

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*на правах рукописи*



КОСТЮХИН ЕГОР МАКСИМОВИЧ

**МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ  
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Кустов Леонид Модестович

**Москва, 2021**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	10
1.1 Оксидные системы на основе железа и их основные области применения.....	10
1.1.1 Широко используемые оксидные системы на основе железа.....	10
1.1.2 Применение оксидов железа в электронных устройствах.....	13
1.1.3 Применение оксидов железа в области медицины.....	14
1.1.4 Применение оксидов железа в качестве адсорбентов.....	16
1.1.5 Применение оксидов железа в качестве катализаторов.....	17
1.2 Методы приготовления железосодержащих оксидных систем.....	19
1.2.1 Соосаждение из водных растворов.....	19
1.2.2 Микроэмульсионный метод.....	21
1.2.3 Полиольный метод.....	21
1.2.4 Термическое разложение органических прекурсоров.....	22
1.2.5 Сольвотермальный и гидротермальный процессы.....	23
1.2.6 Газофазные методы.....	23
1.2.7 Золь-гель метод.....	24
1.2.8 Сонохимический метод.....	24
1.2.9 Микроволновый метод.....	25
1.2.10 Методы стабилизации и функционализации наночастиц.....	25
1.3 Микроволновый метод синтеза конденсированных систем.....	27
1.3.1 Физические основы взаимодействия микроволнового излучения с веществом.....	27
1.3.2 История использования микроволнового нагрева для синтеза материалов.....	31
1.3.3 Примеры аппаратного оформления.....	32
1.3.4 Примеры эффективности микроволнового синтеза в сравнении с другими синтетическими подходами.....	33
1.4 Каталитическое разложение закиси азота (N <sub>2</sub> O).....	36
Заключение к Обзору литературы.....	41
Глава 2. Экспериментальная часть.....	43
2.1 Характеристики исходных веществ и материалов.....	43
2.2 Синтез железосодержащих оксидных систем с использованием термического нагрева.....	44
2.2.1 Методика приготовления наночастиц оксидов железа переменного состава осадением солей Fe <sup>2+</sup> и Fe <sup>3+</sup> из водных растворов.....	44

2.2.2	Методика приготовления наночастиц магнетита разложением органической соли $\text{Fe}^{3+}$ в органическом растворителе.....	44
2.2.3	Методика приготовления перовскитной структуры $\text{LaFeO}_3$ в гидротермальных условиях .....	44
2.3	СВЧ-индуцированный синтез железосодержащих оксидных систем .....	45
2.3.1	Методика приготовления наночастиц оксидов железа переменного состава осадением солей $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ из водных растворов .....	45
2.3.2	Методика приготовления наночастиц магнетита разложением органической соли $\text{Fe}^{3+}$ в органическом растворителе.....	45
2.3.3	Методика приготовления перовскитной структуры $\text{LaFeO}_3$ в гидротермальных условиях .....	45
2.4	Функционализация поверхности наночастиц оксидов железа .....	47
2.4.1	Модификация поверхности наночастиц оксидов железа переменного состава биосовместимым гидрофильным природным агентом – гуматом, содержащим полианионы.....	47
2.4.2	Модификация поверхности наночастиц магнетита олеиновой кислотой .....	47
2.5	Физико-химические методы исследования полученных образцов.....	47
2.5.1	Рентгенофазовый анализ (РФА) .....	47
2.5.2	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, СЭМ-ЭДС) .....	48
2.5.3	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	49
2.5.4	Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием.....	49
2.5.5	Магнитометрия.....	49
2.5.6	Динамическое рассеяние света (ДРС).....	49
2.5.7	Термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА).....	50
2.5.8	Измерение удельной поверхности.....	50
2.6	Исследование каталитической активности образцов на примере реакции разложения закиси азота.....	51
2.6.1	Описание эксперимента.....	51
2.6.2	Схема каталитической установки.....	51
2.6.3	Анализ продуктов реакции.....	52
Глава 3.	Результаты и обсуждение .....	54
3.1	Физико-химические свойства полученных материалов.....	54
3.1.1	Наночастицы магнетита, полученные осадением солей $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ из водных растворов.....	54

3.1.2 Исследование влияния гумата калия как стабилизатора на свойства наночастиц магнетита.....	57
3.1.3 Наночастицы магнетита, полученные разложением органической соли $Fe^{3+}$ в органическом растворителе.....	71
3.1.4 Исследование влияния олеиновой кислоты как стабилизатора на свойства наночастиц магнетита .....	74
3.1.5 Перовскитная структура $LaFeO_3$ , полученная в гидротермальных условиях.....	79
3.2 Каталитические свойства полученных материалов в реакции разложения закиси азота ( $N_2O$ ) .....	89
3.2.1 Каталитическая активность оксидов железа, полученных термическим и микроволновым методами.....	90
3.2.2 Каталитическая активность перовскитной структуры $LaFeO_3$ , полученной термическим и микроволновым методами .....	94
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	100
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность проблемы

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 [1]. 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.) [2,3].

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 [4–6]: 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. [7–11].

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 многообещающим во многих областях химического синтеза [12].

**Цель работы** заключалась в разработке и усовершенствовании подходов к синтезу железосодержащих оксидных систем ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{LaFeO}_3$ ) 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 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  из водных растворов и из растворов в бензиловом спирте 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в процессе СВЧ-индуцированного синтеза на их магнитные свойства. Обнаружено, что использование как гидрофильного (гумат калия), так и гидрофобного (олеиновая кислота)

стабилизатора в определенных молярных 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  $\text{LaFeO}_3$  в относительно мягких условиях (220 °С, 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 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 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 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**

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. При подготовке диссертации использовались современные базы данных научной информации Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier) и полноценные тексты статей и книг.

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», «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 «АМПЕРЕ-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.

### **Благодарности**

Автор благодарит своего научного руководителя д.х.н. проф. Кустова Леонида Модестовича за помощь и поддержку, оказанные в ходе выполнения работы. Также автор выражает благодарность 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. 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. Стародубцеву Е.В., к.х.н. Виканову К.В., к.х.н. Евдокименко Н.Д., Аймалетдинова Т.Р., к.х.н. Шестеркину А.А.,



к.х.н. Редину Е.А., 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.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Оксидные системы на основе железа и их основные области применения

#### 1.1.1 Широко используемые оксидные системы на основе железа

Железо и кислород – два из четырех самых распространенных элементов в Земной коре. Присутствие этих соединений в горных породах, отложениях, глинах свидетельствует о том, что они играют важную геохимическую роль. Известно, какую биологическую роль играет железо и в живых организмах [13]. Известны 16 соединений железа и кислорода (оксиды, гидроксиды и окси-гидроксиды) [14], однако, наибольший интерес научного сообщества вызывают следующие соединения: гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Каждое из этих соединений с успехом применяется в области катализа, биомедицины, электронных устройств и т.д.

Прежде чем рассматривать оксиды железа как отдельные соединения, полезно рассмотреть их общие свойства и особенности. В основе структуры оксидов железа лежит плотнейшая упаковка из анионов кислорода и катионов железа, заселяющих октаэдрические и тетраэдрические пустоты между анионами  $\text{O}^{2-}$ . В восстановительных условиях происходит образование вюститита,  $\text{FeO}$ , кристаллизующегося в структуру галита (каменной соли), содержащую катионы  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических положениях (Рисунок 1а) [13]. В кислых условиях происходит образование гематита,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , со структурой корунда, в октаэдрических положениях которой располагаются катионы  $\text{Fe}^{3+}$  (Рисунок 1б). Магнетит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , представляет собой кристаллическую структуру типа шпинель, состоящую из катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических положениях, при этом ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в соотношении 1:1 находятся в октаэдрической координации (Рисунок 1в). При прямом окислении магнетита внутри шпинельной структуры происходит переход  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  с параллельным образованием катионных вакансий в октаэдрической подрешетке. Такая дефектная структура оказывается чрезвычайно устойчивой во всем диапазоне составов между  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В предельном случае, при полном окислении  $\text{Fe}^{2+}$ , происходит образование фазы маггемита,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Маггемит метастабилен в отношении образования гематита, главным образом, из-за преобразования шпинельной структуры в структуру корунда, что требует изменения структуры от гранецентрированной кубической (ГЦК) в гексагональную плотнейшую упаковку (ГПУ). Напротив, переход между фазами  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  не затруднен, поскольку для этого необходима лишь перегруппировка кислородных анионов внутри ГЦК-структуры. Процессы окисления и восстановления данных оксидных структур были довольно тщательно изучены, в результате чего было показано, что эти процессы, в основном, обусловлены диффузией катионов к поверхности и от нее, поэтому фазовый состав и его чистота сильно зависят от условий приготовления данных оксидов.

