

Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия раствором FeSO_4

© Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартыанов, С.С. Якушкин, М.А. Шуваева, О.А. Баяков*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия

* Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: helg@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2009 г.)

Состояние железа в наночастицах, полученных при пропитке силикагеля и оксида алюминия растворами сульфата Fe(II) , исследовано с помощью мессбауэровской методики. Обнаружено, что состояние железа зависит от природы носителя. На поверхности силикагеля образуются наночастицы гидрокси- и оксисульфатов трехвалентного железа, на поверхности оксида алюминия — наночастицы оксида железа. При увеличении концентрации ионов железа или размера железосодержащих частиц происходит гидратация поверхности частиц. При прокалке образцов на поверхности силикагеля в железосодержащих частицах формируется оксид $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в сильно разупорядоченном или аморфном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 46 „Магнитоупорядоченные наночастицы в каталитических системах: синтез, эволюция и физико-химические свойства“ программы № 27 Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

1. Введение

Железосодержащие наночастицы привлекают неослабевающий интерес исследователей благодаря большому количеству уже существующих и потенциально возможных практических применений. Оксиды железа, нанесенные на силикагель или оксид алюминия, являются катализаторами реакций селективного окисления сероводорода, дегидрирования этилбензола в стирол, конверсии водяного пара и др. С точки зрения возможных каталитических приложений наиболее перспективными являются катализаторы, содержащие наноразмерную активную фазу. В этом случае состояние железа в системе зависит не только от природы предшественника активного компонента, но и от типа носителя, который оказывает существенное влияние на размер и строение железосодержащих частиц.

При исследовании строения наноразмерных частиц традиционные методы структурного анализа становятся малоинформативными. В этой ситуации наиболее перспективной оказывается мессбауэровская спектроскопия, позволяющая идентифицировать состояние и свойства локального окружения железа.

В настоящей работе приводятся результаты исследования состояния железа в образцах катализаторов, полученных при пропитке силикагеля (FS) и оксида алюминия (FA) растворами сульфата Fe(II) и последующей термообработке.

2. Приготовление образцов. Методика эксперимента

Для приготовления образцов использовали силикагель марки КСКГ (ООО „ХромАналит“, удельная поверх-

ность $287 \text{ m}^2/\text{g}$, средний диаметр пор 141 \AA , объем пор $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$) и гранулированный оксид алюминия производства ЗАО „Промышленные катализаторы“ (удельная поверхность $224 \text{ m}^2/\text{g}$, средний диаметр пор 122 \AA , объем пор $0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$). Образцы носителей с размером гранул $0.25\text{--}0.5 \text{ mm}$ пропитывали по влагоемкости раствором сульфата Fe(II) (Iron(II) sulfate heptahydrate, ACS, 99 + %, CAS 7782-63-0) с последующей сушкой на воздухе при температуре 110°C .

Затем образцы прокачивали при различных температурах ($400, 500, 600, 700$ и 900°C) в муфеле в течение 4 h. Для приготовления образцов использовали растворы с тремя разными концентрациями железа: $0.015, 0.081$ и 0.203 g/ml в пересчете на безводный сульфат железа FeSO_4 , для обогащения изотопом ^{57}Fe в каждый образец добавляли примерно одинаковое количество ($\sim 0.09 \text{ g/ml}$) сульфата железа (II), приготовленного из металлической пластинки ^{57}Fe . Содержание железа в полученных образцах приведено в табл. 1.

Мессбауэровские исследования проводили при комнатной температуре с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ на порошковых поглотителях толщиной 0.5 mm . Изомерные химические сдвиги измеряли относительно металлического железа $\alpha\text{-Fe}$.

Мессбауэровские спектры представляют собой или квадрупольные дублеты, или их сумму с зеемановскими секстетамы в зависимости от температуры термообработки. Расшифровку спектров проводили в два этапа. На первом этапе из экспериментальных спектров извлекали распределения вероятности квадрупольных расщеплений $P(QS)$ и сверхтонких магнитных полей $P(H)$. При определении распределений вероятностей в качестве исходных групп подспектров использовали при необходимости или одну группу дублетов Fe^{3+} , или две группы

Таблица 1. Концентрация железа в образцах $\text{FeSO}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	$T = 500^\circ\text{C}$		$T = 600^\circ\text{C}$		$T = 700^\circ\text{C}$		$T = 900^\circ\text{C}$	
	Fe, %	SO_4^{2-} , %	Fe, %	SO_4^{2-} , %	Fe, %	SO_4^{2-} , %	Fe, %	SO_4^{2-} , %
0.5FS			0.69	0.36				
3FS			3.37	0.78	3.43	0.69	3.51	0.72
6FS			7.42	2.19				
0.5FA	0.37	0.66						
3FA	2.63	3.99			2.65	3.27		
6FA	5.06	7.2						

Таблица 2. Мессбауэровские параметры спектров образцов, полученных методом пропитки силикагеля водным раствором FeSO_4 с различной концентрацией

Образец	IS ± 0.005 mm/s	QS ± 0.02 mm/s	W ± 0.02 mm/s	A ± 0.03	Позиция
0.5FS	0.418	0.51	0.36	0.34	Fe1 — $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$
	0.422	0.82	0.30	0.27	Fe2 — $\text{FeOHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	0.429	1.16	0.37	0.29	Fe3 — FeOHSO_4
	1.096	1.88	0.28	0.02	Fe^{2+} в Fe1
	1.309	2.20	0.56	0.09	Fe^{2+} в Fe2
3FS	0.419	0.49	0.33	0.38	Fe1 — $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$
	0.426	0.80	0.31	0.34	Fe2 — $\text{FeOHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	0.420	1.13	0.30	0.17	Fe3 — FeOHSO_4
	1.157	1.61	0.36	0.04	Fe^2 в Fe1
	1.187	2.15	0.37	0.06	Fe^{2+} в Fe2
1.245	2.59	0.23	0.02	Fe^{2+} в Fe3	
6FS	0.420	0.51	0.34	0.34	Fe1 — $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$
	0.421	0.86	0.33	0.31	Fe2 — $\text{FeOHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	0.428	1.21	0.31	0.14	Fe3 — FeOHSO_4
	1.255	1.68	0.48	0.09	Fe^{2+} в Fe1
	1.292	2.29	0.46	0.11	Fe^{2+} в Fe2

дублетов Fe^{3+} и Fe^{2+} , или группу дублетов Fe^{3+} и группу секстетов Fe^{3+} . Для каждой группы подспектров подгонялись общие величины химических сдвигов. Особенности, обнаруживаемые на распределениях $P(\text{QS})$ и $P(H)$, свидетельствуют о возможных неэквивалентных позициях или состояниях железа в исследуемом материале. На основе полученной информации определяли число и примерные параметры неэквивалентных позиций и строили модельный спектр. На втором этапе путем варьирования всего набора параметров сверхтонкой структуры модельный спектр подгоняли к экспериментальному спектру.

