиц магнитной оболочкой позволяет плавно регулировать теплоотвод, что увеличивает эффективность применения частиц в магнитной гипертермии [16].

В настоящей работе описан метод синтеза нанокластеров $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в монодисперсных сферических мезопористых частицах кремнезема (МСМЧК), имеющих монодисперсные цилиндрические мезопоры. Предложен способ заполнения МСМЧК расплавом кристаллогидрата нитрата железа (III) под действием капиллярных сил. В едином технологическом цикле посредством термодеструкции $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в порах МСМЧК синтезируются нанокластеры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Степень заполнения пор составила 30% vol. Методом термодинамически контролируемого восстановления из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ внутри пор МСМЧК получены изолированные нанокластеры Fe_3O_4 . На последнем этапе МСМЧК, содержащие Fe_3O_4 , были отожжены в потоке кислорода, что позволило получить частицы со структурой ядро–оболочка. Поры в глубине МСМЧК были заполнены нанокластерами Fe_3O_4 , а поры, находящиеся вблизи внешней поверхности частиц, содержали $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Структура синтезированных нанокластеров исследована методом рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Изучены магнитные свойства полученных материалов.

2. Методика эксперимента

Монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема синтезированы согласно ранее разработанной методике [18,19]. В статье приведены результаты для МСМЧК диаметром 200 nm. Частицы имеют сферическую форму, среднеквадратичное отклонение размеров частиц не превышает 6%. Внутри МСМЧК имеется подсистема плотноупакованных пор диаметром 3.1 nm. Объемная доля пор составляет $\sim 50\%$ vol. от объема частиц.

Нанокластеры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ синтезированы в мезопорах МСМЧК посредством капиллярной пропитки [20] расплавом кристаллогидрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и его последующего разложения. Методика заполнения МСМЧК расплавами описана в работе [21]. К расплаву добавляли навеску частиц, затем проводили отжиг для разложения нитрата при 250°C до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в течение 2 h. Нанокластеры магнетита синтезировали в порах МСМЧК восстановлением гематита водородом в термодинамически равновесных условиях, аналогично методике, описанной в работе [22]. В качестве газа-носителя использовали

аргон. Парциальное давление H_2 было равно 0.2 bar. Температура отжига составляла 350°C . Затем магнетит вновь окисляли при температуре 700°C в течение 20 h для получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в порах вблизи внешней поверхности частиц.

Степень заполнения пор МСМЧК гематитом определялась по значению плотности частиц, рассчитываемой из уравнения Стокса. Необходимое для расчета значение скорости седиментации диспергированных в воде частиц измерялось экспериментально.

Фазовый состав нанокластеров определялся рентгенодифракционным методом на установке Bruker D2 Phaser (использовалась линия $\text{CuK}\alpha$). Рамановские спектры исследовались при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с использованием в качестве источника излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ nm), плотность возбуждения на поверхности образца не превышала $P = 2$ kW/cm².

Изучение магнитных свойств нанокластеров проводилось путем анализа полевых зависимостей магнитных моментов образцов, измеренных методом Фарадея при комнатной температуре с дискретной разверткой внешнего магнитного поля на установке, созданной на базе спектрометра MGD 312 FG. Калибровка установки проводилась с помощью эталонного образца, в качестве которого использовался монокристалл магнитно-чистого фосфида индия с восприимчивостью $\chi = -313 \cdot 10^{-9}$ cm³/g. Масса образца определялась на весах BP 211 D с точностью до 10^{-5} g. Подробно методика эксперимента описана в работе [23].

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим подробно методику получения нанокластеров $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в мезопорах. На первом этапе (рис. 1, а) осуществлялась пропитка МСМЧК прекурсором — расплавом кристаллогидрата нитрата железа (III) и проводился отжиг с целью разложения нитрата до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В качестве прекурсора был выбран расплав кристаллогидрата, а не раствор, поскольку в расплаве выше содержание целевых элементов — Fe и O [21]. Процесс образования нанокластеров оксидов железа в порах можно представить следующим образом (рис. 1). Первоначально поры МСМЧК заполняются расплавом $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ вследствие капиллярного эффекта. При нагревании происходит терморазложение жидкого кристаллогидрата по следующей схеме: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{FeO}(\text{OH}) \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [24]. Газообразными продуктами реакций являются NO_2 , O_2 , H_2O .