Во многих областях науки и техники широко используется класс смешанных оксидов перовскитной структуры. Одним из наиболее распространенных представителей данного класса соединений является  $\text{LaFeO}_3$ , который с успехом применяется в области катализа и электронике.

В Таблице 1 представлена основная информация о железосодержащих оксидных материалах, о которых будет идти речь в этом разделе.

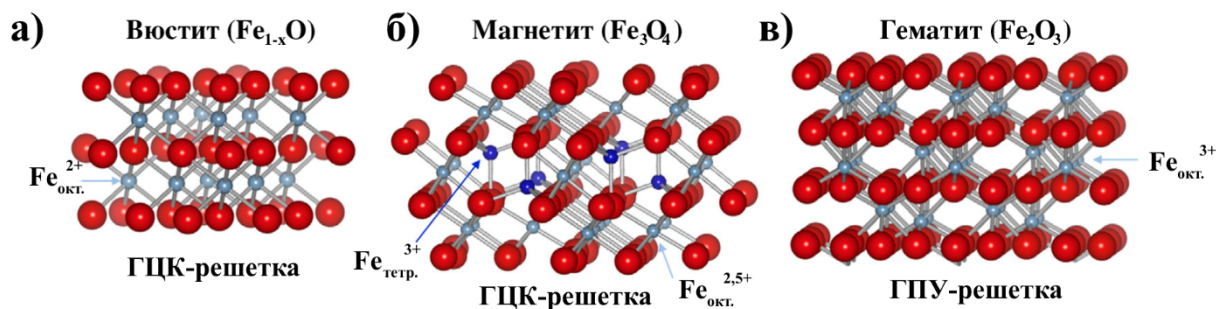


Рисунок 1 – Кристаллическая структура оксидов железа: (а) вюстита, (б) магнетита, (в) гематита [13]

Таблица 1 – Кристаллографические свойства железосодержащих оксидов [13]

Соединение	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (магнетит)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)	$\text{LaFeO}_3$ (ортоферрит лантана)
Катионы	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{La}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
Структура	обратная шпинель	дефектная шпинель	корунд	перовскит
Сингония	кубическая	кубическая	гексагональная/ тригональная	ромбическая
Группа симметрии	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	$\text{P}4_3\bar{3}2$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	$\text{Pnma}$
Параметры ячейки, нм	$a = 0,8396$	$a = 0,83474$	$a = 0,50436,$ $c = 1,37489/$ $a = 0,5427,$ $\alpha = 55,3^\circ$	$a = 5,5669,$ $b = 7,8547,$ $c = 5,553$

### 1.1.1.1 Магнетит

Магнетит – один из первых материалов, для которого была установлена структура с использованием рентгеновского излучения в 1915 году [15], и он является одним из более чем 150 оксидных материалов, представляющих собой структуру обратной шпинели с параметром ячейки  $a = 0,8396$  нм. Одна элементарная ячейка состоит из восьми формульных единиц. Шпинельные оксиды в общем виде представляют собой соединения типа  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , где А и В – катионы двух металлов (например,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  или  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) или катионы одного металла с разной

степенью окисления (например,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  или  $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{O}_4$ ). Шпинельная структура основана на гранецентрированной кубической структуре, в которой катионами заняты  $1/8$  тетраэдрических и  $1/2$  октаэдрических междуузлий. В классической шпинельной структуре катионы  $\text{A}^{2+}$  занимают тетраэдрические пустоты, а  $\text{B}^{3+}$  – октаэдрические, однако, если катионы  $\text{A}^{2+}$  имеют высокую энергию стабилизации кристаллического поля, то они занимают половину октаэдрических пустот, а замещенные атомы  $\text{B}^{3+}$  координируются в тетраэдрических положениях. Такую структуру называют инверсионной или обратной шпинелью [13]. Наличие катионов железа в разной степени окисления в октаэдрической координации в данном соединении приводит к появлению интересных свойств, которые и привлекают внимание ученых из совершенно разных областей науки и техники.

### 1.1.1.2 Маггемит

Фаза маггемита была открыта позже, в 1935 году, Гуннаром Хэггом [16], она, как и магнетит, имеет структуру шпинели. Главное отличие между этими фазами заключается в том, что  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  содержит лишь катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и, как правило, образуется в результате окисления катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (хотя также может быть получен в результате дегидратации гидроксидов железа). Для сохранения электронейтральности образуются катионные вакансии в октаэдрической подрешетке. В результате параметр ячейки в маггемите немного меньше, чем у магнетита, и составляет 0,8347 нм. Таким образом, каждая элементарная ячейка маггемита состоит из 32 ионов  $\text{O}^{2-}$ , 21  $1/3$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , и 2  $1/3$  вакансий. Восемь катионов занимают тетраэдрические положения, а остальные в произвольном порядке занимают октаэдрические положения.

### 1.1.1.3 Гематит

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  впервые охарактеризован рентгеновской дифракцией в 1918 году Уильямом Брэггом и имеет структуру корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с гексагональной ячейкой, состоящей из шести формульных единиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с параметрами ячейки  $a = 0,5034$  нм,  $c = 1,375$  нм. Структура гематита представляет собой гексагональное расположение анионов  $\text{O}^{2-}$  в направлении [001] (0,229 нм между плоскостями) с последовательным заполнением катионами  $\text{Fe}^{3+}$  в  $2/3$  октаэдрических пустот. Гематит также может иметь тригональную симметрию со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a_{\text{триг.}} = 0,5427$  нм,  $\alpha = 55,3^\circ$ .

#### 1.1.1.4 Ортоферрит лантана

Еще одним классом широко используемых оксидных соединений являются перовскиты. Пристальное внимание к этим материалам обусловлено их низкой стоимостью, высокой термической стабильностью, каталитическими, магнитными и оптическими свойствами. Перовскитная структура может быть описана общей формулой:  $ABO_3$ , где А –щелочной, щелочноземельный или лантанид-катион, В – 3d, 4d, 5d катион, а О – анион кислорода. Учитывая возможные валентности катионов в соединении и электронейтральность структуры, в перовските могут наблюдаться различные распределения зарядов:  $A^I B^V O_3$ ,  $A^{II} B^{IV} O_3$  или  $A^{III} B^{III} O_3$ , (например,  $NaWO_3$ ,  $(Ca, Ba)TiO_3$  или  $LnBO_3$ , где Ln – трехвалентный лантанид-ион, а В – переходный металл). Широкое применение перовскиты последнего типа находят в катализе, что связано с отличительными каталитическими свойствами переходных металлов, в частности железа. Примером может служить ортоферрит лантана,  $LaFeO_3$ , который представляет собой смешанную оксидную перовскитную структуру ромбической сингонии (Рисунок 2) со следующими параметрами решетки:  $a = 0,55669$  нм,  $b = 0,78547$  нм,  $c = 0,5553$  нм. Одним из важнейших преимуществ данного перовскита, как и всех остальных, является возможность замещения обоих металлов в широком диапазоне стехиометрии большинством элементов Периодической системы, что позволяет адаптировать их свойства [9] для того или иного каталитического процесса.

