

Костюхин Егор Максимович

«Микроволновый синтез наноразмерных частиц железосодержащих оксидов и их физико-химические и каталитические свойства»

Шифр специальности - 1.4.4. Физическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

Е-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

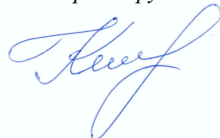
Дата размещения полного текста диссертации на сайте института <http://zioc.ru/>
24 ноября 2021 года

Дата приема к защите

29 ноября 2021 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>
01 декабря 2021 года

на правах рукописи



Костюхин Егор Максимович

**Микроволновый синтез наноразмерных частиц
железосодержащих оксидов и их физико-химические и
каталитические свойства**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2021

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель:

Кустов Леонид Модестович

доктор химических наук, профессор, зав. Лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты:

Фомичев Валерий Вячеславович

доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» РТУ МИРЭА

Шляхтин Олег Александрович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории Неорганического материаловедения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита диссертации состоится «8» февраля 2022 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН <http://zioc.ru/>.

Автореферат разослан «9» декабря 2021 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь

Диссертационного совета 24.1.092.02

Кандидат химических наук

Е.А. Редина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последнее время наблюдается заметное увеличение числа работ, посвященных синтезу и использованию функциональных материалов на основе переходных металлов, в частности железа. Данная тенденция обусловлена тем, что высокочистый наноструктурированный материал проявляет специфические свойства, значительно отличающиеся от свойств соответствующего массивного материала того же состава; как правило, различные специфические свойства наночастиц проявляются при таких размерах, когда отношение поверхностных атомов к общему числу атомов в частице более 0,5. Новые высокоэффективные материалы на основе переходных металлов в некоторых применениях представляются дешевой, но не менее эффективной альтернативой материалам на основе благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd и т. д.).

В свете описанных выше тенденций использование переходных металлов, в частности железа, приобретает широкое распространение. Железосодержащие наночастицы широко используются и демонстрируют высокую активность в процессах удаления различного рода загрязнителей окружающей среды: металлов и неметаллов (Cu, Pb, As, Cr, Hg, U, Ni, фосфаты, нитраты и др.), красителей (конго-красный, метиленовый синий, метиловый фиолетовый и др.), антибиотиков (тетрациклин, ибупрофен, диклофенак и др.) и прочих органических загрязнителей. Поскольку процессы очистки проводятся в водной среде, дополнительным преимуществом железосодержащих материалов, в частности магнетита Fe_3O_4 , являются магнитные свойства, которые позволяют осуществлять его извлечение из раствора и отделение при помощи магнита после проведения процесса адсорбции. Кроме того, магнитные свойства и низкая токсичность Fe_3O_4 способствуют его использованию в области медицины для диагностики и лечения онкологических заболеваний. Железосодержащие оксидные материалы часто используются в качестве катализаторов для большого числа каталитических процессов: разложения N_2O , окисления CO и CH_4 , deNO_x реакциях, реакциях риформинга и проч.

Очевидно, что для достижения определенных размеров и заданных физических свойств получаемых наноматериалов необходимы новые

высокоэффективные подходы к методам их синтеза. В последнее время многостадийные препаративные процессы, включающие в себя получение промежуточных соединений в виде гидроксидов или металлосодержащих комплексов с их последующим высокотемпературным разложением, рассматриваются как неэффективные, ресурсо- и энергозатратные. Им на смену приходят новые синтетические подходы и методы, позволяющие проводить целенаправленный синтез наноматериалов в одну стадию, тем самым сокращая время синтеза в несколько раз, ускоряя процесс кристаллизации материалов, позволяя получить высокодисперсные наноматериалы заданных размеров. В данном ключе замена классического метода термического нагрева микроволновой обработкой представляется перспективной во многих областях химического синтеза.

Цель работы заключалась в разработке и усовершенствовании подходов к синтезу железосодержащих оксидных систем ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 и LaFeO_3) в условиях микроволнового нагрева.

Для осуществления поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) разработать высокоэффективные методики микроволнового синтеза указанных железосодержащих оксидных систем;
- 2) синтезировать железосодержащие системы в условиях микроволнового и термического нагрева;
- 3) охарактеризовать полученные образцы физико-химическими методами анализа;
- 4) сопоставить физико-химические свойства образцов, полученных в микроволновом режиме с образцами, приготовленными с использованием традиционного (термического) нагрева;
- 5) испытать полученные оксидные системы в качестве катализаторов модельной реакции разложения закиси азота (N_2O) и соотнести их каталитическую активность в данной реакции с их физико-химическими характеристиками.

Научная новизна и практическая значимость работы

В рамках диссертационного исследования синтезированы магнитные железосодержащие оксидные системы на основе Fe_3O_4 из водных растворов и из растворов бензилового спирта с использованием классического термического и микроволнового нагрева реакционной смеси. Сопоставлены физико-химические свойства синтезированных соединений с использованием комплекса физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия диффузного рассеяния с Фурье-преобразованием, магнитометрия, динамическое рассеяние света, измерение удельной поверхности). Показано, что использование микроволнового излучения в качестве источника энергии приводит к сокращению продолжительности синтеза, уменьшению размера и увеличению монодисперсности наночастиц и, следовательно, к увеличению удельной поверхности образца.

Продемонстрирован положительный эффект *in situ* стабилизации поверхности наночастиц Fe_3O_4 в процессе СВЧ-индуцированного синтеза на их магнитные свойства. Обнаружено, что использование как гидрофильного (гумат калия), так и гидрофобного (олеиновая кислота) стабилизатора в определенных мольных отношениях приводит к увеличению намагниченности насыщения образцов до значений, характерных для объемного магнетита, что обуславливает их высокий потенциал применения в электронных устройствах.

Показано, что *in situ* стабилизация поверхности наночастиц магнетита гидрофильным биосовместимым полианионом с использованием гумата калия в процессе микроволнового синтеза оказывает благоприятное влияние на коллоидные свойства синтезированных магнитных частиц как в водных растворах, так и в физиологических средах. Установлено, что стабилизированные наночастицы оксида железа обладают высокой коллоидной стабильностью в модельном физиологическом растворе, и в сочетании с выдающимися магнитными свойствами данный материал может быть использован в области биомедицины.

Разработан и оптимизирован оригинальный высокоэффективный микроволновый гидротермальный метод синтеза оксидной структуры типа перовскит LaFeO_3 в относительно мягких условиях (220 °C, 60 бар), который

позволяет сократить время гидротермальной реакции в 16 раз, увеличить выход целевого продукта и уменьшить размер частиц более чем в два раза в сравнении с уже известными гидротермальными подходами.

Обнаружено, что синтезированные в микроволновых условиях железосодержащие образцы демонстрируют более высокую каталитическую активность в процессе разложения закиси азота (N_2O) в сравнении с образцами, полученными с использованием классических термических подходов.