Мольный объем материала в порах при терморазложении кристаллогидрата сильно уменьшается. Поскольку мольные объемы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 20°C на один атом Fe равны соответственно 246.3 и 15.2 cm³/mol, максимально возможная расчетная степень заполнения МСМЧК $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за один цикл пропитки

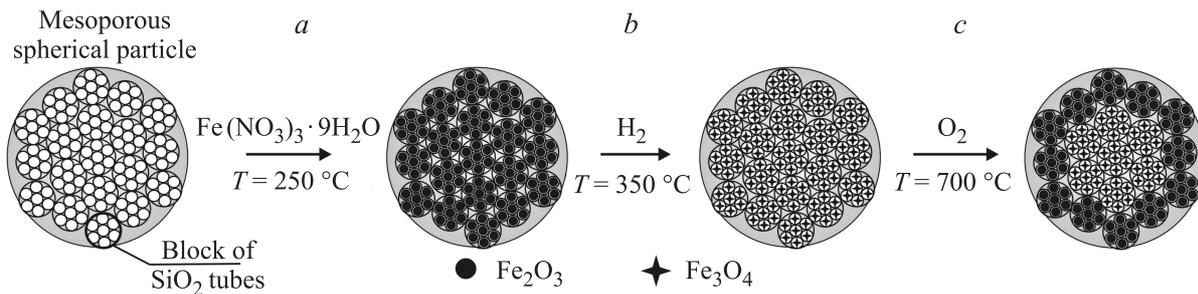


Рис. 1. Схема заполнения МСМЧК оксидами железа: (а) Капиллярная пропитка МСМЧК расплавом $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и последующее разложение при температуре 250°C с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в порах МСМЧК; (б) Отжиг МСМЧК- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 350°C в потоке водорода, получение частиц МСМЧК- Fe_3O_4 ; (с) отжиг МСМЧК- Fe_3O_4 при температуре 700°C в кислороде, получение частиц ядро-оболочка $m\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

составляет $\sim 6\%$ от объема пор. В то же время экспериментально определенное значение степени заполнения пор МСМЧК $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составило 30% от объема пор. Ранее [21,25] было показано, что увеличивать степень заполнения пор (вплоть до полного) оксидами *d*- и *f*-элементов можно, изменяя время контакта частиц с расплавом кристаллогидрата. При этом происходит постоянная „подпитка“ пор расплавом, который, в свою очередь, разлагается до оксида, благодаря чему объем наполнителя в порах снова уменьшается. Затем расплав вновь заполняет поры и т.д. Расплавный метод заполнения мезопор исключает присутствие массивного вещества на внешней поверхности частиц [21,25]. При полном заполнении пор оксидом происходит формирование нанонитей, диаметр которых равен диаметру пор в темплате [26,27]. В настоящей работе время контакта частиц с кристаллогидратом (2h) было достаточным для „подпитки“ незаполненного объема пор расплавом, поэтому заполнение пор было больше расчетного значения. Массы навесок МСМЧК и $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ были выбраны таким образом, чтобы после отжига гематитом было заполнено не более 30% от общего объема мезопор в частицах.