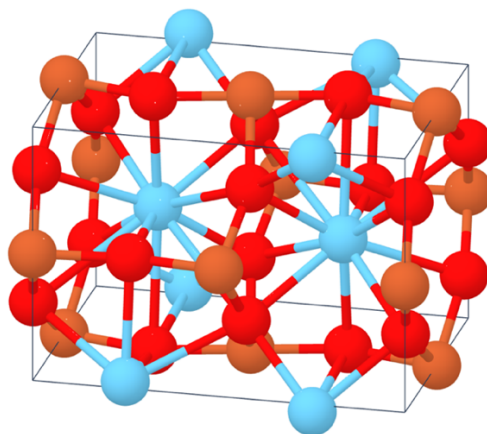


Рисунок 2 – Кристаллическая структура ортоферрита лантана

#### 1.1.2 Применение оксидов железа в электронных устройствах

Использование оксидов переходных металлов, в частности железа, в области электроники широкомасштабно и включает в себя спутниковую связь, запоминающие устройства с высокой

плотностью записи, антенные сердечники, компьютерные компоненты, датчики, поглощающие микроволновое излучение материалы, приборы магнитной записи, сердечники для трансформаторов и проч. [17]. На свойства материалов, используемых в той или иной технологии, накладывается ряд ограничений. Так, например, материалы, используемые в носителях информации, должны обладать околокомнатной температурой блокировки и высокой коэрцитивной силой, что предотвращает размагничивание носителя и потерю записанной информации. В свою очередь, материалы с низкой коэрцитивной силой требуются при разработке оперативной памяти [18]. Устройства аккумуляции энергии, такие как литий-ионные батареи и суперконденсаторы, которые накапливают энергию посредством заряда/разряда ионов или электронов, играют важную роль в нашей повседневной жизни из-за их повсеместного использования в электронных устройствах, электромобилях, источниках питания и т.д. Ферриты и железосодержащие перовскиты находят большое применение в качестве материала электродов таких устройств [8,17,19–21], превышая показатели удельной энергоемкости, времени эксплуатации и безопасности классических углеродсодержащих электродов. Показано, что емкость конденсаторов зависит как от используемого материала электродов, так и от функционализации его поверхности углеродсодержащими материалами [22]. Использование проводящих полимеров, таких как полианилин и полипиррол, повышает электропроводность, механическую прочность и увеличивает структурную стабильность в процессах зарядки-разрядки. В последнее время в литературе хорошо просматривается тренд на использование в структуре композитов переходных металлов и редкоземельных элементов, а также более сложных модификаторов их поверхности для улучшения свойств разрабатываемых систем накопления энергии.

### 1.1.3 Применение оксидов железа в области медицины

Наряду с уникальными магнитными свойствами магнитные частицы оксидов железа обладают высокой биосовместимостью и низкой токсичностью, что позволяет их использовать в биомедицинских целях [23]. Наноструктурированные оксиды железа и их гибриды применяются не только в диагностике, но и в лечении различных заболеваний (*in vivo* и *in vitro*). Размер частиц, функционализация поверхности, площадь поверхности и объем пор являются критическими параметрами, которые влияют на физико-химические свойства этих материалов. Благодаря суперпарамагнитным свойствам и высоким энергиям поверхности наночастицы магнетита и маггемита, используются в качестве биосенсоров, т.е. материалов, которые чувствительны к биологическим субстанциям и могут конвертировать их концентрацию в детектируемые прибором электрические сигналы [24].

В последнее время появление штаммов бактерий с устойчивостью к антибиотикам представляет серьезную угрозу для общества, в связи с чем наблюдается повышенный интерес к материалам, которые могут заменить антибиотики. Установлено, что магнитные оксиды железа являются активными ингибиторами синтеза многих штаммов бактерий. Принцип взаимодействия наночастиц с бактериями заключается в адсорбции наночастиц на поверхности бактерии, что приводит к разрушению ее мембраны и лизису клетки [25]. Уменьшение размера наночастиц приводит в данном случае к увеличению мембранной проницаемости и, следовательно, к ускорению процесса лизиса.

Также магнитные наночастицы на основе железа находят все большее применение в области селективного разделения клеток. При использовании подходящего функционального стабилизатора поверхности наночастиц, возможно провести отделение целевых клеток из многокомпонентной смеси [26–28].

Кроме того, магнетит и маггемит используются при адресной доставке лекарственных средств. В отличие от классической системы доставки, в результате которой распространение лекарственных препаратов по всему организму происходит через систему кровообращения после перорального введения, таргетированная доставка позволяет доставить лекарства в большем количестве в орган-мишень и снизить воздействие препаратов на здоровые органы, тем самым значительно уменьшив их побочные эффекты [29]. Оптимальным размером наночастиц является диапазон от 10 до 100 нм. Это связано с тем, что использование наночастиц меньшего размера приводит к их быстрому выведению из организма через почечную систему. Использование магнитных материалов с подходящими модификаторами их поверхности в заданном размерном диапазоне приводит к увеличению стабильности в потоке крови и аккумуляции лекарственных веществ в целевом органе в результате взаимодействия антиген-антитело или с помощью экзогенного магнитного поля.

Благодаря магнитным свойствам магнетит и маггемит могут нагреваться в переменном магнитном поле, что позволяет использовать их в области гипертермии [30], заключающейся в нагреве опухолевой ткани до температур 41–47 °С, что приводит к ее поражению. Ключевой особенностью данного метода является то, что при таком подходе меньше затрагиваются здоровые ткани, однако, до сих пор не разработан эффективный способ борьбы со злокачественными клетками, находящимися в головном мозге и почках.

Оксиды железа также широко применяются и в технологиях медицинской визуализации, магнитной резонансной томографии (МРТ), основанной на принципе ядерного магнитного резонанса под действием статического магнитного поля и радиочастотного магнитного поля [31]. Суперпарамагнитные наночастицы доставляются в пораженную ткань при помощи магнитного

поля, а местоположение поражения может быть определено в соответствии с различиями в магнитном ответе наночастиц между патологической и нормальной тканью.

#### 1.1.4 Применение оксидов железа в качестве адсорбентов

Наноматериалы стали широко применяться в области защиты и очистки окружающей среды от различного рода загрязнителей [4]. Появляется все большее количество исследований по использованию железа и его соединений (в основном,  $\text{Fe}^0$ , магнетита и маггемита) с целью очистки сточных вод, грунтовых вод и верхних слоев грунта. В ряде работ была продемонстрирована высокая эффективность наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в процессе удаления тяжелых металлов из загрязненной воды [32,33] с их последующей десорбцией. Так, благодаря своему малому размеру и, следовательно, большому количеству поверхностных атомов, данные оксидные системы обладают высокой степенью извлечения, быстрой кинетикой адсорбции-десорбции и высокой химической активностью [34]. Не менее важной особенностью при работе в естественной среде является возможность повторного использования таких наноматериалов. Существует ряд публикаций, демонстрирующих эффективность магнитного извлечения железосодержащих оксидных адсорбентов из уже очищенных растворов [35–37]. Данный метод зарекомендовал себя как менее энерго- и ресурсозатратный, однако магнетизм наночастиц, как было уже отмечено ранее, приводит к заметной агрегации частиц и, следовательно, уменьшению адсорбционной емкости, что усложняет их повторное использование.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  успешно применяют в адсорбции тяжелых металлов из водных растворов. Было продемонстрировано извлечение катиона  $\text{Cr}^{3+}$  из водных растворов в результате как физической, так и химической адсорбции на поверхности магнетита, что подтверждается образованием поверхностного слоя  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  [32]. Однако, стоит отметить, что при использовании в данном процессе фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  удаление загрязнителя протекает по механизму физической адсорбции, что подтверждается результатами рентгеновского анализа и фотоэлектронной спектроскопии [33]. Удаление адсорбированных катионов хрома и соединений мышьяка на поверхности маггемита проводят за счет регулировки кислотности раствора. Известно, что изменение pH ниже точки нулевого заряда приводит к изменению заряда поверхности наночастиц, за счет чего происходит десорбция катионов. Кроме того, на процесс адсорбции-десорбции влияет как кислотность среды, так и состав раствора (наличие солей, других анионов, гуминовых кислот, других стабилизаторов) [4].