Таким образом, использование микроволнового излучения в качестве источника энергии в процессе синтеза вышеуказанных железосодержащих материалов оказывает ярко выраженное положительное влияние на их физико-химические и каталитические свойства, а также сокращает продолжительность синтеза.

Личный вклад автора

Личный вклад автора диссертации, Костюхина Егора Максимовича, заключается в постановке целей и задач, запуске и наладке каталитической установки по разложению закиси азота, получении ряда физико-химических данных, подготовке и проведении всех синтетических работ и каталитических испытаний, интерпретации результатов физико-химических методов анализа, представлении результатов работы на российских и международных конференциях, подготовке и публикации научных статей в российских и международных журналах.

Степень достоверности и апробация работы

Основные результаты работы изложены в 5 публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ: «Journal of the American Ceramic Society», «Nanomaterials», «Ceramics International», «Mendeleev Communications», «Журнал физической химии» («Russian Journal of Physical Chemistry A»). Материалы диссертации представлены на 6 российских и международных конференциях: всероссийской конференции «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем (ChemSci-2019)» (Москва, 2019 г.), XXVI международной

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 2019 г.), 17-ой международной конференции по микроволновому и высокочастотному нагреву «AMPERE-2019» (Валенсия, Испания, 2019 г.), международной конференции «Наноматериалы: новые методы синтеза» (Москва, 2017 г.), международной конференции «Nanostructured Adsorbents and Catalysts» (Москва, 2016 г.), 3-м международном симпозиуме «Nanomaterials and the Environment», (Москва, 2016 г.).

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 123 страницах, содержит 8 таблиц, 43 рисунка, 1 схему. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Библиография насчитывает 233 литературных источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель исследования, обозначены задачи, обсуждены научная и практическая значимость результатов.

В **Главе 1** представлен обзор литературы по современным методам синтеза железосодержащих оксидных систем, областям применения данных материалов, в том числе, в качестве катализатора разложения закиси азота. Продемонстрирована актуальность разработки высокоэффективных методов синтеза железосодержащих оксидных материалов, в частности, микроволнового синтеза.

В **Главе 2** представлены методики синтеза железосодержащих оксидных систем в условиях термического и микроволнового нагрева. Описана методология физико-химических и каталитических исследований полученных образцов. Состав и строение железосодержащих оксидных соединений, полученных в данной диссертационной работе, подтверждены комплексом современных физико-химических методов: РФА, ТГ-ДТА, ИК-Фурье спектроскопия, СЭМ, ЭДС, ПЭМ, ДРС, магнитные измерения, адсорбционные измерения $S_{\text{ВЕТ}}$. Состав продуктов

реакции каталитического разложения закиси азота (N_2O) установлен методом газовой хроматографии.

В Главе 3 изложены и обсуждены результаты исследований синтезированных железосодержащих оксидных материалов комплексом физико-химических методов и результаты каталитических испытаний в реакции разложения закиси азота (N_2O).

Синтез наночастиц магнетита в условиях термического и микроволнового нагрева

В связи с недостатком в литературе публикаций, нацеленных на сопоставление физико-химических свойств наночастиц Fe_3O_4 , полученных при одинаковых параметрах синтеза из водных растворов при микроволновом и термическом нагреве, в диссертационной работе были сопоставлены структурные и морфологические свойства образцов оксидов железа, синтезированных из водных растворов осаждением солей Fe^{2+} и Fe^{3+} гидроксидом аммония при одинаковых условиях ($pH=7,5-7,7$, $80\text{ }^{\circ}C$, 1 час) в термическом и микроволновом режимах. Фазовый состав оксидных соединений был установлен методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Дифракционные профили обоих образцов (Рисунок 1а) находились в хорошем соответствии с референсной кристаллографической карточкой PDF No. 19-0629, соответствующей фазе магнетита Fe_3O_4 .

При помощи ИК-Фурье спектроскопии показано (Рисунок 1б), что оба образца состоят из нескольких форм оксидов железа с характерными полосами связей Fe-O

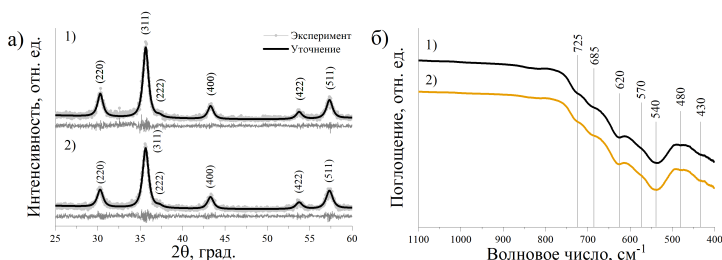


Рисунок 1 – Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов магнетита, синтезированных из водных растворов в условиях термического (1) и микроволнового (2) нагрева

в средневолновом инфракрасном диапазоне: магнетита (плечо при 570 см^{-1}), маггемита (полосы при 430 , 620 см^{-1} и плечи при 685 и 725 см^{-1}), гематита (полосы при 480 и 540 см^{-1}). Данное наблюдение говорит о том, что использование микроволнового излучения в процессе синтеза магнетита не приводит к получению чистого Fe_3O_4 при указанных условиях. Однако, было установлено, что использование микроволновой энергии в процессе синтеза оказывает существенное влияние на морфологические свойства материала (Рисунок 2).

Было установлено, что образец, синтезированный в микроволновом режиме, обладает большей монодисперсностью, медианный размер наночастиц смещается в область меньших размеров с $9,3$ до $8,7\text{ нм}$, а стандартное отклонение уменьшается практически в два раза с $3,3$ до $1,7\text{ нм}$, что, вероятно, связано с сокращением общего времени синтеза за счет практически моментального нагрева реакционной смеси (несколько минут), в то время как при использовании классического нагрева выход

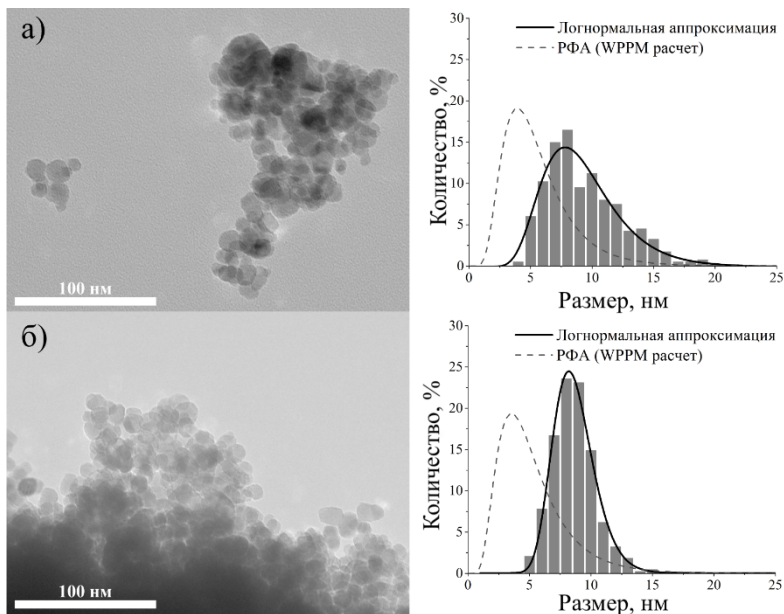


Рисунок 2 – Микрофотографии ПЭМ и размерное распределение кристаллитов и частиц образцов магнетита, синтезированных из водных растворов в условиях термического (а) и микроволнового (б) нагрева