Описанная технологическая схема, вероятно, приводит к формированию в порах МСМЧК изолированных кластеров $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сферической или продолговатой формы. На формирование нанокластеров $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при термодеструкции $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ влияют: 1) значительное уменьшение мольного объема наполнителя; 2) большое газовыделение. Во-первых, если цилиндрическая мезопора полностью заполнена расплавом, то при его разложении объем вещества в этой поре уменьшится приблизительно в 15 раз (см. выше) и образуются один или несколько кластеров, диаметр которых равен диаметру поры и в то же время в несколько раз меньше ее длины. Во-вторых, объем выделяющихся газообразных продуктов (при нормальных условиях) на 3–4 порядка превышает объем расплава кристаллогидрата, что также влияет на процесс разложения расплава и на распределение наполнителя в порах. Массоперенос газов в порах синтезированных частиц

определяется особенностями их внутренней структуры. МСМЧК состоят из блоков плотноупакованных трубок кремнезема [18,19]. Между блоками имеются транспортные поры размером 3–7 нм [28]. Газообразные продукты будут преимущественно выходить наружу через поры наибольшего диаметра. Капиллярное (лапласово) давление расплава в цилиндрических трубках *mSiO*₂ диаметром 3 нм составляет примерно 1000 бар, что, вероятно, больше давления газообразных продуктов, выходящих через транспортные мезопоры. Поэтому выделяющиеся газы не могут вытолкнуть жидкость из трубок *mSiO*₂, и кристаллогидрат, разлагаясь, образует внутри них нанокластеры гематита. Ранее при аналогичном терморазложении нитратов и органосиланов в макропорах синтетических опалов и мезопорах МСМЧК были получены изолированные нанокластеры NiO, Co₃O₄, NiCo₂O₄ и углерода [23,29].

Наличие в порах МСМЧК гематита подтверждено методами рентгенофазового анализа (РФА) и рамановской спектроскопии. По данным РФА (рис. 2, кривая 2) для МСМЧК, содержащих Fe_2O_3 , наблюдается набор дифракционных рефлексов, соответствующий орторомбическому $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2, кривая 1). Исследование этого материала методом рамановской спектроскопии показало наличие в спектрах раман-активных фононных мод симметрии A_{1g} и E_g , характерных для гематита (рис. 3, кривая 1) [30]. Слабая полоса на частоте $\sim 826\text{ cm}^{-1}$ соответствует магной моде *M* [31]. Также в спектре наблюдается интенсивная широкая полоса с максимумом на частоте $\sim 1322\text{ cm}^{-1}$, соответствующая фононному спектру второго порядка (*SO*) [32].

На втором этапе (рис. 1, б), МСМЧК, заполненные $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отжигали в потоке водорода при 350°C до полного перехода $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в Fe_3O_4 . Согласно расчету равновесного состава смеси [22], превращение гематита в магнетит осуществляется при парциальном давлении водорода 0.2 бар, парциальном давлении водяного пара 10^{-4} бар и общем давлении 1 бар при температурах до 380°C . При этом равновесное количество твердофазных примесей составляет менее 0.01% mol. По литературным данным [33], железо со степенью

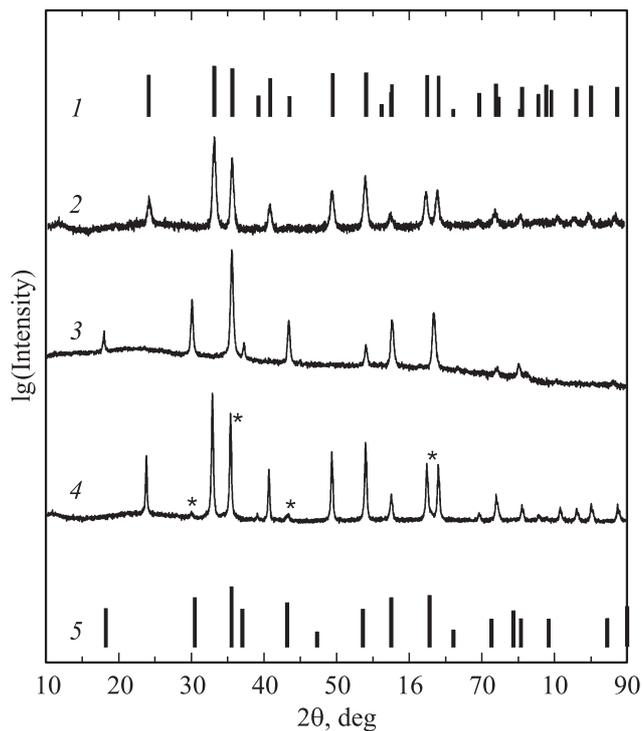


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 84-0309), 2 — МСМЧК– $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 3 — МСМЧК– Fe_3O_4 , 4 — частицы ядро–оболочка $m\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 5 — Fe_3O_4 (JCPDS 75-0449). Звездочкой отмечены рефлексы магнетита.