3. Силикагель

3.1. Экспериментальные результаты. На рис. 1, *a* приведены мессбауэровские спектры исходных образцов с различным содержанием железа, полученных при пропитке силикагеля водными растворами сульфата железа $\text{Fe}(\text{II})$. На рис. 1, *b* и *c* показаны распреде-

ления вероятностей квадрупольных расщеплений для позиций, занятых катионами Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно. Особенности и максимумы на кривых распределений вероятностей указывают на наличие в образцах нескольких неэквивалентных позиций этих катионов. Результаты двухэтапной расшифровки спектров сведены в табл. 2. Величина изомерного химического сдвига IS характеризует электронную плотность на ядре железа, формальную валентность, координацию по лигандам и степень ковалентности связи. Величина квадрупольного расщепления QS характеризует степень отклонения локальной симметрии электрического поля на ядре от кубической. Ширина линии поглощения W в сравнении с естественной шириной 0.24 mm/s характеризует разброс параметров сверхтонкой структуры (IS и QS) для позиций данного сорта в материале, а площадь под парциальным спектром A — относительную заселенность данной позиции в образце железом.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии в системе нескольких неэквивалентных состояний железа, что указывает на многофазность и/или кристал-

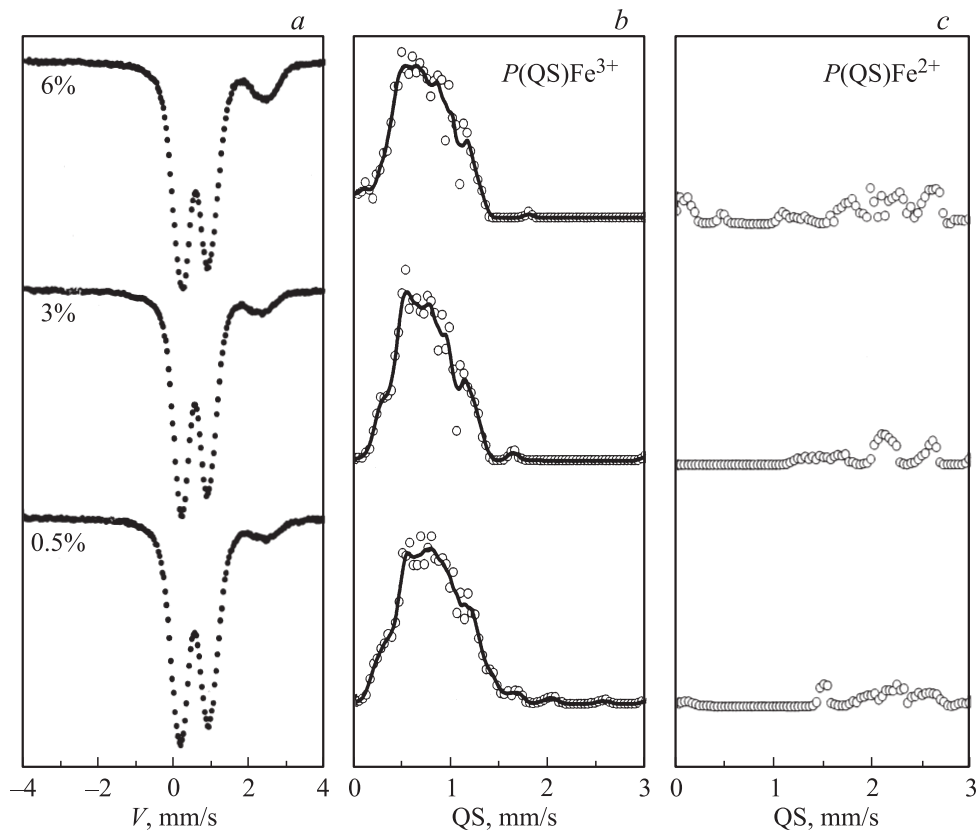


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов, полученных при пропитке силикагеля водными растворами сульфата железа с различной концентрацией ионов железа Fe(II) (a), и распределения вероятности квадрупольных расщеплений для катионов Fe³⁺ (b) и Fe²⁺ (c).

лографическую неоднородность материала. Величины химических сдвигов 0.42–0.43 mm/s характерны для высокоспинового Fe³⁺ катиона, имеющего октаэдрическую координацию по кислороду с высокой степенью ковалентности связи железо–кислород.

Величины химических сдвигов 1–1.3 mm/s присущи катиону Fe²⁺. Таким образом, исходные образцы, приготовленные пропиткой силикагеля раствором сульфата Fe(II) и высушенные при температуре 110°C, содержат железо в основном в трехвалентном состоянии. Доля железа в двухвалентном состоянии невелика.

3.2. Идентификация позиций. Мессбауэровская методика несет информацию о свойствах локального окружения иона железа, оставляя вопрос фазового состояния исследуемого материала открытым. Идентификация локального окружения возможна путем сравнения его параметров с параметрами локального окружения в материалах с известной кристаллической структурой. В нашем случае логично рассмотреть известные мессбауэровские параметры сульфатов, гидро-, оксосульфатов и гидратов. В табл. 3 приведены мессбауэровские параметры некоторых сульфатов.

Для сульфатов трехвалентного железа мессбауэровские параметры для различных локальных состояний немного различаются. Видимо, симметричная электрон-

ная оболочка Fe³⁺ достаточно объективно отражает симметрию окружения. Для сульфатов двухвалентного железа с различной степенью гидратации невозможно проследить корреляцию локальное состояние — величина мессбауэровского параметра. По-видимому, это свя-

Таблица 3. Мессбауэровские параметры спектров некоторых сульфатов

Сульфат		IS, mm/s	QS, mm/s	Литературная ссылка
Fe ³⁺	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.47–0.50	0	[1]
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 3H ₂ O	0.50–0.55	0.38	[1]
	Fe ₂ O(SO ₄) ₂	0.37–0.57	0	[1–3]
	Fe ₂ O(SO ₄) ₂ · xH ₂ O	0.41–0.43	0.4–0.69	[2]
	FeOHSO ₄	0.42–0.48	1.25–1.45	[2–4]
	FeOHSO ₄ · 2H ₂ O	0.44	0.97	[4]
Fe ²⁺	Fe ₂ O ₂ SO ₄	0.25	0.80	[3]
	FeSO ₄	1.15–1.47	2.78–2.90	[1]
	FeSO ₄ · H ₂ O	1.22–1.25	2.78–2.94	[1]
	FeSO ₄ · 3H ₂ O	1.18	2.88	[1]
	FeSO ₄ · xH ₂ O (x = 4–7)	1.27–1.35	2.67–3.27	[2]
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.21–1.25	2.88–3.20	[1]	

зано с большим валентным вкладом шестого электрона в оболочке Fe^{2+} , из-за которого ядра в меньшей степени „чувствует“ решеточный вклад в градиент электрического поля на ядре.

Сопоставление параметров спектров, наблюдаемых в катализаторах серии FS (табл. 2), с мессбауэровскими параметрами различных сульфатов железа (табл. 3) позволяет идентифицировать обнаруженные позиции железа в системе, полученной при пропитке силикагеля раствором $FeSO_4$.