на заданный температурный режим протекает значительно медленнее и может достигать 1–1,5 часа. Также следует обратить внимание на заметную разницу между распределением размеров кристаллитов (рассчитанных по методу Whole Powder Pattern Modelling) и наночастиц, что может быть объяснено наличием аморфной составляющей на поверхности кристаллических наночастиц, которая не вносит вклад в дифракционную картину. Тем не менее, наблюдается небольшая разница в размерах кристаллитов – 8,3 и 8,6 нм, полученных в термических и микроволновых условиях, соответственно. Результаты адсорбции азота по методу БЭТ указывают на небольшое увеличение удельной поверхности для образца, полученного в микроволновых условиях, с 86 до 93 м²/г, что подтверждает эффективность использования микроволнового излучения в процессе синтеза магнетита из водных растворов.

Похожие зависимости были обнаружены при сопоставлении структурных и морфологических свойств образцов магнетита, синтезированных в результате разложения ацетилацетоната железа(III) в бензиловом спирте при 200 °С при термическом и микроволновом нагреве в течение 12 и 0,5 часов, соответственно.

Рентгенограммы полученных образцов представлены на Рисунке 3а. Из рентгенограмм видно, что кристаллическая структура образцов в обоих случаях соответствует дифракционной карточке JCPDF No. 88-0315, отражающей структуру фазы магнетита. Очевидна разница в размерах кристаллитов между образцами: 8,2 и 6,4 нм для образцов, синтезированных в результате термического и микроволнового нагрева реакционной смеси, соответственно. Рассчитанные параметры кристаллической решетки для обоих образцов составляют 0,8387 и 0,8372 нм для образцов, синтезированных при термическом и микроволновом нагреве, соответственно, и находятся в соответствии с параметром ячейки (0,8375 нм), представленным в референсной кристаллографической карточке JCPDF No. 88-0315, соответствующей фазе магнетита. Данные рентгенофазового анализа подтверждают результаты ИК-Фурье спектроскопии (Рисунок 3б). Линии поглощения при 400, 573 см⁻¹ для образца Fe₃O₄, синтезированного в термических условиях, и 432, 586 см⁻¹ для образца Fe₃O₄, синтезированного в СВЧ-поле, соответствуют валентным колебаниям связи Fe-O в магнетите, а полосы в диапазоне

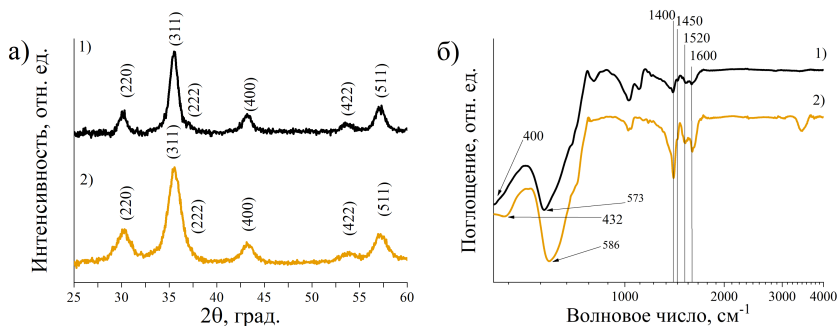


Рисунок 3 – Рентгенограммы (а) и ИК-Фурье спектры (б) образцов магнетита, синтезированных из растворов бензилового спирта в условиях термического (1) и микроволнового (2) нагрева

$1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, вероятно, соответствуют адсорбированному на поверхности наночастиц бензоат-аниону, образованному в результате окисления бензилового спирта: полосы при 1520 и 1400 см^{-1} соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп, а полосы при 1450 и 1600 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи фенильной группы.

Эффективность микроволнового синтеза в процессе разложения ацетилацетоната железа(III) подтверждена при помощи просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 4). На обеих микрофотографиях ПЭМ наблюдаются наночастицы квази-сферической формы. Однако, в случае более продолжительного термического нагрева образуются наночастицы гораздо большего диаметра (до 28 нм), которые имеют широкое распределение по размерам. В свою очередь, образец, синтезированный в микроволновых условиях, отличается малым медианным размером (6 нм) и высокой монодисперсностью.

В результате сопоставления физико-химических свойств образцов, синтезированных в результате СВЧ-индуцированного и термического синтеза магнетита как из водных растворов, так и растворов органического растворителя, было показано, что использование микроволнового нагрева в процессе синтеза наночастиц магнетита приводит к значительному сокращению продолжительности синтеза (до 24 раз), уменьшению размера частиц с 14 до 6 нм и увеличению монодисперсности наночастиц и, следовательно, к увеличению удельной поверхности по БЭТ с 54 до $98\text{ м}^2/\text{г}$.

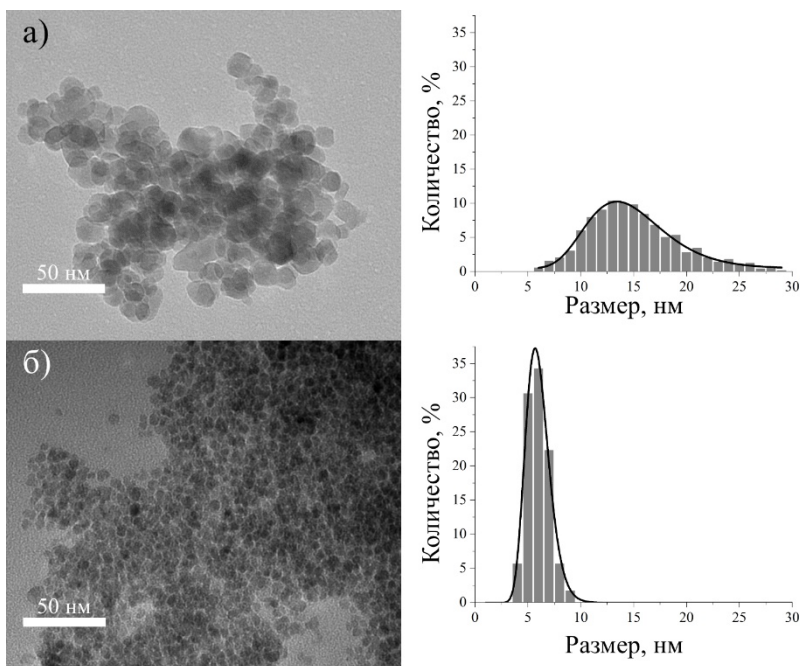


Рисунок 4 – Микрофотографии ПЭМ и размерное распределение наночастиц образцов магнетита, полученных из растворов бензильного спирта в условиях термического (а) и микроволнового (б) нагрева

Использование стабилизаторов поверхности

Использование наночастиц оксидов железа в той или иной области науки и технологии накладывает на их физические свойства ряд ограничений в виде коллоидной и химической устойчивости, а также магнитных свойств. В большинстве областей применения магнитные наночастицы оксидов железа должны быть покрыты стабилизирующим и/или функционализирующим агентом.