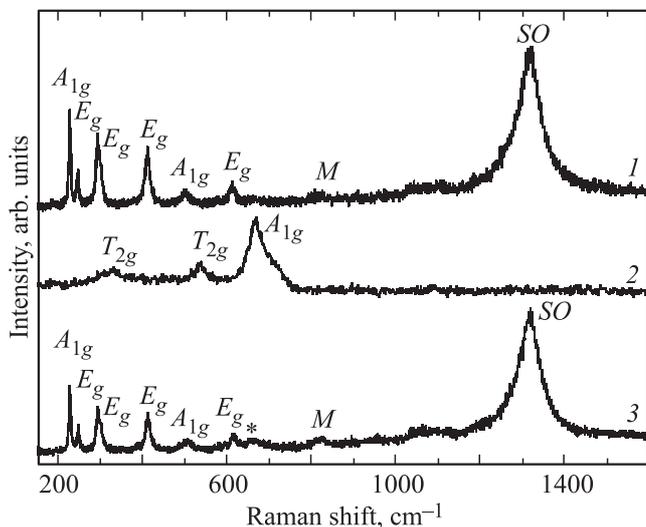


Рис. 3. Рамановские спектры: 1 — МСМЧК– $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2 — МСМЧК– Fe_3O_4 , 3 — частицы ядро–оболочка $m\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Обозначены раман-активные фоновые моды соответствующих оксидов. Звездочкой отмечена фоновая мода A_{1g} магнетита.

окисления III не образует силикатов, а для железа со степенью окисления II есть вероятность образования при температуре свыше 1200°C силиката со структурой фаялита (Fe_2SiO_4). Поскольку процесс получения Fe_3O_4

из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является относительно низкотемпературным, образование силиката маловероятно. Кроме того, согласно расчету [22], повышение температуры приводит к образованию примесных фаз FeO и $\alpha\text{-Fe}$, а при температурах свыше 550°C реакция полностью идет до элементарного железа. Поскольку молярные объемы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 при 20°C на один атом Fe равны 15.2 и $14.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ соответственно существенного перераспределения наполнителя в порах не происходит, поэтому при восстановлении из кластеров $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуются кластеры Fe_3O_4 той же формы и размеров. Полученный композит содержит только одну кристаллическую фазу — магнетит, что подтверждается данными РФА (рис. 2, кривая 3) и рамановской спектроскопии (рис. 3, кривая 2) [30].