В системе наблюдаются три позиции трехвалентного железа — Fe1, Fe2 и Fe3 — и три позиции двухвалентного железа. В исходных образцах все три позиции ионов Fe^{3+} имеют близкую заселенность. Позицию Fe1 можно идентифицировать как оксисульфат ($Fe_2O(SO_4)_2$), Fe2 — как гидрат гидроксисульфата ($FeOH(SO_4 \cdot 2H_2O)$), Fe3 — как гидроксисульфат трехвалентного железа ($FeOH(SO_4)$). Подчеркнем, что отнесение позиций к тому или иному соединению не означает наличие фазы, а лишь отражает близость электронного состояния железа в этих позициях к электронному состоянию в указанных массивных материалах.

Железо в двухвалентном состоянии в этих образцах составляет малую долю по сравнению с трехвалентным железом. Квадрупольные расщепления для этих позиций значительно меньше расщеплений для известных сульфатов Fe(II). Это наводит на мысль о том, что указанные позиции принадлежат структуре сульфатов Fe(III) и возникают в результате дефицита отрицательного заряда анионов в локальном окружении. Катионы Fe^{2+} размещаются в основном в позициях Fe1 и Fe2. При увеличении концентрации раствора $FeSO_4$ и доли более крупных частиц содержание Fe^{2+} возрастает. Можно предположить, что позиции Fe1 и Fe2 занимают ионы, находящиеся в объеме, а позиции Fe3 — на поверхности.

4. Оксид алюминия

4.1. Экспериментальные результаты. На рис. 2, *a* приведены мессбауэровские спектры исходных образцов (FA), полученных при пропитке оксида алюминия водными растворами с различной концентрацией ионов железа: 0.015, 0.081 и 0.203 g/ml в пересчете на безводный сульфат железа $FeSO_4$. На рис. 2, *b* показаны распределения вероятностей квадрупольных расщеплений для позиций, занятых катионами Fe^{3+} . Особенности на распределении вероятности квадрупольных расщеплений указывают на наличие в образцах нескольких неэквивалентных позиций железа. Результаты двухэтапной расшифровки спектров приведены в табл. 4.

В системе наблюдаются три позиции железа, различающиеся степенью искажения локального окружения. Химические изомерные сдвиги характерны для Fe^{3+} , находящегося в октаэдрической координации по кислороду. По мере увеличения концентрации железа их

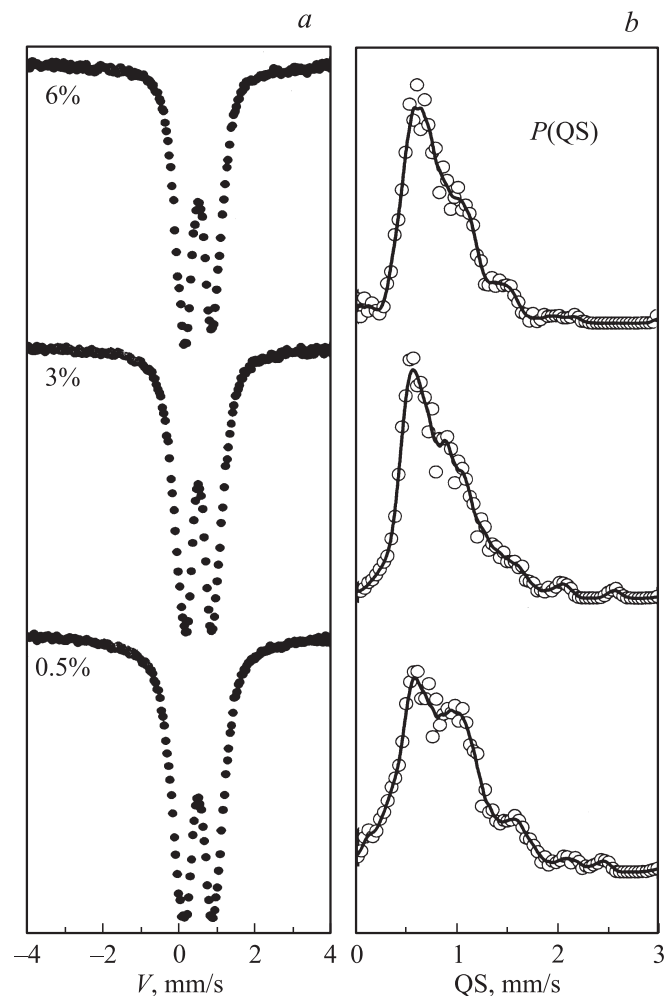


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов, полученных при пропитке оксида алюминия водными растворами $FeSO_4$ с различной концентрацией железа Fe(II) (*a*), и распределения вероятности квадрупольных расщеплений для катионов Fe^{3+} (*b*).

величины заметно возрастают. Моделирование экспериментального спектра образца 0.5FA требует введения синглета с очень большой шириной линии и малым химсдвигом.

4.2. Идентификация позиций. Величины изомерных химических сдвигов, наблюдаемые в образцах FA, характерны для ряда оксидных и гидроксидных соединений железа, мессбауэровские параметры которых приведены в табл. 5. Видно, что величина химического изомерного сдвига немного возрастает при переходе от оксидов к гидроксидам железа: от 0.33 mm/s для $\alpha-Fe_2O_3$ до 0.40 mm/s для ферригидрита бактериального происхождения (табл. 5). При уменьшении размера частиц оксидов и гидроксидов и их переходе в суперпарамагнитное состояние (SPM) в спектрах наблюдаются дополнительные позиции с большей величиной квадрупольного расщепления по сравнению с массивным материалом. В литературе высказываются различные точки зрения на возникновение искаженных позиций. В работах [5,12,13]

Таблица 4. Мессбауэровские параметры спектров образцов, полученных методом пропитки оксида алюминия водными растворами FeSO₄ с различной концентрацией

Образец	IS ±0.005 mm/s	QS ±0.02 mm/s	W ±0.02 mm/s	A ±0.03	Позиция
0.5FA	0.359	0.56	0.34	0.25	Fe1 (кубическая)
	0.349	0.97	0.50	0.56	Fe2 (гексагональная)
	0.346	1.54	0.28	0.03	Fe3 (межблочная)
	0.190	0	1.46	0.16	Релаксационный спектр
3FA	0.369	0.57	0.33	0.39	Fe1 (кубическая)
	0.365	0.93	0.45	0.52	Fe2 (гексагональная)
	0.396	1.41	0.43	0.09	Fe3 (межблочная)
6FA	0.374	0.57	0.37	0.41	Fe1 (кубическая)
	0.382	0.84	0.41	0.42	Fe2 (гексагональная)
	0.410	1.23	0.39	0.16	Fe3 (межблочная)

Таблица 5. Мессбауэровские параметры спектров некоторых оксидов и гидроксидов железа