В настоящей работе рассмотрены два типа стабилизатора поверхности: гидрофильный – природный биосовместимый полианион, гуamat калия, а также гидрофобный – олеиновая кислота. В предыдущем разделе было показано, что образцы, полученные СВЧ-индуцированным методом, обладают большей монодисперсностью. Данный параметр чрезвычайно важен при их использовании в ряде областей науки и техники: монодисперсные наночастицы отличаются

одинаковым временем релаксации и обладают высокой эффективностью нагрева под действием внешнего электромагнитного поля. По этим причинам процесс стабилизации наночастиц проводили в микроволновых условиях.

Гумат калия

В данной работе была продемонстрирована возможность регулировки структурных и физических свойств синтезированных наночастиц при помощи *in situ* стабилизации их поверхности гидрофильным биосовместимым полианионом природного происхождения – гуматом калия. Впервые показано, что в зависимости от последовательности процесса стабилизации наблюдается как уменьшение размера кристаллитов (Рисунок 5а), так и увеличение размера наночастиц с изменением распределения их по размеру (Рисунок 5б). По-видимому, введение гумата калия в реакционную смесь до процесса осаждения приводит к изменению механизма реакции, которая протекает через образование интермедиата, что в свою очередь, приводит к уменьшению размера кристаллита и увеличивает монодисперсность.

In situ стабилизация поверхности оказывает большое влияние на коллоидные свойства, что проявляется в возможности сдвига точки нулевого заряда поверхности

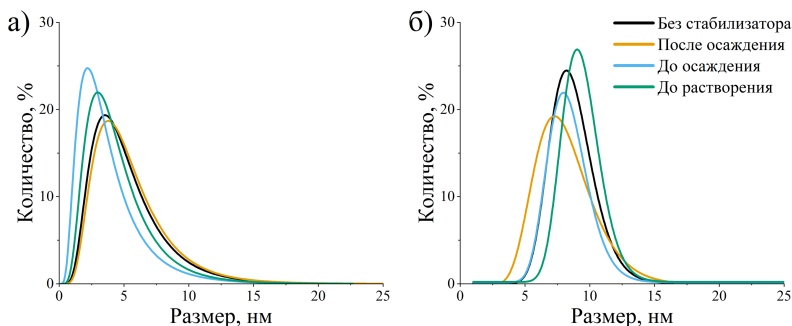


Рисунок 5 –Размерное распределение кристаллитов (а) и частиц (б) образцов магнетита, полученных из водных растворов в присутствии стабилизатора гумата калия, введенного в реакционную систему на разных стадиях синтеза, в условиях микроволнового нагрева

в водных растворах (Рисунок 6а) и увеличению стабильности коллоида в модельном физиологическом растворе крови (Рисунок 6б). Кроме того, установлено, что стабилизация наночастиц магнетита гумат-анионом приводит к изменению магнитных свойств синтезируемых порошков (Рисунок 6в). Так, вариативность в процессе стабилизации позволяет изменять намагниченность насыщения образцов в диапазоне от 60 до 80 эме/г. Максимальное значение, близкое к значениям объемного магнетита, соответствует образцу, полученному с использованием пост-синтетической стабилизации. В то же время, образец Fe_3O_4 , полученный с предварительным растворением гумата калия, демонстрирует намагниченность насыщения, сопоставимую с нестабилизированным образцом.

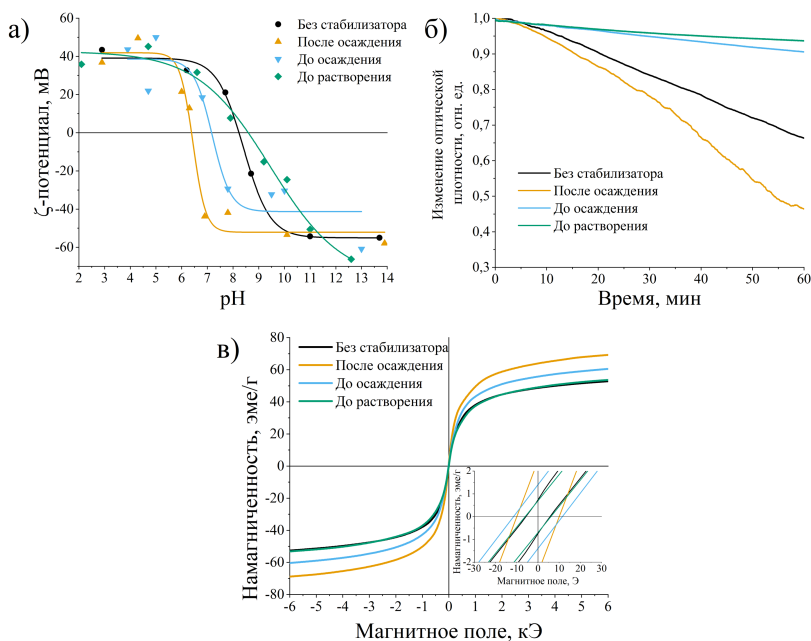


Рисунок 6 – ζ -потенциал водной суспензии (а), стабильность коллоида в физиологическом растворе (б) и кривые намагниченности (в) образцов магнетита, синтезированных из водных растворов в присутствии стабилизатора гумата калия, введенного в реакционную систему на разных стадиях синтеза, в условиях микроволнового нагрева

Таким образом, совмещение микроволнового синтеза с процессом стабилизации наночастиц *in situ*, приводит к выдающимся результатам, а именно, к созданию биосовместимых коллоидных наночастиц, устойчивых в физиологических средах, обладающих суперпарамагнитными свойствами с высокой намагненностью насыщения. Такой тип магнитных материалов может быть с успехом использован в широком спектре применений в биомедицине и очистке окружающей среды.

Олеиновая кислота

В качестве гидрофобного стабилизатора поверхности была выбрана олеиновая кислота, обладающая двойной связью, что способствует увеличению стерических затруднений и предотвращению агрегации и окисления магнитных наночастиц.