На третьем этапе синтезированные частицы МСМЧК– Fe_3O_4 были отожжены в потоке кислорода при давлении 3 bar и температуре 700°C (рис. 1, c). При окислении происходит накопление катионных вакансий в кристаллической решетке Fe_3O_4 , что приводит к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [34,35]. Вероятно, процесс превращения идет в две стадии: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и затем $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [34]. В $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ железо находится в наивысшей степени окисления (III), поэтому данная кристаллическая фаза является термодинамически стабильной в кислороде. По данным РФА (рис. 2, кривая 4), основной кристаллической фазой синтезированного композита является $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, однако слабые рефлексы Fe_3O_4 также присутствуют (отмечены звездочкой). В рамановских спектрах частиц МСМЧК– Fe_3O_4 , отожженных в кислороде, в основном наблюдаются интенсивные фоновые моды, характерные для гематита (рис. 3, кривая 3). В спектрах также видна особенность на частоте 670 cm^{-1} , которая, вероятно, связана с фоновой модой симметрии A_{1g} магнетита. Малая интенсивность этой моды относительно интенсивности фоновых мод гематита может быть объяснена как малым количеством Fe_3O_4 внутри МСМЧК, так и меньшим эффективным сечением рамановского рассеяния для Fe_3O_4 , чем для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Несмотря на продолжительный отжиг (20 h) в кислороде при температуре 700°C процесс окисления Fe_3O_4 в порах МСМЧК прошел не полностью. Ранее [22], в порах синтетических опалов полное превращение магнетита в гематит было достигнуто уже при температуре 500°C . Мы полагаем, что внутри МСМЧК все поры в приповерхностной области частиц спустя некоторое время закрываются, и молекулы кислорода больше не могут проникать к центру частицы. Первой причиной закрытия пор может служить то, что идет перекристаллизация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ через газовую фазу с участием паров воды [36]. Массоперенос идет в направлении от центра к внешней поверхности частиц, в результате чего размер кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и степень заполнения пор в приповерхностной области увеличиваются. Действительно, мы наблюдаем сужение дифракционных рефлексов гематита (рис. 2, кривая 4) по сравнению с рефлексами

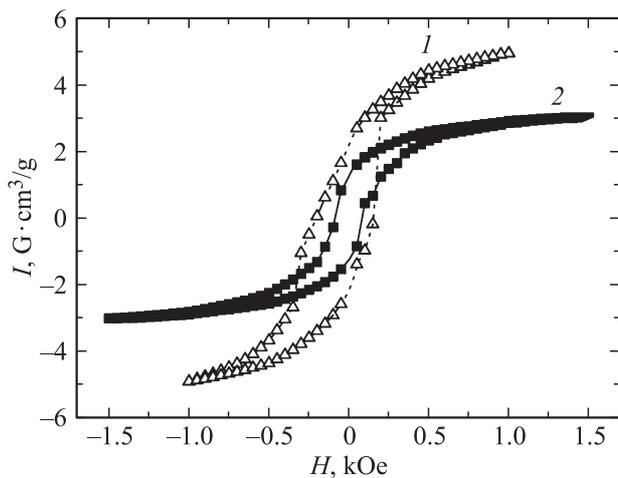


Рис. 4. Полевые зависимости магнитного момента синтезированных материалов при комнатной температуре: 1 — МСМЧК– Fe_3O_4 , 2 — частицы ядро–оболочка $m\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

материала, полученного из кристаллогидрата на первом этапе (рис. 2, кривая 2). Второй причиной закупорки пор, вероятно, является то, что в процессе отжига при температуре 700°C происходит размягчение материала МСМЧК — аморфного SiO_2 [37], при этом диаметр пор уменьшается и доступ кислорода к центру частиц прекращается. В результате остаются непрореагировавшие с кислородом нанокластеры Fe_3O_4 , расположенные в мезопорах в глубине МСМЧК, и образуется ядро состава $m\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (рис. 1, с). Область, ограниченная сферами, одна из которых является внешней поверхностью ядра, а вторая — внешней поверхностью МСМЧК, представляет собой оболочку $m\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, синтезированные нанокомпозитные частицы имеют гибридную структуру $m\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1, с).

Магнитные измерения МСМЧК, заполненных оксидами железа (рис. 4), выявляют поведение магнитного момента I образцов в процессе перемагничивания, обусловленное однодоменными состояниями нанокластеров ферримагнетика Fe_3O_4 , и демонстрируют изменение характера полевой зависимости $I(H)$ вследствие частичной трансформации Fe_3O_4 в антиферромагнетик $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Действительно, для каждого ферри- или ферромагнетика существует критический размер, ниже которого его частицы становятся однодоменными, и соответствующее ему значение размагничивающего поля H_c . В настоящей работе показано, что петля гистерезиса (рис. 4, кривая 1) магнитного момента демонстрирует характерное для однодоменного состояния ферримагнетика Fe_3O_4 [38] значение коэрцитивной силы при комнатной температуре, соответствующее размеру частицы магнетита ниже критического однодоменного [39]. Уменьшение значения коэрцитивной силы H_c и намагниченности насыщения (рис. 4, кривая 2) в частицах после частичного окисления Fe_3O_4 до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отражает уменьшение как

размеров однодоменных частиц магнетита, так и намагниченности насыщения в результате перехода части ферримагнитного магнетита в антиферромагнитный гематит.