Соединение	IS, mm/s	QS, mm/s	Позиция	Литературная ссылка
SPM α -Fe ₂ O ₃	0.30–0.33	0.52 0.80–0.92	Объем Поверхность	[5]
SPM β -Fe ₂ O ₃	0.36 0.37	0.69 0.90		[6–8]
β -FeOOH	0.36–0.38 0.38	0.51–0.56 0.92–0.96	O ₂ (OH) ₄ O ₃ (OH) ₃	[9–11]
γ -FeOOH	0.36–0.37	0.54–0.7 1.10	Объем Поверхность	[12,13]
Fe ₅ HO ₈ · 4H ₂ O	0.36–0.38	0.60	6L	[12,14]
	0.37–0.38	0.96	2L	
	0.34–0.36	0.54–0.57		[15,16]
	0.34–0.35	0.87–1.00		
	0.38–0.40	0.52–0.59	Fe1 (кубическая)	[17,18]
	0.38–0.41	0.89–1.06	Fe2 (гексагональная)	
	0.39–0.40	1.31–1.53	Fe3 (межблочная)	
0.39–0.40	1.80–1.85	Fe4 (поверхностная)		

искаженные позиции относят к поверхностным катионам. В работах [9–11] два сорта позиций связывают с различной конфигурацией лигандов двух типов в координационном октаэдре (кислород и гидроксильная группа). Авторы работы [12] полагают, что две позиции связаны с областями ферригидрита, имеющими различную степень кристалличности: 6L — области с высокой степенью кристалличности дают шесть линий рентгеновской дифракции, 2L — рентгеновский спектр с двумя линиями.

В ферригидрите бактериального происхождения, химический состав которого соответствует формуле Fe₅HO₈ · 4H₂O, обнаруживаются до четырех неэквивалентных позиций железа [17,18]. При этом химсдвиг превосходит по величине химсдвига в известных гидроксидов, вероятно за счет избытка кристаллической воды. На основе данных нейтронографических [19] и мессбау-

эровских [17,18] исследований сделано предположение о том, что возникновение неэквивалентных позиций в плохо окристаллизованных ферригидритах связано с различной упаковкой лигандных слоев. При плотной кубической упаковке последовательность лигандных слоев представляется как ABCABC... При этой упаковке образуются как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции, соседние координационные октаэдры связаны ребром. Локальная симметрия в октаэдрах, связанных ребром, относительно высока. Эти позиции в табл. 4 мы обозначили как Fe1. Такие позиции встречаются в шпинелях и в сдвоенных слоях железа в ферригидрите.

Плотная гексагональная упаковка лигандов создает последовательность ABAB..., координационные октаэдры связаны гранью. В этом случае катионы железа соседних октаэдров оказываются на кратчайшем расстоянии

друг от друга, в результате чего взаимно отталкиваются, тем самым понижая локальную симметрию. Такие позиции мы обозначили как Fe2. Они реализуются в решетке гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и в одиночных слоях железа в ферригидрите. В плохо окристаллизованных наноразмерных частицах ферригидрита строгая последовательность лигандных слоев нарушается, и лигандная подрешетка представляет собой набор случайных последовательностей кислородов и гидроксильных групп с элементами гексагональной и кубической упаковок. Относительная заселенность позиций Fe1 и Fe2 зависит от соотношения реализующихся упаковок лигандных слоев. Идеализованная структура ферригидрита характеризуется последовательностью слоев $ABACACABACAC \dots$, обеспечивающей отношение заселенностей Fe1 и Fe2 2 : 1, которое наблюдается в достаточно хорошо окристаллизованных ферригидритах.

5. Обсуждение результатов

В исходных образцах катализаторов серии FA наблюдаются три неэквивалентные позиции железа (табл. 4). Позиции Fe1 можно отнести к ионам железа с преимущественно кубической упаковкой лигандных слоев, позиции Fe2 — к областям с гексагональной упаковкой. Позиции Fe3 могут представлять межблочное или поверхностное железо. При пропитке оксида алюминия водным раствором с малой концентрацией ионов железа (0.5 mass.%) величина химического сдвига (0.35 mm/s) характеризует катионы Fe^{3+} , находящиеся в кислородном окружении. Преимущественная заселенность позиций Fe2 свидетельствует о том, что в материале реализуется в основном гексагональная упаковка ионов кислорода. Видимо, гексагональная кристаллическая структура подложки (оксида алюминия) способствует формированию плотной гексагональной упаковки кислорода тонкого слоя нанесенного соединения железа. Можно предположить, что регулярность и малая постоянная решетки подложки являются причиной вытеснения сульфат-иона из осадка.

При увеличении концентрации ионов железа в образцах FA возрастает величина химического сдвига для всех позиций, при этом наиболее сильный рост наблюдается для позиций Fe3. Это связано с тем, что при увеличении размера частиц уменьшается влияние подложки и происходит гидратация материала. Значительное увеличение химсдвига для позиций Fe3 свидетельствует о том, что вода преимущественно связана с межблочным железом. Вопрос о том, является ли эта вода кристаллической или представлена гидроксильными группами, остается открытым. При увеличении концентрации ионов железа возрастает заселенность железа, связанного с кубической упаковкой лигандов, что также отражает уменьшение влияния подложки при увеличении размера железосодержащих частиц. Увеличение заселенности позиций межблочного железа Fe3, видимо, связано с

выравниванием заселенностей областей материала с кубической и гексагональной упаковкой лигандов, когда размер границы раздела между областями становится максимальным.

В спектре образца 0.5FA выделяется синглет с очень большой шириной линии поглощения. Этот синглет, по всей видимости, представляет собой релаксационный неразрешенный секстет, обусловленный одиночными атомами железа, внедренными в объем оксида алюминия и испытывающими эффект медленной релаксации [20].

При пропитке силикагеля водным раствором FeSO_4 и последующей сушке на воздухе при 110°C образуются железосодержащие наночастицы, в которых ионы железа находятся в основном в трехвалентном состоянии и располагаются в октаэдрических позициях. Большие величины изомерных химических сдвигов по сравнению с таковыми в окисных соединениях железа свидетельствуют о том, что железо связано с лигандами SO_4^{2-} . В системе обнаружены три неэквивалентные позиции ионов железа, локальное окружение которых близко к наблюдаемому окружению в оксисульфате $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, гидроксисульфате FeOHSO_4 и дигидрате гидроксисульфата $\text{FeOHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Судя по величине мессбауэровских параметров, небольшое количество двухвалентного железа не принадлежит FeSO_4 , а формируется в решетках обнаруженных сульфатов за счет локального дефицита заряда анионов. Вероятно, аморфность структуры силикагеля не создает условий для формирования оксидов, а способствует образованию сульфатов с большими межионными расстояниями.