Установлено, что использование олеиновой кислоты в процессе *in situ* стабилизации незначительно влияет на размер наночастиц магнетита и распределение (Рисунок 7), это влияние может быть обусловлено кристаллизацией оксидной фазы через образование интермедиата, олеата железа, а также адсорбцией свободных молекул кислоты на поверхности наночастиц. Показано, что в сравнении

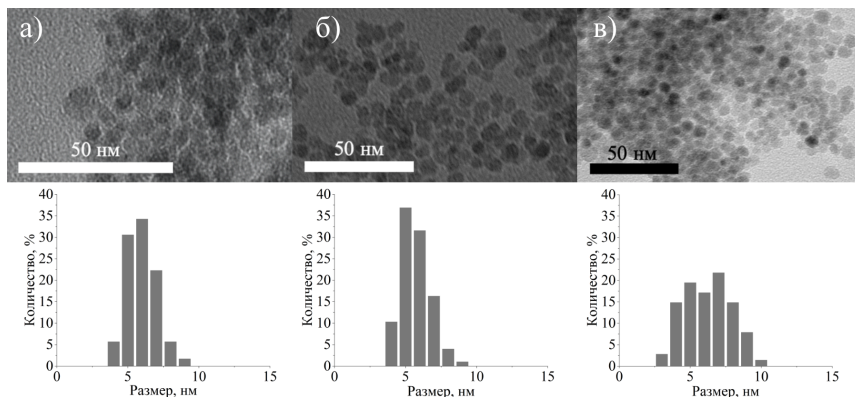


Рисунок 7 – Микрофотографии ПЭМ и размерное распределение частиц образцов магнетита, полученных из растворов бензилового спирта в присутствии стабилизатора олеиновой кислоты в условиях микроволнового нагрева при следующих мольных отношениях олеиновая кислота/ацетилацетонат железа: 0 (а), 0,11 (б), 0,67 (в)

с образцом, синтезированным без олеиновой кислоты (Рисунок 7а), наблюдается уменьшение размера наночастиц при низких концентрациях кислоты (Рисунок 7б), в то время как при увеличении молярного отношения олеиновая кислота/ацетилацетонат железа выше 0,11 наблюдается рост размера частиц и уширение распределения (Рисунок 7в), что является результатом двух конкурирующих процессов: (1) прямого разложения ацетилацетоната железа до магнетита, (2) разложения ацетилацетоната железа с образованием олеата железа, который впоследствии разлагается с образованием фазы магнетита.

Впервые показано, что использование олеиновой кислоты в качестве стабилизатора поверхности приводит к увеличению значений намагниченности насыщения вплоть до 97–98 эме/г при комнатной температуре (Рисунок 8), что соответствует значениям намагниченности объемного магнетита – 92–100 эме/г. Важно отметить, что в ряде работ при использовании олеиновой кислоты в качестве стабилизатора поверхности наночастиц магнетита, напротив, наблюдается уменьшение их намагниченности насыщения, следовательно, впервые получен обратный эффект – одностадийный микроволновый синтез в присутствии олеиновой кислоты приводит к увеличению намагниченности насыщения при мольном отношении олеиновая кислота/ацетилацетонат железа в диапазоне от 0,45 до 0,67, что может быть объяснено предотвращением спинового разупорядочения

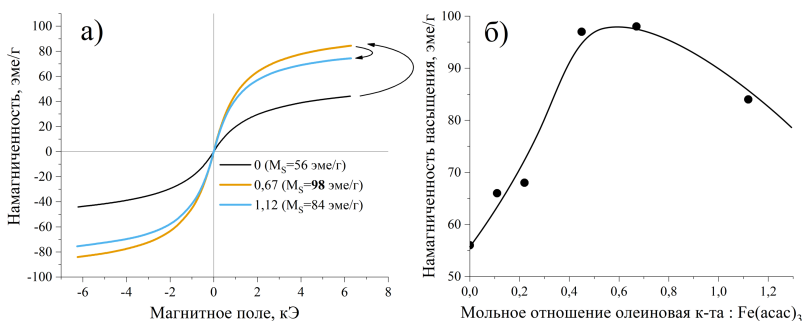


Рисунок 8 – Кривые намагниченности (а) образцов магнетита (отмечены как мольное отношение олеиновая кислота/ацетилацетонат железа), полученных из растворов бензилового спирта в присутствии стабилизатора олеиновой кислоты в условиях микроволнового нагрева; влияние количества олеиновой кислоты на магнитные свойства образцов (б)

на поверхности наночастиц. Намагниченность снижается и в случае дальнейшего увеличения концентрации кислоты в растворе (Рисунок 8б). В данном случае происходит утолщение кислотной оболочки, что, тем самым, уменьшает массовый процент магнитной составляющей в композите.

Таким образом, комбинация микроволнового синтеза с процессом стабилизации *in situ* позволяет значительно упростить и ускорить синтез, увеличить намагниченность насыщения наночастиц магнетита размером 5–7 нм до значений, характерных для объемного образца, а также повлиять на их размер и дисперсность. Синтезированные наночастицы обладают гидрофобной поверхностью, что предотвращает их агрегацию и позволяет их диспергировать в органических растворителях. Полученные результаты также ценны и с практической точки зрения, поскольку данные наночастицы можно использовать в электронных устройствах, а дальнейшая модификация их поверхности гидрофильными соединениями позволяет применять их в биомедицинских целях.

Микроволновый синтез ортоферрита лантана (LaFeO_3)

Как правило, процесс синтеза перовскитных структур, в частности LaFeO_3 , довольно продолжителен и сложен, а также включает в себя несколько стадий. Очевидными примерами, иллюстрирующими эти недостатки, являются описанные в литературе продолжительные (до 14 дней) гидротермальные реакции, высокотемпературные (400–1000 °C) процессы разложения прекурсоров. В качестве высокоэффективного альтернативного метода синтеза таких структур рассматривается микроволновый подход, зарекомендовавший себя в процессе синтеза многих классов неорганических соединений, включая металлорганические каркасы, металлы, оксиды и проч.

Таким образом, впервые был синтезирован LaFeO_3 в результате микроволнового гидротермального синтеза в относительно мягких условиях (220 °C, 60 бар) из щелочных растворов в присутствии мочевины.

Установлено, что данная гидротермальная реакция не протекает при температурах ниже 280 °C без использования мочевины, однако ее использование позволяет получить перовскит уже при 200 °C, но с низким выходом. По-видимому,

данная гидротермальная реакция протекает благодаря присутствию в смеси CO_2 , образующемуся в результате разложения мочевины.

Результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии (Рисунок 9) показали, что продолжительность гидротермального синтеза оказывает решающее влияние на выход продукта и размер кристаллов.