В процессе адсорбции также используют магнитные оксиды железа, инкапсулированные в различные функциональные стабилизаторы (например, янтарную, димеркаптоянтарную, аскорбиновую и гуминовую кислоты, этилендиамин, и проч.), которые позволяют извлекать из растворов различные ионы металлов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и проч.), а также



соединения  $As^{5+}$ ,  $As^{3+}$  с высокой селективностью и степенью извлечения [38,39]. Очевидно, что для устойчивого развития данного направления необходимо систематическое понимание закономерностей модификации поверхности магнитных наночастиц, что может привести не только к стабилизации поверхности, но и к снижению токсичности наночастиц.

### 1.1.5 Применение оксидов железа в качестве катализаторов

Оксиды железа и их композиты с успехом используются в качестве гетерогенных катализаторов. Магнитные фазы оксидов железа укрепляют свои позиции в области органического синтеза за счет удобства отделения катализатора от реакционной смеси по завершению реакции. Фазы магнетита и маггемита применяются в качестве катализаторов как реакций кросс-сочетания с целью создания связей углерод–углерод (реакции Сузуки, Хека, Соногаширы и т.д.), так и реакций с образованием связей углерод–гетероатом (C–O, C–S, C–N и др.). Как правило, магнитные наночастицы используются в качестве подложки, которая дополнительно покрывается слоем оксидов кремния или титана [40,41], а также широким спектром различных полимеров, ионных жидкостей или других органических молекул [42], которые, в свою очередь, функционализируются благородными металлами или органо-металлическими комплексными соединениями, выступающими катализаторами в реакциях кросс-сочетания. Встречаются работы, в которых активный металл наносят непосредственно на магнитную подложку [43]. Катализаторы на основе наноразмерного магнетита представляют большой интерес в области органического синтеза благодаря своей дешевизне, хорошей термической стабильности, высокой удельной поверхности, и т.д. Опираясь на литературные данные, можно сказать, что использование магнитных наноразмерных оксидов железа в качестве носителя в реакциях кросс-сочетания позволяет сократить смыв (leaching) ценного компонента в раствор (как правило, наночастицы палладия), успешно извлекать катализатор из реакционной смеси и использовать его повторно, а также увеличить производительность и выход целевого продукта.

Нанесенные оксиды железа применяются в качестве промышленных катализаторов гетерогенных каталитических процессов, например, в реакциях гидрирования  $CO_2$  в ценные углеводороды [44], в реакциях с участием синтез-газа, а также в синтезе углеводородов в процессе Фишера–Тропша [45–47]. Также железо интенсивно используется в реакции водяного сдвига [48], в реакциях полного и частичного окисления [49] и реакциях разложения различных соединений [50].

Железосодержащие оксиды рассматриваются в качестве эффективных фотокатализаторов благодаря малой ширине запрещенной зоны. Эти факторы благоприятны для образования пар электрон–дырка, которые участвуют в процессах окисления и восстановления. Хотя гематит

представляет собой наиболее стабильный оксид железа, магнетит обладает наибольшей намагниченностью насыщения среди оксидов железа, но может растворяться в кислотной среде [51]. В качестве компромисса возможно предварительное парциальное окисление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которое предотвращает это растворение. Важнейшими параметрами, оказывающими влияние на фотокаталитическую активность, являются размер и форма частиц катализатора, а также его удельная поверхность. Существуют работы, демонстрирующие каталитическую активность оксидов железа, обладающих различной морфологией: нульмерные (0D), линейные (1D), монослойные (2D) и трехмерные (3D) кристаллы [19]. Для увеличения каталитической активности прибегают к допированию оксидов железа различными химическими элементами (например, Ga, S, N, Ba, Cd, Sr, Ti и т.д.) [52]. Также, оксидные наночастицы используют в качестве подложки для благородных металлов таких как платина [53], палладий [54], серебро [55] и золото [56]. Кроме этого, часто используют дополнительные стабилизирующие агенты для предотвращения агрегации частиц и их окисления. Такими агентами могут выступать как неорганические, так и органические молекулы и полимеры [6]. Таким образом, использование магнитных наночастиц оксидов железа имеет большие перспективы в области гетерогенного катализа, а также фотокаталитических реакций с возможностью повторного использования катализатора.

## 1.2 Методы приготовления железосодержащих оксидных систем

Очевидно, что метод синтеза железосодержащих оксидных систем оказывает непосредственное влияние на конечные физические и химические свойства синтезируемых материалов. Так, магнитные частицы, полученные при разных условиях, могут проявлять различные магнитные свойства, связанные со структурной разупорядоченностью, а также образованием немагнитного слоя на поверхности частиц. Для того, чтобы синтезировать гомогенные наночастицы оксидов железа, прибегают к использованию различных синтетических подходов, главным образом, таких как реакции соосаждения, проводимые в растворах солей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , термическое разложение органических прекурсоров, гидротермальные и сольвотермальные реакции, микроэмульсионные методы и другие. В данном разделе будут кратко изложены достоинства и недостатки основных методов синтеза железосодержащих оксидных систем. Большинство из нижеперечисленных синтетических подходов применимы к синтезу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а некоторые из них (или их комплекс) – для синтеза  $\text{LaFeO}_3$ .

### 1.2.1 Соосаждение из водных растворов

Наиболее распространенным методом синтеза как  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  остается соосаждение из водных растворов солей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  – для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) с использованием гидроксидов натрия, калия и аммония. В общем виде данный процесс представляет собой осаждение вышеуказанных катионов железа при молярном отношении  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  1:2, который можно описать следующим уравнением:



Размер, форма и фазовый состав наночастиц оксидов железа зависит от используемых в процессе их синтеза исходных железосодержащих соединений (хлоридов, сульфатов, нитратов и т.д.), молярного отношения катионов  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ , температуры, кислотности, а также ионной силы реакционной среды и прочих параметров.

Опираясь на термодинамические расчеты данной реакции, можно предполагать, что полное осаждение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  происходит при pH в пределах от 8 до 14 при проведении реакции в бескислородной атмосфере с молярным отношением  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ , равным 1:2 [57]. Так, с увеличением pH и ионной силы раствора наблюдается уменьшение размера частиц оксида железа. Было показано, что молярное отношение  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  оказывает колоссальное влияние на конечный фазовый состав оксида, размер частиц и, следовательно, на его магнитные свойства [58–60]. Необходимо отметить, что  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  чрезвычайно сильно чувствителен к

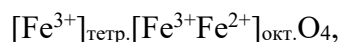
кислороду, в результате чего может протекать окисление оксида до  $\alpha$ -фазы, как показано в уравнении [57]:



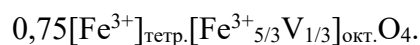
Проведение реакции в бескислородной атмосфере ( $\text{N}_2$ , Ar), однако, не всегда предотвращает окисление магнетита, поскольку не только кислород, но и реакции с переносом электронов оказывают влияние на ионизацию катиона железа в зависимости от pH реакционной смеси [61]:



В кислой среде поверхностные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  выщелачиваются в виде гексааквакомплексов, в то время как в щелочных условиях окисление поверхности магнетита представляет собой окислительно-восстановительный процесс. Окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  всегда связано с миграцией катионов через кристаллическую решетку, которая создает катионные вакансии для сохранения баланса заряда, что объясняет структуру маггемита [62]. В магнетите катионы железа распределены в октаэдрических (окт.) и тетраэдрических (тетр.) положениях шпинельной структуры,



в то время как маггемит характеризуется присутствием катионных вакансий (V) в октаэдрических положениях:



На чистоту фазового состава также оказывает большое влияние температура проведения процесса. Было показано, что во время синтеза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре ниже  $60^\circ\text{C}$  образуются аморфные гидратированные (окси)гидроксиды, которые при увеличении температуры переходят в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а уже при температуре выше  $80^\circ\text{C}$  происходит образование фазы магнетита [63]. Скорость добавления основания в раствор солей влияет на механизм образования оксидов, и как следствие – на чистоту фазового состава [64].