6. Влияние термообработки на состояние Fe в образцах, полученных пропиткой силикагеля водным раствором FeSO_4

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры образцов 0.5FS, 3FS и 6FS, измеренные при комнатной температуре после прокалки при различных температурах. Из анализа формы спектров видно, что исходные образцы содержат небольшое количество двухвалентного железа, величина которого увеличивается при увеличении концентрации нанесенного железа. Спектры образца 0.5FS представляются квадрупольными дублетами, которые практически не изменяются при увеличении температуры термообработки до 700°C . В спектре образца 3FS при температуре термообработки, превышающей 500°C , появляется зеемановский секстет, интенсивность которого возрастает с температурой отжига. В спектре образца 6FS при температуре отжига 500°C появляется особенность, которая исчезает выше 600°C . По-видимому, эта особенность представляет метастабильную фазу. Интенсивность секстета в образце 6FS больше интенсивности секстета в образце 3FS при соответствующих температурах, что свидетельствует о формировании маг-

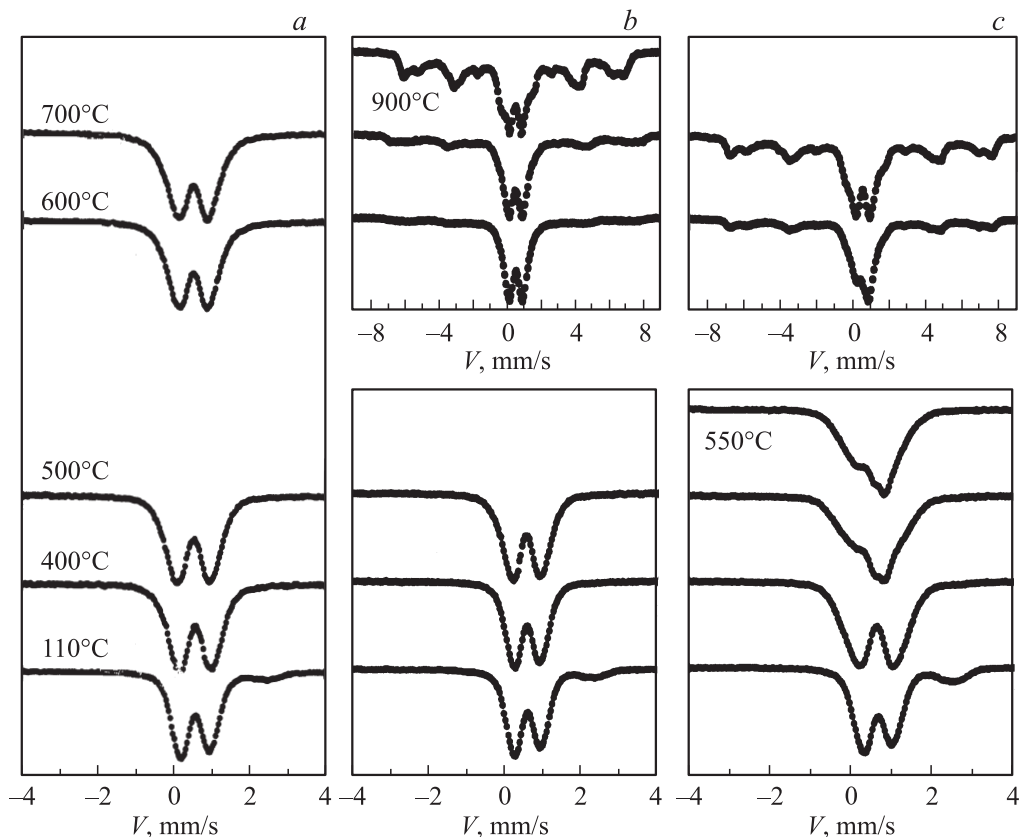


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов 0.5FS (a), 3FS (b) и 6FS (c) для различных температур прокалики исходных образцов на воздухе.

нитоупорядоченной фазы в образце 6FS на более ранних стадиях термообработки.

Мы провели двухэтапную расшифровку спектров, при которой модельный спектр строился на основе вероятностей распределения квадрупольных расщеплений для дублетов и сверхтонких полей для секстетов. Результаты расшифровки в виде зависимостей мессбауэровских параметров от температуры отжига для основных позиций железа представлены на рис. 4.

Термообработка исходных образцов катализаторов при температурах менее 400°C не приводит к существенным изменениям мессбауэровских спектров, за исключением изменений, связанных с окислением небольшой примеси двухвалентного железа до трехвалентного состояния. При 500°C во всех образцах резко уменьшается химический сдвиг — до величин, характерных для оксида железа, что свидетельствует о превращении сульфата в оксид железа. Для образца 0.5FS (рис. 4, a) вплоть до самых высоких температур прокалики образуются наноразмерные частицы оксида железа с преимущественно гексагональной упаковкой атомов кислорода, о чем свидетельствует возрастание заселенностей позиций Fe2 по сравнению с позициями Fe1.

В образцах с более высокой концентрацией железа (образец 3FS) при температуре прокалики выше 500°C

происходит спекание оксидных образований до довольно крупных частиц магнитоупорядоченной фазы, о чем свидетельствует появление в спектре секстета. При малых размерах частиц (ниже 500°C) становятся существенными термические флуктуации магнитного момента частицы, и они переходят в так называемое суперпарамагнитное состояние. Суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре для большинства магнитных оксидов наблюдается при размере частиц менее 20 nm [21]. При температуре прокалики 500°C в образце 3FS растет заселенность позиций Fe2 (рис. 4, b), соответствующих гексагональной упаковке атомов кислорода.

В формировании магнитоупорядоченной фазы при температуре прокалики 600°C участвуют ионы железа, находящиеся в позициях с гексагональной и кубической упаковкой атомов кислорода, в меньшей мере в этом процессе участвует межблочное железо (позиция Fe3). Доля магнитоупорядоченной фазы при температуре прокалики 900°C составляет 70% от общего содержания железа в системе.

При прокалике исходных образцов 6FS наблюдается дополнительная позиция ионов железа (обозначенная на рис. 4, c как S), которая характеризуется следующими мессбауэровскими параметрами: $IS = 0.54\text{ mm/s}$, $QS = 0.28\text{ mm/s}$ и $W = 0.37\text{ mm/s}$. При температу-