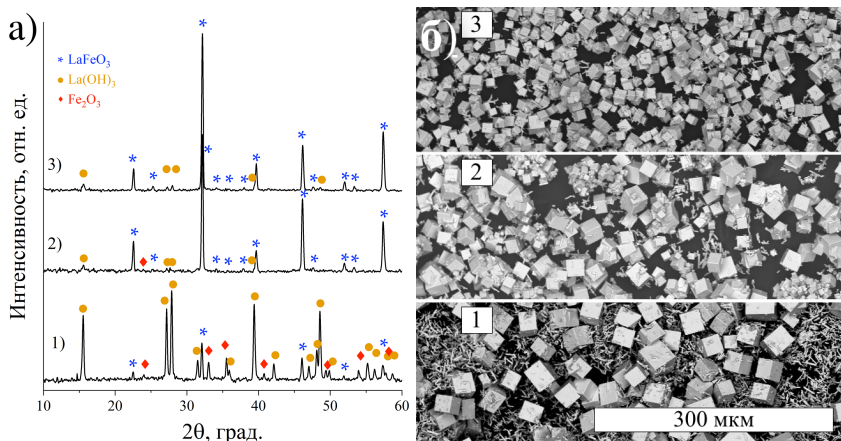


Рисунок 9 – Рентгенограммы (а) и микрофотографии СЭМ (б) образцов LaFeO_3 , синтезированных за разное время: 1 час (1), 3 часа (2), 9 часов (3)

Так, если после 1 часа гидротермальной реакции образуются редкие крупные кубообразные кристаллы LaFeO_3 размером больше 15 мкм с большим количеством примесей в виде La(OH)_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, то при увеличении времени синтеза наблюдается сосуществование больших и малых кристаллов LaFeO_3 (до 15 мкм), и при дальнейшем увеличении времени синтеза до 9 часов средний размер частиц усредняется и не превышает 10 мкм. Стоит отметить, что увеличение продолжительности синтеза выше 3 часов не приводит к уменьшению количества примесных фаз, что объясняется вымыванием La_2O_3 из перовскитной фазы в процессе конденсации воды в реакторе после завершения гидротермальной реакции.

Соответствие кристаллов определенной фазе подтверждали энерго-дисперсионным анализом (Рисунок 10), осуществленным для двух точек: (1) на поверхности кубообразного кристалла, который имеет атомное отношение $\text{La/Fe} = 1,03$; (2) на поверхности цилиндрического кристалла с атомным

отношением $\text{La/Fe} = 8,74$. Атомные отношения в точке (1), очевидно, соответствуют LaFeO_3 , в то время как увеличенное значение отношения La/Fe в точке (2) соответствует $\text{La}(\text{OH})_3$; присутствие атомов Fe в точке (2) объясняется экранированием частиц перовскитной структуры, на которых находятся кристаллы гидроксида лантана.

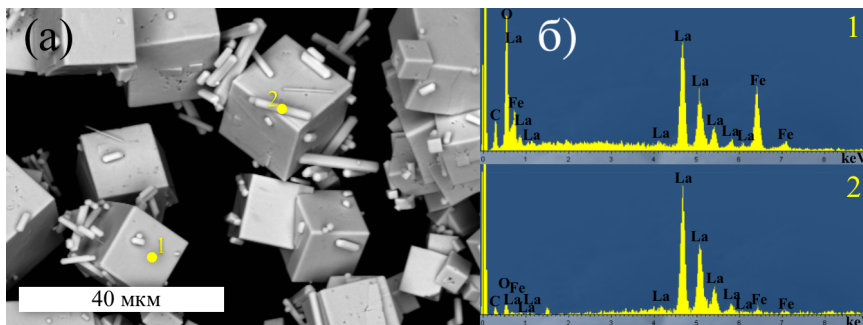


Рисунок 10 – Микрофотография СЭМ (а) с результатами ЭДС указанных точек (б) образца LaFeO_3 , синтезированного в течение 3 часов в микроволновых условиях

Для прямого сопоставления физико-химических свойств был синтезирован образец LaFeO_3 в гидротермальных условиях с использованием традиционного нагрева по уже описанной в литературе методике при 240°C в течение 48 часов. В качестве образца сравнения был выбран образец перовскита, полученный в результате трехчасового синтеза. Из рентгенограмм (Рисунок 11а) отчетливо видно, что оба образца представляют собой структуру перовскита LaFeO_3 (кристаллографическая карточка PDF No. 37–1493) и не содержат примесей. Для каждого образца был рассчитан средний размер кристаллита по уширению на полувысоте рефлекса (121), используя формулу Шеррера. С учетом приборного уширения рефлекса размер кристаллитов составил 68 и 58 нм для образцов, синтезированных при термическом и микроволновом нагреве, соответственно. Таким образом, можно заключить, что микронные кубообразные частицы LaFeO_3 состоят из высокоорганизованных нанокристаллитов, что также согласуется с результатами полученных электронограмм данных образцов, подтверждающих структуру ортоферрита лантана.

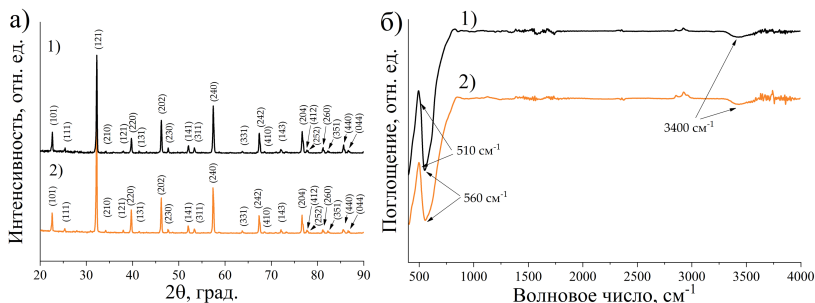


Рисунок 11 – Рентгенограммы (а) и ИК-Фурье спектры (б) образцов LaFeO_3 , синтезированных в условиях термического (1) и микроволнового (2) нагрева

Хорошо заметно, что ИК-Фурье спектры (Рисунок 11б) обоих образцов очень похожи: широкая полоса с максимумом около 3400 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп адсорбированной воды на поверхности частиц перовскитов; в диапазоне от 800 до 1700 cm^{-1} не наблюдается выраженных полос поглощения, что подтверждает отсутствие органических и азотосодержащих соединений, образованных в результате разложения мочевины в процессе гидротермального синтеза; полоса при 560 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связей Fe-O; слабо заметное плечо при 510 cm^{-1} относится к валентным колебаниям связей La-O. В процессе детального изучения диапазона от 400 до 700 cm^{-1} не было выявлено полос, соответствующих фазам гематита (540 и 470 cm^{-1}) и гидроксида лантана (660 и 645 cm^{-1}).