4. Заключение

Разработан метод заполнения пор МСМЧК расплавом кристаллогидрата нитрата железа с одновременным термическим разложением кристаллогидрата, позволяющий формировать в порах нанокластеры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В термодинамически равновесных условиях гематит восстановлен до магнетита. Степень заполнения мезопор оксидами железа составила 30% от общего объема пор в частицах. Синтезированные частицы, содержащие магнетит, отожжены в кислороде для превращения Fe_3O_4 обратно в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что процесс окисления проходит не полностью, в результате образуются частицы со структурой ядро–оболочка, в которых в глубине МСМЧК мезопоры заполнены нанокластерами Fe_3O_4 , а ближе к внешней поверхности частиц в мезопорах содержится $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Характер и параметры полученных полевых зависимостей магнитного момента частиц до и после неполного окисления Fe_3O_4 в мезопорах служат экспериментальным подтверждением как образования нанокластеров магнетита, так и их частичной трансформации в гематит в результате проведенной технологической процедуры окисления.

В перспективе, синтезированные монодисперсные сферические частицы ядро–оболочка — $m\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут найти широкое применение в качестве МРТ контрастных средств и для магнитной гипертермии.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] A.G. Hu, Y.G. Tee, W.B. Lin. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12486 (2005).
- [2] L. Huo, W. Li, L. Lu, H. Cui, S. Xi, J. Wang, B. Zhao, Y. Shen, Z. Lu. *Chem. Mater.* **12**, 790 (2000).
- [3] S. Kalantari, M. Yousefpour, Z. Taherian. *Rare Met.* **4**, 1 (2016).
- [4] S. Xuan, F. Wang, J.M.Y. Lai, K.W.Y. Sham, Y.X.J. Wang, S.-F. Lee, J.C. Yu, C.H.K. Cheng, K.C. Leung. *Appl. Mater. Int.* **3**, 237 (2011).
- [5] Y.V. Kolen'ko, M. Bañobre-López, C. Rodríguez-Abreu, E. Carbó-Argibay, A. Sailsman, Y. Piñeiro-Redondo, M.F. Cerqueira, D.Y. Petrovykh, K. Kovnir, O.I. Lebedev, J. Rivas. *J. Phys. Chem. C* **118**, 8691 (2014).
- [6] G. Srajer, L.H. Lewis, S.P. Bader, A.J. Epstein, C.S. Fadley, E.E. Fullerton, A. Hoffmann, J.B. Ortright, K.M. Krishnan, S.A. Majetich, T.S. Rahman, C.A. Ross, M.B. Salamon, I.K. Schuller, T.C. Schulthess, J.Z. Sun. *J. Magn. Magn. Mater.* **307**, 1 (2006).