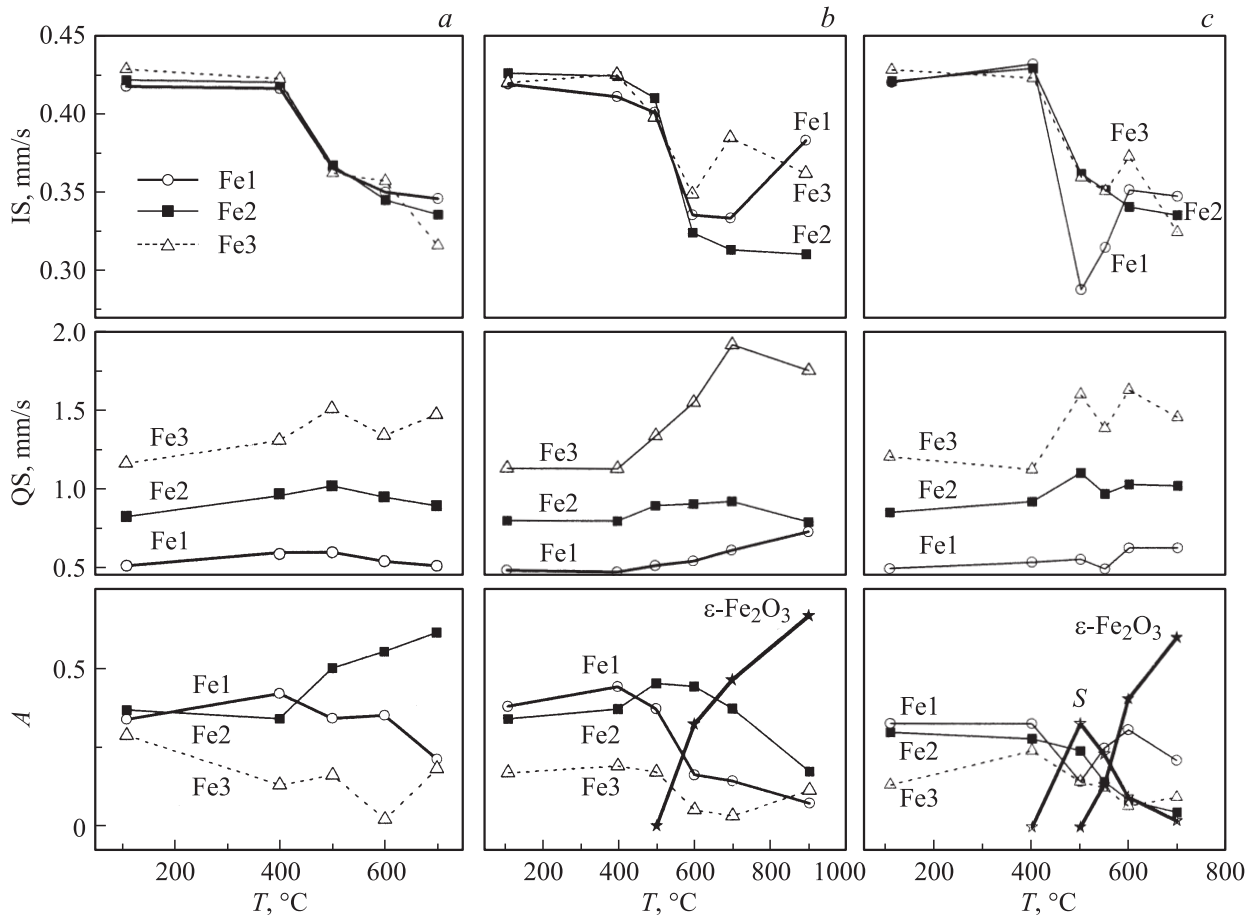


Рис. 4. Зависимость изомерного химического сдвига IS, квадрупольного расщепления QS и заселенности неэквивалентных позиций железа A от температуры прокалики образцов 0.5FS (a), 3FS (b) и 6FS (c).

ре прокалики 600°C концентрация этой позиции составляет 34%. При этом наблюдаемые мессбауэровские параметры близки к параметрам сульфат-гидрата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [1] (табл. 3). Увеличение температуры прокалики до 700°C приводит к исчезновению позиции S, что свидетельствует о метастабильности наблюдаемого состояния железа.

7. Фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Мессбауэровские параметры магнитоупорядоченной фазы, образующейся при прокалике образцов силикагеля, пропитанных по влагоемкости водным раствором сульфата Fe(II), приведены в табл. 6. Сопоставление параметров наблюдаемых спектров с литературными данными [22,23] позволяет полагать, что при прокалике исходных образцов серии FS при температурах более 500°C образуются частицы оксида железа $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В табл. 6 в столбце W_{34-16} приведены значения ширины внутренних (3 и 4) и внешних (1 и 6) линий секстетов. В случае совпадения указанных величин приведено одно число.

Наиболее близки к литературным данным параметры для тетраэдрических позиций A4. Величины сверхтонких полей для октаэдрических позиций в исследованных образцах заметно меньше, чем описанные в работах [22,23]. В то же время обращает на себя внимание большая ширина наблюдаемых нами линий секстетов. Уширение внешних линий секстета по сравнению с внутренними линиями для позиций B1 обусловлено разбросом величин сверхтонких полей на ядрах ионов Fe^{3+} . Для позиций B2 и B3 не наблюдается подобного эффекта, и в данном случае большие ширины линий свидетельствуют о разбросе величин электронной плотности и градиента электрического поля. Можно предположить, что формирующийся оксид $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существенно отличается от кристаллического состояния, описанного в работах [22,23].

Результаты исследования кристаллической структуры $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом рентгеновской дифракции ранее позволили определить группу симметрии [22] и уточнить координаты атомов [24]. Было показано, что структура $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ строится на основе плотной упаковки кислорода с чередованием слоев $ABAC\dots$. В результате такой упаковки в решетке образуются октаэдрические (B)

Таблица 6. Мессбауэровские параметры спектров фазы ϵ -Fe₂O₃, образующейся при прокалке образцов, полученных методом пропитки силикагеля водными растворами FeSO₄, и известные из литературы температуры Нееля, вычисленные для различных распределений катионов железа по позициям ϵ -Fe₂O₃

	IS ±0.005 mm/s	H ±5 kOe	QS ±0.02 mm/s	W ₃₄₋₁₆ ±0.02 mm/s	A ±0.03	Позиция	T _N , К
3FS 900°C	0.390	436	-0.52	0.22-0.64	0.224	B1	470
	0.389	388	-0.25	0.85	0.297	B2	
	0.347	343	0	1.04	0.124	B3	
	0.239	251	-0.23	1.06	0.355	A4	
6FS 700°C	0.394	443	-0.50	0.24-0.57	0.218	B1	658
	0.402	395	-0.25	0.95	0.360	B2	
	0.292	339	0	1.18	0.118	B3	
	0.220	256	-0.33	1.02	0.300	A4	
ϵ -Fe ₂ O ₃ [22]	0.37	450	-0.19	0.24	0.239	B1	340
	0.39	452	-0.06	0.24	0.239	B2	
	0.38	395	0	0.37	0.268	B3	
	0.21	262	-0.07	0.42	0.254	A4	
ϵ -Fe ₂ O ₃ [23]	0.38	448	-0.05		0.194	B1	306
	0.36	446	-0.19		0.208	B2	
	0.37	391	-0.02		0.351	B3	
	0.21	258	-0.05		0.247	A4	
ϵ -Fe ₂ O ₃ (A/B = 0.25, расчет)					0.25	B1	369
					0.25	B2	
					0.25	B3	
					0.25	A4	
ϵ -Fe ₂ O ₃ (A/B = 0.4, расчет)					0.2	B1	236
					0.2	B2	
					0.2	B3	
					0.4	A4	

и тетраэдрические (A) позиции железа в отношении $A/B = 0.25$ при упорядоченном распределении катионов и в отношении $A/B = 0.4$ при разупорядоченном распределении.