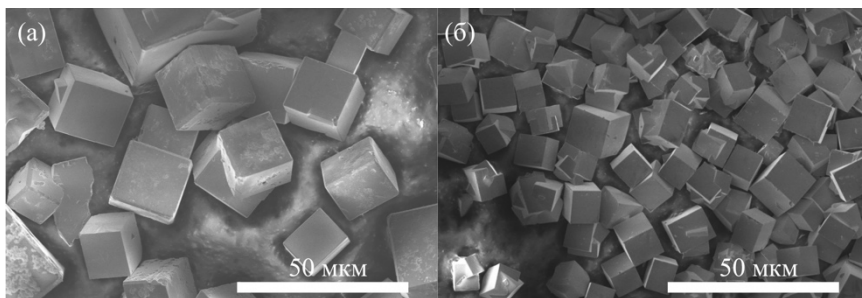


Рисунок 12 – Микрофотографии СЭМ образцов LaFeO_3 , синтезированных условиях термического (а) и микроволнового (б) нагрева

Результаты РФА и ИК-Фурье спектроскопии подтверждаются методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 12). Оба образца представляют собой высококристаллический порошок, состоящий из кубообразных частиц. Хорошо заметна разница в их размере: образец, синтезированный в условиях термического нагрева, содержит крупные частицы, достигающие 40 мкм, в то время как образец, полученный в результате СВЧ-индуцированного синтеза, преимущественно состоит из частиц меньшего размера – 5–10 мкм.

Полученные результаты подтверждают эффективность микроволнового излучения в гидротермальном синтезе перовскитной структуры LaFeO_3 , что проявляется в формировании частиц меньшего размера (5–15 мкм) и получении более высокого выхода в течение 3 часов, что как минимум в 16 раз быстрее в сравнении с известными работами, посвященными одностадийному гидротермальному синтезу ортоферрита лантана с использованием похожих методик. Ускорение протекания синтеза в микроволновых условиях наблюдается, вероятно, по ряду причин. Во-первых, быстрый и гомогенный нагрев реакционной смеси вызван дипольной поляризацией водного раствора, однако, как известно, вклад дипольной поляризации уменьшается с переходом растворителя в газовую фазу при увеличении температуры. В то же время, образовавшиеся частицы LaFeO_3 начинают взаимодействовать с микроволновым полем, и тепло выделяется в результате механизма межфазной поляризации (эффект Максвелла–Вагнера). Второй механизм, вероятно, начинает играть большую роль при высоких температурах и приводит к локальным перегревам на поверхности частиц, что и приводит к интенсификации процесса кристаллизации и роста частиц.

Каталитическое разложение закиси азота

Еще одним аспектом данной работы являлось сопоставление каталитических свойств материалов, полученных в условиях термического и микроволнового типов нагрева. В связи со стоящей проблемой глобального потепления актуальной представляется задача поиска и оптимизации каталитических систем разложения закиси азота (N_2O). Как было отмечено в литературном обзоре, данный газ обладает высоким парниковым эффектом, превышающим эффект диоксида углерода в

310 раз, и его содержание в атмосфере Земли неуклонно растет. Таким образом, ниже представлены результаты каталитических испытаний синтезированных материалов, использованных в качестве катализаторов процесса разложения закиси азота. Прежде всего, следует отметить, что в данной работе не стояла задача разработать высокоэффективный катализатор данного процесса, а лишь оценить влияние метода нагрева реакционной смеси в процессе синтеза материалов на их каталитические свойства.

Как видно из рисунка 13а, образцы магнетита, синтезированные из водных растворов обоими методами, демонстрируют небольшую разницу в каталитических свойствах. Так, реакция разложения на обоих образцах начинается при 400 °С и практически до 20 % конверсии N_2O различия едва заметны, однако, при росте температуры наблюдается расхождение кривых с увеличением активности образца, полученного в микроволновых условиях. Как результат, 100 %-ная конверсия N_2O достигается при 700 и 740 °С при использовании в качестве катализатора образцов, полученных в результате микроволнового и термического нагрева, соответственно. Поскольку результаты рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии подтверждают идентичный фазовый состав этих соединений, можно сделать вывод, что факт увеличения каталитической активности при росте температуры вызван некоторым увеличением удельной поверхности (с 86 до 93 м²/г) образца, полученного в результате микроволнового синтеза.

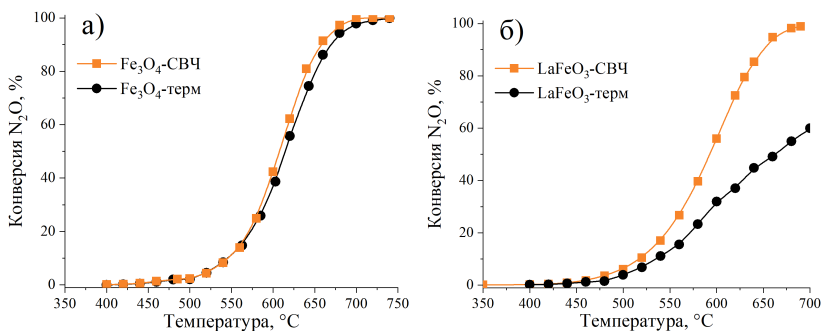


Рисунок 13 – Кривые конверсии N_2O на образцах Fe_3O_4 (а) и $LaFeO_3$ (б), синтезированных в условиях термического и микроволнового нагрева

На рисунке 136 представлены кривые конверсии N_2O для обоих образцов LaFeO_3 . Хорошо заметна разница в активности этих катализаторов. Так, оба образца начинают проявлять каталитическую активность при одной и той же температуре (400°C), но с ее ростом различия становятся более явными: образец, синтезированный при термическом нагреве, проявляет гораздо меньшую активность в данной реакции. Так, LaFeO_3 , синтезированный в СВЧ-поле, полностью разлагает закись азота при 700°C , в то время как образец, полученный в результате классической гидротермальной реакции, демонстрирует лишь 60 %-ную конверсию N_2O при той же температуре. Такое наблюдение можно интерпретировать с точки зрения различий в размере частиц и, соответственно, в удельной поверхности образцов.

При сопоставлении полученных результатов каталитических испытаний с литературными данными оказалось, что образцы, синтезированные в микроволновых условиях, обладают достаточно высокой активностью в сравнении с другими перовскитными структурами на основе железа. Данное наблюдение позволяет рассматривать СВЧ-индуцированный гидротермальный синтез перовскитоподобных структур в качестве высокоэффективной альтернативы классическим подходам к синтезу каталитически активных оксидных систем.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено сопоставление физико-химических свойств образцов Fe_3O_4 , синтезированных как из водных растворов, так и из растворов бензилового спирта в условиях микроволнового и термического нагрева при идентичных условиях. Показано, что использование микроволнового излучения в качестве источника энергии приводит к сокращению продолжительности синтеза (до 24 раз), уменьшению размера частиц с 14 до 6 нм и увеличению монодисперсности наночастиц (по результатам ПЭМ) и, следовательно, к увеличению удельной поверхности – с 54 до $98 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ. На основании результатов РФА и ИК-Фурье спектроскопии показано, что микроволновое излучение в процессе синтеза не оказывает влияния на фазовый состав получаемых наноразмерных частиц.