- [7] Д.А. Баранов, С.П. Губин. Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии **1**, 129 (2009).
- [8] I. Ursachi, A. Stancu, A. Vasile. *J. Colloid Interf. Sci.* **377**, 184 (2012).
- [9] M. Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud. *Chem. Mater* **11**, 2858 (1999).
- [10] S. Rostamizadeh, N. Shadjou, M. Azad, N. Jalali. *Catalysis Commun.* **26**, 218 (2012).
- [11] H.L. Ding, Y.X. Zhang, S. Wang, J.M. Xu, S.C. Xu, G.H. Li. *Chem. Mater.* **24**, 4572 (2012).
- [12] A. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222 (2007).
- [13] M.A. Gonzalez-Fernandez, T.E. Torres, M. Andrés-Vergés, R. Costo, P. Presa, C.J. Serna, M.P. Morales, C. Marquina, M.R. Ibarra, G.F. Goya. *J. Solid State Chem.* **182**, 2779 (2009).
- [14] Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, С.А. Яковлев, Д.А. Кириленко, В.Г. Голубев. *ФТТ* **56**, 995 (2014).
- [15] Y. Tian, D. Wu, X. Jia, B. Yu, S. Zhan. *J. Nanomaterials* **2011**, 1 (2011).
- [16] J.H. Lee, J. Jang, J. Choi, S.H. Moon, S.H. Noh, J. Kim, J. Kim, I. Kim, K.I. Park, J. Cheon. *Nature Nanotech.* **6**, 418 (2011).
- [17] M. Estrader, A. López-Ortega, I.V. Golosovsky, S. Estradé, A.G. Roca, G. Salazar-Alvarez, L. López-Conesa, D. Tobia, E. Winkler, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, A. Morphis, M. Vasilakaki, K.N. Trohidou, A. Gukasov, I. Mirebeau, O.L. Makarova, R.D. Zysler, F. Peiró, M. Dolores-Baró, L. Bergström, J. Nogués. *Nanoscale* **7**, 3002 (2015).
- [18] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. *Физ. хим. стекла* **37**, 38 (2011).
- [19] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Yu.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Nanotechnology* **24**, 155601 (2013).
- [20] V.Yu. Davydov, V.G. Golubev, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, N.V. Sharenkova, P. Brogueira, R. Schwarz. *Nanotechnology* **11**, 291 (2000).
- [21] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. *J. Nanopart. Res.* **17**, 82 (2015).
- [22] S.A. Grudinkin, S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. *J. Phys. Chem. C* **112**, 17855 (2008).
- [23] Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.Н. Смирнов, М.А. Яговкина, В.Ю. Григорьев, В.В. Романов, Н.Т. Баграев, В.Г. Голубев. *ФТТ* **58**, 12 (2016).
- [24] K. Wiczorek-Ciurawa, A.J. Kozak, *J. Therm. Anal. Calorim.* **58**, 647 (1999).
- [25] K.N. Orekhova, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev, D.A. Kirilenko, V.A. Kravets, M.V. Zamoryanskaya. *J. Alloys Comp.* **678**, 434 (2016).
- [26] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, V.P. Sakhnenko, D.A. Kurdyukov, Y.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **72**, 144409 (2005).
- [27] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, E. Elkaim, D.A. Kurdyukov, Y.A. Kumzerov. *Eur. Phys. J. B* **47**, 55 (2005).
- [28] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Microp. Mesop. Mater.* **223**, 225 (2016).
- [29] Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Кириленко, С.В. Коняхин, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев. *ФТТ* **58**, 12 (2016).
- [30] A.M. Jubb, H.C. Allen. *Appl. Mater. Interf.* **2**, 2804 (2010).
- [31] T.P. Martin, R. Merlin, D.R. Huffman, M. Cardona. *Solid State Commun.* **22**, 565 (1977).
- [32] K.F. McCarty. *Solid State Commun.* **68**, 799 (1988).
- [33] B. Verdes, I. Chira, M. Virgolichi, V. Moise. *U.P.B. Sci. Bull. B* **74**, 257 (2012).
- [34] U. Schwertmann, R.M. Cornell. *Iron oxides in the laboratory*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991). 138 p.
- [35] R.M. Cornell, R. Giovanoli, W. Shneider. *J. Chem. Technol.* **46**, 115 (1989).
- [36] Г. Шефер. *Химические транспортные реакции*. Мир, М. (1964). 194 с.
- [37] G.M. Gajiev, D.A. Kurdyukov, V.V. Travnikov. *Nanotechnology* **17**, 5349 (2006).
- [38] C.V. Thach, N.H. Hai, N. Chau. *J. Korean Phys. Soc.* **52**, 1332 (2008).
- [39] Дж. Кишвик. *Биогенный магнетит и магниторецепция*. Мир, М. (1990). Т. 41. 590 с.