В наших материалах заметно отклонение отношения заселенностей A/B от упорядоченной и разупорядоченной структур ϵ -Fe₂O₃, что, вероятно, указывает на сильно разупорядоченное распределение катионов железа по кристаллографическим позициям оксида или на его аморфность. Видимо, случайная совокупность элементов кубической и гексагональной упаковок атомов кислорода в наноразмерных образованиях железа способствует формированию случайного катионного распределения. Степень беспорядка влияет на относительную заселенность тетраэдрических и октаэдрических позиций. Необходимо заметить, что в ферригидридах бактериального происхождения, структура которых характеризуется случайной последовательностью кубической и гексагональной упаковок лигандов, при прокалке на воздухе образуется аморфная ферритная фаза [18] с мессбауэровскими параметрами, близкими к случаю ϵ -Fe₂O₃.

В работе [22] высказано предположение, что ϵ -Fe₂O₃ является неколлинеарным четырехподрешеточным ферромагнетиком. В то же время из результатов измерения

магнитной восприимчивости на малых (130 Å) частицах ϵ -Fe₂O₃ в работе [25] сделан вывод о том, что этот оксид является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 480$ К. Мы провели анализ обменных взаимодействий в структуре ϵ -Fe₂O₃ в рамках модели косвенной связи [26,27], который позволяет не только вычислить значения интегралов обмена, но и предсказать магнитную структуру и оценить температуру Нееля. Согласно этой модели, структуру ϵ -Fe₂O₃ можно охарактеризовать пятью интегралами катион-катионного обменного взаимодействия: тремя интегралами, которые описывают взаимодействие катионов Fe³⁺, занимающих октаэдрические позиции,

$$J(180^\circ) = -\frac{4}{25} \left(\frac{8}{9} b^2 + c^2 \right) U \quad (-11.6 \text{ К}),$$

$$J(131^\circ) = -\frac{4}{25} \left(\frac{8}{9} b^2 + c^2 \right) U |\cos 131^\circ| \quad (-7.6 \text{ К}),$$

$$J(90^\circ) = -\frac{4}{75} c(8b + c) U \quad (-18.2 \text{ К}),$$

интегралом, который описывает межподрешеточное (AB) взаимодействие между катионами Fe³⁺ в тетраэд-

Таблица 7. Интегралы межподрешеточных обменных взаимодействий в структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в К), предсказываемые моделью косвенной связи

	1	2	3	4
1	-36.4	-52.6	-55.6	-27.7
2	-52.6	0	-54.6	-110.8
3	-55.6	-54.6	-37.6	-83.1
4	-27.7	-110.8	-83.1	-285.2

Таблица 8. Интегралы межподрешеточных обменных взаимодействий в структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в К), предсказываемые моделью косвенной связи для случая восьми магнитных подрешеток

	1 ↑	1 ↓	2 ↑	2 ↓	3 ↑	3 ↓	4 ↑	4 ↓
1 ↑	0	-36.4	-26.8	-25.8	-29.8	-25.8	0	-27.7
1 ↓	-36.4	0	-25.8	-26.8	-25.8	-29.8	-27.7	0
2 ↑	-26.8	-25.8	0	0	-18.2	-36.4	-55.4	-55.4
2 ↓	-25.8	-26.8	0	0	-36.4	-18.2	-55.4	-55.4
3 ↑	-29.8	-25.8	-18.2	-36.4	0	-36.4	-27.7	-55.4
3 ↓	-25.8	-29.8	-36.4	-18.2	-36.4	0	-55.4	-27.7
4 ↑	0	-27.7	-55.4	-55.4	-27.7	-55.4	0	-285.2
4 ↓	-27.7	0	-55.4	-55.4	-27.7	-285.2	0	0

рических и октаэдрических позициях,

$$J(125^\circ) = -\frac{4}{75} a(2b + 3c)U \quad (-27.7 \text{ К}),$$

и интегралом, который описывает внутримолекулярное взаимодействие между катионами Fe^{3+} в тетраэдрических позициях,

$$J(110^\circ) = -\frac{6}{25} a^2 U \quad (-285.2 \text{ К}).$$

В этих формулах a, b и c — параметры электронного переноса кислород–катион, представляющие собой квадрат коэффициента примешивания в выражении для антисвязывающей молекулярной орбитали. Параметр a характеризует перенос в геометрии тетраэдра, b и c — перенос в геометрии октаэдра для σ - и π -связи соответственно. U — энергия возбуждения электрона при переходе с иона кислорода на Fe^{3+} . В соответствии с литературными данными [27] эти параметры для оксидных шпинелей имеют следующие значения: $a = 0.08$, $b = 0.02$, $c = 0.01$ и $U = 8 \text{ eV}$. В $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ межионное расстояние в тетраэдре близко к соответствующему расстоянию в шпинелях. Расстояние в октаэдре заметно меньше. Учитывая сильную зависимость интеграла переноса от межионного расстояния для структуры $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, можно принять $a = 0.08$, $b = 0.025$, $c = 0.015$ и $B = 8 \text{ eV}$. Оценки значений интегралов обмена в структуре исследуемого нами оксида приведены после формул в скобках. С учетом числа ближайших соседей нами получены значения межподрешеточных

взаимодействий для упорядоченной структуры $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предложенной в [22] (табл. 7). Кристаллографические подрешетки обозначены в соответствии с обозначением катионов в [22].

Все интегралы имеют отрицательные значения, т. е. способствуют антиферромагнитному упорядочению. Максимальное взаимодействие модель предсказывает для ближайших катионов в тетраэдрическом окружении (-285 К). Это приведет к разделению катионов, находящихся в тетраэдрической координации, на две антиферромагнитные подрешетки, что повлечет за собой разделение на дополнительные подрешетки и октаэдрических катионов. Таким образом, четыре кристаллографические подрешетки разбиваются на восемь магнитных подрешеток. Полученные значения интегралов обменных взаимодействий для такой модели представлены в табл. 8.

Анализ соотношения величин интегралов обмена в этой системе приводит к определению взаимной ориентации подрешеточных магнитных моментов, которая показана в таблице стрелками при номерах подрешеток. Предсказываемая моделью косвенной связи магнитная структура $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (взаимная ориентация магнитных моментов) показана на рис. 5 стрелками при номерах кристаллографических позиций. Температура Нееля такой системы $T_N = 369 \text{ К}$ заметно отличается от экспериментальной $T_N = 480 \text{ К}$ [25].

Данные табл. 6 и 7 получены для упорядоченной структуры $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т. е. для $A/B = 0.25$. В работе [22] рассматривается возможность неупорядоченного распределения катионов железа по позициям $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при которой отношение заселенностей позиций $A/B = 0.4$. Поскольку B -позиции имеют равную заселенность, модель косвенной связи предсказывает $T_N = 236 \text{ К}$. Таким образом, температура Нееля существенно зависит от катионного распределения. В структурах, где число вакантных позиций больше числа входящих ионов

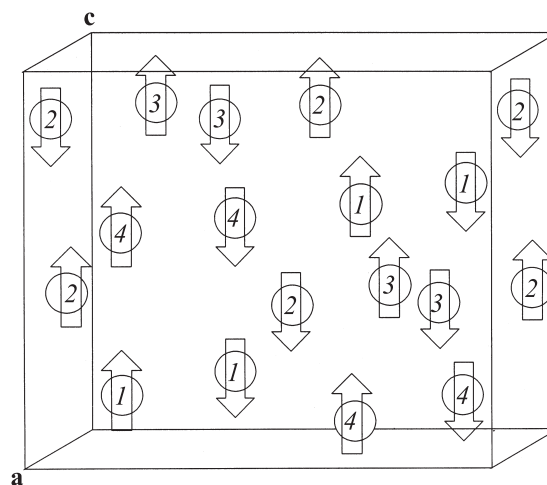


Рис. 5. Магнитная структура $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показаны только катионы железа. Стрелки при номерах подрешеток указывают взаимное направление магнитных моментов катионов.