2. Впервые разработан и оптимизирован оригинальный микроволновый гидротермальный метод синтеза перовскита LaFeO_3 в относительно мягких условиях (220 °C, 60 бар), который позволяет сократить время гидротермальной реакции до 3 часов (в 16 раз), повысить выход целевого продукта (выше 90 %) и уменьшить размер частиц более чем в два раза (до 5–10 мкм) в сравнении с уже известными гидротермальными подходами. Микроскопические исследования подтверждают нанокристаллическую структуру микроразмерных частиц LaFeO_3 . Полученный ортоферрит лантана в микроволновых условиях отличается высокой термической стабильностью – по крайней мере до 900 °C, что подтверждается результатами термогравиметрического анализа.

3. Впервые продемонстрирован положительный эффект *in situ* стабилизации поверхности наночастиц Fe_3O_4 в процессе СВЧ-индуцированного синтеза на их магнитные свойства. В результате измерения магнитных свойств образцов обнаружено, что использование как гидрофильного (гумат калия), так и гидрофобного (олеиновая кислота) стабилизатора в определенных мольных отношениях приводит к увеличению намагниченности насыщения образцов до 98 эме/г, т.е. до значений, характерных для объемного магнетита.

4. Показано, что *in situ* стабилизация поверхности наночастиц магнетита гидрофильным биосовместимым полианионом на основе гумата калия в процессе микроволнового синтеза оказывает влияние на коллоидные свойства синтезированных магнитных частиц как в водных растворах, так и в физиологических средах. В результате ДРС исследований впервые установлено, что стабилизированные наночастицы оксида железа обладают высокой коллоидной стабильностью в модельном физиологическом растворе, что в сочетании с выдающимися магнитными свойствами, позволяет использовать данный материал в области биомедицины.

5. Впервые показано, что синтезированные в микроволновых условиях железосодержащие образцы демонстрируют более высокую каталитическую активность в процессе разложения закиси азота (N_2O) в сравнении с образцами, полученными термическим синтезом. Катализатор LaFeO_3 , синтезированный в микроволновых условиях, демонстрирует 100 %-ную конверсию N_2O при 700 °C, в то время как образец LaFeO_3 , полученный при термическом нагреве, разлагает

закись азота при данной температуре лишь на 60 %. Похожая, но менее яркая зависимость наблюдается при использовании в качестве катализаторов данного процесса образцов магнетита, полученных при микроволновом и термическом типах нагрева: 100 % конверсия N_2O наблюдается при 700 и 740 °C, соответственно.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Kostyukhin E.M., Kustov L.M. Microwave-assisted synthesis of magnetite nanoparticles possessing superior magnetic properties // Mendelev Communications. – 2018. – V. 28. – № 5. – P. 559–561.
2. Kostyukhin E.M. Synthesis of Magnetite Nanoparticles upon Microwave and Convection Heating // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2018. – V. 92. – № 12. – P. 2399–2402.
3. Kostyukhin E.M., Kustov A.L., Kustov L.M. One-step hydrothermal microwave-assisted synthesis of $LaFeO_3$ nanoparticles // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – № 11. – P. 14384–14388.
4. Kostyukhin E.M., Nissenbaum V.D., Abkhalimov E.V., Kustov A.L., Ershov B.G., Kustov L.M. Microwave-Assisted Synthesis of Water-Dispersible Humate-Coated Magnetite Nanoparticles: Relation of Coating Process Parameters to the Properties of Nanoparticles // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – № 8. – P. 1558.
5. Kostyukhin E.M., Kustov A.L., Evdokimenko N.V., Bazlov A.I., Kustov L.M. Hydrothermal microwave-assisted synthesis of $LaFeO_3$ catalyst for N_2O decomposition // Journal of the American Ceramic Society. – 2021. – V. 104. – № 1. – P. 492–503.
6. Kostyukhin E.M., Dayshan N., Mishin I. V. Microwave Synthesis of Iron Oxides Nanoparticles // 3-й международный симпозиум “Nanomaterials and The Environment” Moscow, 2016.
7. Kostyukhin E.M. Microwave-Assisted Synthesis of Iron Oxides Nanoparticles by Using $[Fe(urea)_6](NO_3)_3$ as Precursor // Международная конференция “Nanostructured Adsorbents and Catalysts” Москва, 2016.
8. Kostyukhin E.M., Mishin I.V., Kanellopoulos N. One-Step Microwave-Assisted Synthesis of Magnetite Nanoparticles with Using Oleic Acid as a Stabilizer // Международная конференция «Наноматериалы: новые методы синтеза», Москва, 2017.

9. Kostyukhin E.M., Kustov A.L., Kustov L.M. Low-Temperature Microwave-Assisted Synthesis of Lanthanum Orthoferrite at Hydrothermal Conditions // 17-ая международная конференция по микроволновому и высокочастотному нагреву «AMPERE 2019», Валенсия, Испания, 2019.

10. Костюхин Е.М. Низкотемпературный гидротермальный синтез LaFeO_3 в микроволновом режиме // XXVI международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», Москва, 2019.

11. Костюхин Е.М., Кустов А.Л., Кустов Л.М. Микроволновый синтез LaFeO_3 в мягких гидротермальных условиях // Всероссийская конференция «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем (ChemSci-2019)», Москва, 2019.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит своего научного руководителя д.х.н. проф. Кустова Л.М. за помощь и поддержку, оказанные в ходе выполнения работы. Также автор выражает благодарность д.х.н. проф. Шелимову Б.Н., д.х.н. проф. Грейшу А.А., к.х.н. Кустову А.Л. за ценные советы и помощь в работе по теме диссертации. Автор благодарит д.х.н. Мишина И.В., д.х.н. проф. Чернавского П.А., к.х.н. Абхалимова Е.В., к.х.н. Ниссенбаум В.Д., к.х.н. Ткаченко О.П., к.х.н. Капустина Г.И., к.х.н. Красовского В.Г. за помощь в исследовании синтезированных образцов. Автор выражает благодарность Отделу структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии. Также автор благодарит к.х.н. Финашину Е.Д., к.х.н. Редину Е.А., к.х.н. Вikanову К.В., к.х.н. Евдокименко Н.Д., к.х.н. Шестеркину А.А., Аймалетдинова Т.Р., Ким К.О. за всестороннюю помощь и поддержку. Отдельно автор благодарит свою семью и близких друзей за поддержку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта 075-15-2021-591 Министерства науки и высшего образования РФ.