Главными преимуществами процесса соосаждения можно считать простоту и дешевизну осуществления синтеза в достаточно больших количествах. Однако, частицы, полученные данным методом, отличаются относительно большим размером и широким распределением, что

объясняется сложностью разделения процессов нуклеации и роста частиц. Для получения монодисперсных наночастиц оксидов железа необходимо предотвращение процесса нуклеации во время роста зародышей кристаллов [65]. Таким образом, при помощи данного синтетического подхода можно получить наночастицы в широком размерном диапазоне от двух до нескольких сотен нанометров в зависимости от условий реакции.

### 1.2.2 Микроэмульсионный метод

Данный подход используется из-за возможности более тонкой регулировки размера наночастиц в сравнении с классическим методом соосаждения из водных растворов. Микроэмульсию можно описать как стабилизированную изотропную дисперсию двух насыщенных несмешивающихся жидкостей (часто воду и масло), образующих микрокапли за счет образования межфазной пленки [66]. Суть метода заключается в следующем: предварительно изготавливаются два водных раствора – раствор соли и раствор щелочи, после чего первый смешивают с гидрофобной жидкостью, затем тщательно перемешивают с образованием эмульсии (часто с использованием ультразвуковых устройств), представляющую собой капли воды размером 1–50 нм, ограниченные монослоем стабилизатора, и после этого в полученную эмульсию добавляют раствор щелочи, в результате чего происходит реакция осаждения наночастиц оксидов железа. Данный подход позволяет использовать добавки, стабилизирующие поверхность наночастиц, что позволяет более тонко регулировать размер и форму наночастиц *in situ*. Так, например, было показано, что использование в качестве стабилизатора бромиды цетилтриметиламмония приводит к изменению формы и размера получаемых наночастиц магнетита [67].

Можно предположить, что наряду с относительно узким распределением частиц по размеру данная методика обладает заметным недостатком – большие временные затраты: часто синтез таких наночастиц, включая очистку продукта, занимает несколько дней. Другим существенным недостатком является использование большого количества органического растворителя [68].

### 1.2.3 Полиольный метод

Многообещающим методом получения наночастиц оксидов железа для биомедицинских целей представляется полиольный подход. Оксидные наночастицы можно получить восстановлением растворенных солей металлов и прямым осаждением из растворов многоатомных спиртов [69,70]. Эти спирты выступают как в качестве растворителя для металлического прекурсора, так и в качестве его восстановителя, а в ряде случаев и комплексообразователя катионов металлов. Многоатомные спирты, в отличие от водных

растворов, в большей мере предотвращают агрегацию частиц и обладают способностью к регулировке их размера и формы. На структуру и размеры наночастиц оказывают большое влияние температурный режим реакции, растворитель, концентрация прекурсора, а также продолжительность синтеза [71,72]. В результате синтеза оксидных наночастиц при помощи данного способа на их поверхности образуется гидрофильный слой, состоящий из гидрофильных полиольных лигандов. Данная особенность в значительной степени подавляет окисление поверхности частиц и, кроме этого, с успехом применяется при создании устойчивых дисперсий в полярных растворителях для медицинского применения [73]. Проведение реакции при высоких температурах (до 300 °С в зависимости от температуры кипения растворителя) позволяет синтезировать частицы в широком диапазоне размеров с высокой степенью кристалличности, и как следствие, с высокой намагниченностью. Основными недостатками этого метода являются продолжительность синтеза и большой расход растворителей – спиртов.

#### **1.2.4 Термическое разложение органических прекурсоров**

Развитием вышеописанного полиольного метода можно считать использование в качестве прекурсоров железа его органических солей (ацетилацетонаты, ацетаты, олеаты, оксалаты и т.д.). Термическое разложение прекурсоров проводится в высококипящих средах, таких как олеиновая кислота [74], гексан [75], различных аминах [76] и эфирах [77,78] и т.д. Было показано, что использование спиртов, эфиров и первичных аминов приводит к увеличению скорости реакции и снижению ее температуры [77,79]. Теми же авторами было продемонстрировано влияние типа амина на форму частиц оксидов железа и их размер, который варьировался в диапазоне от 5 до 30 нм в зависимости от условий проведения синтеза.

Термическое разложение органических прекурсоров рассматривается как многообещающий метод получения высокочистых гомофазных наночастиц оксидов железа. Наночастицы, полученные данным методом, обладают высокой монодисперсностью и кристалличностью, а подбор растворителя позволяет регулировать их размер и форму. Однако, данный подход обладает и недостатками: проведение реакции при относительно высоких температурах с использованием дорогостоящих и токсичных реагентов. Получаемые наночастицы обладают гидрофобной поверхностью и поэтому плохо диспергируются как в воде, так и в большинстве полярных растворителей, однако, данная проблема решается модификацией поверхности полимерами или водорастворимыми углеводородами, что позволяет применять их в биомедицине или в области защиты окружающей среды. В последнее время наблюдается рост работ по получению гидрофильных наночастиц оксидов железа с использованием данного подхода без использования дополнительных реагентов и многостадийных синтетических процессов.

### 1.2.5 Сольвотермальный и гидротермальный процессы

Сольво- и гидротермальный процессы представляют собой химическую реакцию в закрытой системе (автоклав) при температурах, превосходящих температуру кипения растворителя. Данная методика широко используется при синтезе различных оксидных структур, в том числе перовскитов [8,72]. Основным отличием между двумя данными типами процессов является использование в качестве растворителя воды или органических растворителей для гидротермальных или сольвотермальных процессов, соответственно.

Гидротермальные процессы, в основном, ведутся при температурах от 110 до 250 °С, вода в данном случае выступает не только как растворитель, но и как гидролизующий агент. Очевидно, что при проведении данного процесса температура, время, рН, стабилизатор и т.д. оказывают сильное влияние на свойства конечного продукта [80]. Показано, что увеличение продолжительности синтеза и объема воды в гидротермальных условиях приводит к росту наночастиц магнетита [81]. Довольно часто гидротермальные процессы проводят и в присутствии органических добавок, благодаря которым можно свести к минимуму агрегацию наночастиц, тем самым увеличив контроль над размером частиц и чистотой фазового состава и, следовательно, физическими свойствами.

Сольвотермальный подход рассматривается как более эффективный метод получения частиц с узким распределением по их размерам. В работе [82] было показано, что использование системы вода–этанол–олеиновая кислота в качестве реакционной смеси приводит к уменьшению размеров и формы наночастиц магнетита по сравнению с гидротермальным синтезом. Также был продемонстрирован эффект сокращения времени синтеза, концентраций компонентов смеси и температуры в случае сольвотермальной реакции [83].

На фоне высокого выхода продукта, высокой кристалличности с возможностью контроля размера частиц, наблюдается главный недостаток данного подхода – относительно медленная кинетика реакции, а в случае сольвотермального синтеза – использование органических растворителей, образование гидрофобной оболочки на поверхности магнитных наночастиц. Однако, в ряде работ было показано [83–86], что применение микроволнового и ультразвукового нагрева позволяет существенно сократить время гидро- и сольвотермального синтеза.