железа, возможно случайное распределение катионов по позициям, что и приводит к наблюдаемой зависимости. Мессбауэровская методика способна измерить заселенности неэквивалентных позиций в материале, т. е. определить реализующееся катионное распределение. Это распределение для оксидов $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, известных из литературы [22,23], и для фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обнаруженной в образцах, полученных методом пропитки силикагеля сульфатом железа, приведено в столбце А табл. 6. Температуры Нееля, оцененные для этих катионных распределений, приведены в последнем столбце табл. 6. Видно, что температура Нееля $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может существенно зависеть от условий синтеза оксида.

Итак, образующийся в исследуемой нами системе оксид $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой восьмиподрешеточный антиферромагнетик. Малые частицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут иметь ненулевой результирующий магнитный момент вследствие „паразитного“ момента, возникающего на поверхности кристаллитов, или за счет схода моментов магнитных подрешеток.

8. Заключение

Суммируя полученные в работе данные, можно сделать вывод о том, что в образцах, полученных пропиткой по влагеомкости силикагеля водным раствором Fe(II)-сульфата, образуются наночастицы гидрокси- и окисульфатов трехвалентного железа. Ядро частиц представляет собой Fe(III)-окисульфат, а поверхность — Fe(III)-гидроксисульфатгидрат. Небольшая часть железа в объеме частиц находится в двухвалентном состоянии, вероятно за счет дефицита анионного заряда. Содержание Fe^{2+} возрастает при увеличении концентрации железа. Прокалка исходных образцов, содержащих 0.5 mass.% Fe, приводит к образованию частиц оксида железа с преимущественно гексагональной упаковкой атомов кислорода. При прокалке образцов с большей концентрацией железа (3FS) при температурах более 500°C происходит спекание оксидных частиц и образование частиц оксида железа $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с характерным размером ~ 20 nm. В образцах, содержащих 6 mass.% Fe (6FS), при температурах прокалки $500\text{--}700^\circ\text{C}$ существует метастабильная фаза сульфат-гидрата. При этом в образцах 6FS при температурах прокалки выше 500°C также образуются частицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причем их количество увеличивается с увеличением температуры прокалки.

Образующиеся частицы оксида железа $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ структурно сильно неоднородны или аморфны. Вероятно, распределение железа по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям носит случайный характер. Анализ обменных взаимодействий в структуре $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в рамках модели косвенной связи приводит к выводу о том, что этот оксид железа является восьмиподрешеточным антиферромагнетиком с сильной зависимостью температуры Нееля от степени упорядочения железа по кристаллографическим позициям.

В образцах, полученных пропиткой по влагеомкости оксида алюминия водным раствором Fe(II)-сульфата, образуются оксидные частицы железа, что, вероятно, обусловлено регулярностью кристаллической решетки носителя. Образующийся оксид железа представляет собой ансамбль блоков с элементами гексагональной и кубической упаковки кислорода. При увеличении концентрации железа увеличивается доля блоков с кубической упаковкой, и в межблочное пространство начинает входить вода.

Список литературы

- [1] V. Petkova, Y. Pelovski. *J. Thermal Analysis Calorimetry* **64**, 1025; 1037 (2001).
- [2] Y. Pelovski, V. Petkova, S. Nikolov. *Thermochim. Acta* **274**, 273 (1996).
- [3] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, F. Schrey. *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 666 (1970).
- [4] K.S. Neto, V.K. Garg. *J. Anorg. Nucl. Chem.* **37**, 2287 (1975).
- [5] A.M. Van der Kraan. *Phys. Status Solidi A* **18**, 215 (1973).
- [6] R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, P. Pikal. *Hyperfine Interact.* **120/121**, 497 (1999).
- [7] R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova. In: *Mossbauer spectroscopy in materials science / Eds M. Miglerini, D. Petridis. Kluwer Academic Publ., Dordrecht* (1999). P. 49.
- [8] Y. Ikeda, M. Takano, Y. Bando. *Bull. Ist. Chem. Res. Kyoto Univ.* **64**, 249 (1986).
- [9] D.G. Chambaere, E. De Grave, R.L. Vanleerbeerghe, R.E. Vandenberghe. *Hyperfine Interact.* **20**, 249 (1984).
- [10] D. Chambaere, A. Govaert, J. de Sitter, E. de Grave. *Solid State Commun.* **26**, 657 (1978).
- [11] D. Chambaere, E. De Grave. *J. Magn. Magn. Mater.* **42**, 263 (1984).
- [12] R.E. Vandenberghe, E. De Grave, C. Landuydt, L.H. Bowen. *Hyperfine Interact.* **53**, 175 (1990).
- [13] E. De Grave, R.M. Persoons, D.G. Chambaere, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen. *Phys. Chem. Miner.* **13**, 61 (1986).
- [14] E. Murad. *J. Magn. Magn. Mater.* **74**, 153 (1988).
- [15] D.R. Mabe, A.M. Khasanov, J.G. Stevens. *Hyperfine Interact.* **165**, 209 (2005).
- [16] J.G. Stevens, A.M. Khasanov, M.S.G. White. *Hyperfine Interact.* **151/152**, 283 (2003).
- [17] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, В.П. Ладыгина, Р.С. Исхаков, П.П. Пустошилов. *Неорган. материалы* **43**, 1 (2007).
- [18] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина. *Изв. РАН. Сер. физ.* **71**, 1310 (2007).
- [19] E. Jansen, A. Kyek, W. Schafer, U. Schwertmann. *Appl. Phys. A* **74** (Suppl.), S1004 (2002).
- [20] W.K. Wertheim, J.P. Remeika. *Phys. Lett.* **10**, 14 (1964).
- [21] И.П. Суздаев. *Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. Атомиздат, М.* (1979). 192 с.
- [22] E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet. *J. Solid State Chem.* **139**, 93 (1998).
- [23] R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou, G. Hadjipanayis. *J. Rad. Nucl. Chem.* **255**, 413 (2003).
- [24] K. Kelm, W. Mader. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 2383 (2005).
- [25] I. Dezsi, J.M.D. Coey. *Phys. Status Solidi A* **15**, 681 (1973).
- [26] М.В. Еремин. *ФТТ* **24**, 423 (1982).
- [27] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. *ФТТ* **36**, 1923 (1994).