### 1.2.6 Газофазные методы

Аэрозольные технологии, такие как лазерный и спрей-пиролиз, обретают все больший интерес благодаря тому, что представляют собой непрерывные химические процессы, обеспечивающие высокую скорость производства. При пиролизе распылением растворы солей железа и восстановителя в органическом растворителе распыляются в реакторе, в котором

происходит конденсация аэрозоля в результате испарения растворителя. Полученный порошок состоит из наночастиц, характеристики которых прямым образом зависят от исходного размера капель и состава исходной смеси. Таким образом можно получить наночастицы маггемита размером от 5 до 60 нм различной формы, в зависимости от типа растворителя и прекурсора железа [87–89]. В случае лазерного пиролиза нагрев реакционной смеси в газовой фазе проводят лазерным лучом, в результате чего можно получить неагрегированные наночастицы оксидов железа размером меньше 10 нм с очень узким распределением за счет локализации нагрева и быстрого охлаждения газовой смеси в отличие от классических термических подходов [57].

### 1.2.7 Золь-гель метод

В настоящее время золь-гель процесс широко используется для синтеза оксидных наноматериалов. Данный метод представляет собой двухстадийный процесс: на первой стадии протекает реакция гидроксирования и конденсации молекулярных прекурсоров в растворе, в результате чего образуется золь наноразмерных частиц. Дополнительная конденсация и полимеризация приводят к образованию трехмерной структуры, называемой гелем. Стадия получения геля проводится при комнатной температуре, тогда как для синтеза конечной кристаллической оксидной фазы требуется высокая температура (вплоть до 1000 °С в зависимости от типа оксида) [90–92].

При осуществлении данного синтеза следует учитывать следующие факторы: тип растворителя, температуру, природу прекурсора, рН, а также присутствие и концентрацию различного рода добавок. Эти факторы оказывают влияние на скорость реакций гидроксирования и конденсации [93]. Золь-гель процесс позволяет получить с возможностью контроля размера частиц чистые аморфные фазы, отличающиеся хорошей монодисперсностью, а также синтезировать заранее определенные структуры в зависимости от условий синтеза. Более того, данный подход позволяет контролировать микроструктуру и гомогенность продуктов реакции. Однако, данный синтетический подход требует дополнительной очистки от побочных продуктов реакции [72].

### 1.2.8 Сонохимический метод

Сонохимический подход выступает как одна из высокоэффективных альтернатив низкоэффективным препаративным методам синтеза неорганических материалов с нехарактерными физическими свойствами, в том числе и железосодержащих оксидов. Физико-химические эффекты ультразвука происходят в результате акустической кавитации, представляющей собой ни что иное как образование, рост и последующее имплозивное сжатие (схлопывание) пузырьков жидкости. Такое сжатие приводит к образованию точечных горячих



точек за счет образования взрывной волны внутри газовой фазы пузырька. В результате такого сжатия нестационарная температура и давление достигают 5000 К и 1800 атм, соответственно, а интенсивность охлаждения превышает  $10^{10}$  К/сек [94]. Такие экстремальные условия позволяют получить материалы с необычными физическими свойствами. Так, было показано [95], что использование ультразвуковой обработки повышает кристалличность и намагниченность насыщения образца оксида железа в сравнении с образцом, полученным традиционным методом нагрева.

### **1.2.9 Микроволновый метод**

Микроволновый нагрев – более распространенная альтернатива термическому нагреву реакционной смеси, чем сонохимический подход. Это, в первую очередь, связано с возможностью использовать недорогие бытовые микроволновые печи в лабораторной практике. Метод микроволнового нагрева конденсированных систем основан на возможности материалов поглощать и преобразовывать электромагнитную энергию в тепло. Современные разработки в области микроволновой химии позволяют селективно получать каталитически активные материалы или наноматериалы и органические молекулы с практически 100 %-ным выходом и высокой воспроизводимостью [68]. Контроль специфических параметров микроволнового синтеза (температуры и скорости ее изменения, а также давления) и выбор подходящего растворителя открывают новые горизонты в разработке и получении новых материалов. Подробно данный метод будет описан в разделе 1.3.

### **1.2.10 Методы стабилизации и функционализации наночастиц**

Как было отмечено ранее, использование магнитных наночастиц 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 должны быть покрыты стабилизирующим и/или функционализирующим агентом. Главным образом, к использованию стабилизаторов прибегают для достижения следующих целей: (1) изменение дисперсности наночастиц, (2) увеличение поверхностной активности наночастиц, (3) улучшение физико-химических и механических свойств, (4) увеличение биосовместимости наночастиц [96].

Наиболее распространенным стабилизатором поверхности магнитных наночастиц по праву можно считать оксид кремния, который используется для улучшения стабильности наночастиц в растворе, значительно снижая их агрегацию, и для уменьшения цитотоксичности. Следовательно, такие композиты характеризуются высокой биосовместимостью, гидрофильностью и стабильностью [97]. Не менее распространенным стабилизатором является

углерод, благодаря использованию которого можно также увеличить стабильность и дисперсность магнитных наночастиц. В основном, такие композиты применяются в области катализа, электроники (электроды для литий-ионных батарей и суперконденсаторов, а также микроволновых приемников) [98–100].

Использование частиц благородных металлов в качестве стабилизатора увеличивает стабильность и биосовместимость. Так, например, золото – один из наиболее изученных благородных металлов, используемых для функционализации поверхности в биомедицине из-за его инертности и возможности дальнейшей функционализации биомолекулами [101–103]. Серебро также представляет интерес из-за его уникальных антибактериальных свойств [104–106].

В области медицины также широко используются разного рода полимеры, наиболее распространенными являются декстран, хитозан, альгинат, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, полидопамин, полиэтиленимин, поливинилпирролидон и проч. Все вышеперечисленные материалы обладают высокой биосовместимостью и хорошей растворимостью в воде, а тот факт, что большинство из них можно с легкостью функционализировать биомолекулами, делает их особенно перспективными материалами для применения в биотехнологии [107–110]. Без сомнения, всякий нанесенный материал оказывает влияние на физико-химические свойства магнитных материалов.

В области очистки окружающей среды часто прибегают к использованию стабилизаторов поверхности из оксидов металлов, которые также выполняют и функциональные задачи, позволяя увеличить фотокаталитическую активность, сорбционную способность и проч. [111,112]. Используемые оксиды можно условно разделить на 6 групп:  $M_2O$  ( $Cu_2O$ ,  $Ag_2O$  и др.),  $MO$  ( $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $CoO$  и др.),  $M_2O_3$  ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и др.),  $MO_2$  ( $TiO_2$ ,  $SnO_2$  и др.),  $M_2O_5$  ( $V_2O_5$  и др.) и  $MO_3$  ( $WO_3$ ,  $MoO_3$  и др.), а также некоторые сульфиды ( $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $Bi_2S_3$ ). В последнее время при создании постоянных магнитов, материалов хранения информации, контрастных агентов стали использоваться сочетания магнито-мягкий – магнито-жесткий материал. Такое сочетание позволяет получить материалы с большей остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой [113,114].

За последние годы наблюдается большой прогресс в области изучения стабилизаторов магнитных наночастиц, однако, до сих пор остается ряд проблем и нерешенных задач. Например, до сих пор стоят задачи абсолютного контроля размера и формы, увеличения устойчивости к агрегации. Кроме того, во многих аспектах работы носят лишь теоретический характер (особенно, в медицине) и должно пройти немало времени для устранения всех как теоретических, так и практических пробелов в понимании процесса стабилизации и функционализации наночастиц оксидов железа.

### 1.3 Микроволновый метод синтеза конденсированных систем

Взаимосвязь химии и нанотехнологии расширяет горизонты химии материалов, что приводит к изменению подходов к синтезу наноматериалов. В настоящее время в области синтетической неорганической химии ставится задача усовершенствования и оптимизации методов получения материалов. В данном ключе замещение классического термического нагрева микроволновым излучением представляется многообещающей альтернативой в широком спектре областей химического синтеза.

#### 1.3.1 Физические основы взаимодействия микроволнового излучения с веществом

Микроволновое излучение представляет собой электромагнитное излучение с длинами волн 0,01–1,0 м и, следовательно, с частотами в диапазоне от 0,3 до 300 ГГц. Использование излучения в микроволновом диапазоне регулируется национальными и международными нормами для предотвращения перекрытия телекоммуникационных частот (например, сотовые сети). Так, для использования микроволнового излучения в промышленных, научных и медицинских целях были выделены определенные частоты, среди которых самыми распространенными являются ~900 МГц (896 МГц в Великобритании и 915 МГц в США) и 2,45 ГГц.

Принципы микроволнового нагрева фундаментально отличаются от классического термического нагрева как в теории, так и на практике. Ниже представлен ряд факторов, которые делают микроволновый нагрев более быстрым и энергоэффективным в сравнении с классическим термическим подходом [115].

1. Прямой нагрев – микроволновое излучение взаимодействует непосредственно с компонентами реакционной смеси, в результате чего требуется небольшое количество энергии.

2. Объемный нагрев – процесс микроволнового нагрева протекает непосредственно в объеме образца, как бы изнутри. Напротив, в случае классического подхода, объемный нагрев затруднен необходимостью теплопереноса внутрь объема нагреваемого образца.

3. Мгновенный нагрев – прямой и объемный нагрев приводят к быстрой трансформации микроволновой энергии в тепло внутри образца, что, в свою очередь, приводит к практически мгновенному подъему температуры.

4. Селективный нагрев – прямой нагрев позволяет материалам, которые сильнее взаимодействуют с микроволновым полем, нагреваться селективно в окружении более прозрачных для микроволнового поля материалов.

Явление микроволнового нагрева конденсированных сред является следствием диэлектрической поляризации и потерь проводимости. Во время взаимодействия

осциллирующего электромагнитного поля и поляризуемого заряда, выделение тепла происходит за счет невозможности этого заряда следовать быстро изменяющимся параметрам поля. Полная поляризация представляет собой сумму эффектов:

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i,$$

где  $\alpha_e$  – электронная поляризация,  $\alpha_a$  – атомарная поляризация,  $\alpha_d$  – дипольная поляризация,  $\alpha_i$  – межфазная поляризация [116].

Механизм проводимости чаще всего превалирует в твердых материалах (металлы и полупроводники), у которых есть подвижные носители заряда, за счет которых происходит образование токов в присутствии электромагнитного поля высокой частоты, а выделение тепла происходит за счет омических потерь.

В связи с тем, что синтез наноразмерных частиц оксидов железа, описанных в данной работе, проводился в растворах, в данном разделе будет уделено внимание в первую очередь механизму дипольной поляризации, вносящему наибольший вклад в процесс нагрева полярных растворителей.

Когда диэлектрик подвергается воздействию внешнего электрического поля напряженности  $E$ , то дипольная поляризация  $P_d$  связана с внутренними свойствами материала через следующее соотношение:

$$P_d = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E,$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon_r$  – относительная диэлектрическая проницаемость материала. Учитывая, что в действительности диэлектрическая проницаемость представляет собой комплексную величину  $\varepsilon^*$ , равную произведению  $\varepsilon_0\varepsilon_r$  и выраженную как

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'',$$

то для описания взаимодействия диэлектрика с микроволновым излучением используют тангенс диэлектрических потерь  $\delta$ :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

где  $\varepsilon'$  – диэлектрическая постоянная, описывающая способность молекулы к поляризации электрическим полем, и  $\varepsilon''$  – коэффициент диэлектрических потерь, отражающий эффективность,

с которой энергия электромагнитного поля превращается в тепло. Таким образом, значение тангенса диэлектрических потерь устанавливает степень превращения электромагнитной энергии в веществе в тепловую энергию при заданных параметрах поля и температуре [116]. Полярные молекулы, такие как вода, ацетонитрил, этиленгликоль, этанол, диметилформамид, отличаются высоким значением  $\delta$ , тогда как диэтиловый эфир, бензол, толуол и прочие неполярные молекулы слабо восприимчивы к микроволновому излучению [117]. В Таблице 2 представлены результаты измерений тангенса потерь для некоторых растворителей, широко используемых в СВЧ-индуцированных синтетических процессах. Как правило, растворители классифицируют по уровню поглощения микроволнового излучения. Так, принято, что растворители, имеющие  $\tan \delta > 0,5$ , относят к высокопоглощающим, а вещества с  $0,1 < \tan \delta < 0,5$  и  $\tan \delta < 0,1$  – к умеренно и слабо поглощающим, соответственно [118].

Таблица 2 – Тангенс потерь для часто используемых растворителей (2,45 ГГц, 20 °С)

Вещество	$\tan \delta$	Вещество	$\tan \delta$
этиленгликоль	1,350	1,2-дихлорэтан	0,127
этанол	0,941	вода	0,123
диметилсульфоксид	0,825	хлороформ	0,091
метанол	0,659	ацетонитрил	0,062
1,2-дихлорбензол	0,280	тетрагидрофуран	0,047
N-метил-2-пирролидон	0,275	дихлорметан	0,042
уксусная кислота	0,174	толуол	0,040
диметилформамид	0,161	гексан	0,020

Известно, что температура сильно влияет на диэлектрические свойства материала. Например, этанол при комнатной температуре отлично поглощает микроволновую энергию ( $\tan \delta = 0,931$ ), но при 100 °С и 200 °С его  $\tan \delta$  стремительно снижается до 0,270 и 0,080, соответственно [119]. Такое явление объясняется преобладанием механизма дипольной поляризации в ходе взаимодействия микроволнового поля с молекулой спирта, вклад которого постепенно уменьшается с увеличением температуры за счет уменьшения объемной вязкости растворителя.

С другой стороны, как было указано ранее, микроволновый нагрев может возникать в результате омических потерь, образующихся при взаимодействии электромагнитного поля с

зафиксированными носителями заряда. Таким образом, комплексная диэлектрическая проницаемость приобретает вид:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - \varepsilon'' - \left( \frac{i\sigma_i}{\omega\varepsilon_0} \right),$$

где  $\sigma_i$  – проводимость материала, а  $\omega$  – частота микроволнового поля. В данном случае выделение тепла происходит не из-за фазовой задержки, вызванной временем релаксации молекулы, а из-за внутреннего сопротивления материала. Взаимодействие ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазола гексафторфосфата ([bmim][PF<sub>6</sub>]) с микроволновым полем протекает по механизму ионной проводимости, следовательно, при увеличении температуры наблюдается интенсификация взаимодействия вещества с электромагнитным полем и, следовательно, выделение тепла [118]. Похожая зависимость прослеживается при взаимодействии оксида алюминия с СВЧ-полем: при температуре 1200 °С материал в 3000 раз восприимчивее к излучению, чем при 200 °С [120]. Эти наблюдения особенно важны для твердых материалов, которые не поглощают микроволновую энергию при комнатной температуре. В таких случаях прибегают к предварительному нагреву материалов или использованию материала, восприимчивого к СВЧ-излучению, благодаря которому поднимают температуру окружения до значений, при которых достигаются необходимые диэлектрические свойства материала.

Диэлектрические свойства материала могут быть также использованы для определения количества поглощенной энергии  $P$ :

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f\varepsilon_0\varepsilon'' |E|^2 = 2\pi f\varepsilon_0\varepsilon' \tan \delta |E|^2,$$

где  $\sigma$  – общая проводимость материала,  $E$  – интенсивность внутреннего магнитного поля,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная и  $f$  – частота микроволнового поля.

Одним из ключевых аспектов в проектировании твердофазного синтеза в микроволновых условиях является зависимость эффективности микроволнового нагрева от объема реакционной смеси. При увеличении объема образца происходит значительное снижение коэффициента поглощения за счет уменьшения глубины проницаемости  $D_p$  микроволнового поля в объем образца. Таким образом, глубина проницаемости есть ни что иное как расстояние от поверхности в объем образца, при котором интенсивность микроволнового поля снижается на величину  $1/e$  от его интенсивности на поверхности и выражается как

$$D_p = \frac{\lambda_0 \sqrt{\epsilon'}}{2\pi\epsilon''},$$

где  $\lambda_0$  – длина волны микроволнового излучения.

Величина глубины проникаемости микроволнового излучения варьируется в широком диапазоне: от нескольких микрометров для металлов, и до нескольких десятков метров для полимеров с низкими диэлектрическими потерями. Для многих материалов при микроволновом облучении глубина проникновения имеет тот же порядок, что и объем самого образца, что позволяет нагревать его равномерно по всему объему.

### 1.3.2 История использования микроволнового нагрева для синтеза материалов

О первом использовании микроволнового излучения в области химического синтеза стало известно в 1971 году в работе [121], в которой проводили разложение кислород-содержащих органических соединений в микроволновом режиме, что вызвало интерес у научного сообщества, однако, лишь спустя 15 лет, в 1986 году, появилась первая работа [122], демонстрирующая успешные результаты химического синтеза в бытовой микроволновой печи. Именно эту публикацию можно считать стартовой точкой в области микроволновой химии, благодаря которой ученые-химики (особенно в области органического синтеза и химической технологии) со всего мира обратили внимание на микроволновое излучение как на эффективный источник нагрева реакционной смеси. Такой интерес привел к публикации синтетических работ, демонстрирующих высокие выходы и увеличение скоростей реакций до 1000 раз [123]. Чрезвычайно важным фактором стала возможность использования обычных бытовых микроволновых печей в синтетических методиках, однако, в последние десятилетия рост интереса к такому источнику энергии привел к появлению коммерчески доступных микроволновых установок, что сделало СВЧ-индуцированный синтез вполне традиционным подходом. В ряде работ обсуждаются так-называемые «нетермические» эффекты, которые не связаны с изменением температуры внутри реакционной смеси. Дискуссия о возможности существования таких эффектов и их возможных объяснениях до сих пор не нашла своего завершения. Были опубликованы обзорные статьи, в которых проводился глубокий анализ и обоснованные заключения по процессу взаимодействия микроволнового поля с конденсированными средами [115]. Так, с конца 1990-х наблюдался значительный рост числа работ по неорганическому синтезу в микроволновых полях. Кроме этого, параллельно применение СВЧ-нагрева для химии и обработки материалов перешло от лаборатории к пилотным или промышленным масштабам в химической обработке, такой как сушка древесины, бумаги и материалов, спекание керамики.

На протяжении последнего десятилетия наблюдается большое количество работ, посвященных микроволновому синтезу как органических, так и неорганических материалов [124], а также исследований каталитических реакций (как гомогенных, так и гетерогенных) [116], проводимых под действием микроволнового излучения. Во многих из них наблюдается значительная интенсификация физико-химических процессов, что подтверждает гипотезу о большом потенциале использования микроволновой энергии в различных областях с целью увеличения энергоэффективности и ресурсосбережения.

### 1.3.3 Примеры аппаратного оформления

Устройство микроволнового реактора зависит от преследуемых научных и технологических задач. При разработке устройства, в первую очередь, руководствуются требованиями достижения максимальной эффективности переноса энергии от генератора микроволнового излучения к нагреваемому материалу, воспроизводимостью результатов и надежностью прибора. Если для домашних микроволновых печей стоит необходимость в разогреве различных порций еды, то для производственных задач на первом плане – нагрев определенных материалов известных размеров.

Геометрия и размер микроволнового резонатора определяется длиной волны излучения. Резонаторы бытовых микроволновых печей представляют собой как правило параллелепипедообразные емкости размером, превосходящим в несколько раз длину волны микроволнового излучения. Таким образом, резонатор может находиться в нескольких конфигурациях микроволнового поля (модах), и эти моды влияют на эффективность нагрева материала, помещенного в этот резонатор, в частности, на изменение его диэлектрических свойств во время нагрева. В связи с неоднородностью электромагнитного поля стоит вопрос о воспроизводимости условий реакции и, следовательно, результатов экспериментов, проведенных в подобных микроволновых установках.

Для преодоления указанных недостатков разрабатываются микроволновые установки с резонаторами, рассчитанными под определенные объемы (как правило от 0,2 до 80 мл), которые позволяют работать только в одномодовом режиме. В таких резонаторах поле правильно распределено в пространстве, следовательно, материал помещается в точке известной и относительно однородной интенсивности поля. Примерами таких микроволновых установок являются CEM Discover S, Biotage Initiator, Milestone Ethos One, Anton-Paar Monowave и др. Как правило, ключевые параметры реакции такие как давление, мощность, температура и время могут контролироваться, включая время выхода на режим, время реакции, а также скорость остывания. Для оценки протекания процессов в микроволновых установках используют инфракрасные датчики для измерения температуры, а также вспомогательные устройства для



перемешивания, взбалтывания и подачи реактивов. Для увеличения производительности используются мультимодальные микроволновые установки с усовершенствованным распределением поля внутри резонатора. Примерами таких установок могут служить SEM MARS, Milestone MultiPrep, Accelbeam и Anton-Paar Multiwave Pro. Данные микроволновые установки широко используются в синтезах, проводимых в жидкой среде. Как правило максимальная температура и давление реакции не превышают 300 °C и 60 атм, соответственно, поэтому проведение в таких установках твердофазных реакций затруднено.

#### **1.3.4 Примеры эффективности микроволнового синтеза в сравнении с другими синтетическими подходами**

Использование микроволновой энергии в ряде процессов синтеза значительно увеличивает скорость реакции, селективность и выход целевого продукта. Однако, сопоставляя ту или иную работу по микроволновому синтезу, необходимо принимать во внимание проблему корректного измерения температуры внутри реакционной среды, отсутствие единого стандарта микроволновых резонаторов, а также различия в навесках исходных реагентов, что приводит к неоднородности микроволнового поля от эксперимента к эксперименту и сложности (а порой и невозможности) воспроизведения полученных результатов. В связи с этим, прямое сравнение экспериментальных результатов, полученных в разных публикациях, часто затруднительно. К счастью, существует небольшое количество работ, в которых демонстрируется прямое сравнение методов в одних и тех же условиях с использованием тех же реакционных смесей. В работе [125] были приготовлены наночастицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с использованием раствора нитрата железа в гидротермальных условиях при помощи микроволнового и термического нагрева. Использование первого из них привело к ускорению образования оксидных наночастиц в три раза при 120 °C и в 5 раз при 140 °C. Похожая зависимость наблюдается при синтезе гексагональных пластинок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [126]. В работе [127] при помощи микроволнового нагрева были селективно синтезированы наночастицы гематита в течение 30 минут, образующие устойчивый коллоид в водном растворе, в то время как при использовании классического нагрева в течение часа наблюдалось образование окси-гидроксидной смеси:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Тем же коллективом было продемонстрировано изменение механизма кристаллизации  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  из водного раствора хлорида железа(III) и 0,01M HCl [128]. Так, при использовании традиционного нагрева в гидротермальной реакции в температурном диапазоне от 100 до 180 °C кристаллизация сферических частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  размером от 100 до 180 нм протекала через образование игловидных частиц  $\beta\text{-FeOOH}$  длиной до 300 нм в течение 13 часов, в то время как использование микроволнового нагрева при проведении данной гидротермальной реакции при 100 °C

приводило к кристаллизации монодисперсных частиц  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 30 – 66 нм без образования промежуточной фазы  $\beta$ -FeOOH.

Авторами статьи [129] было продемонстрировано положительное влияние микроволнового излучения на скорость протекания синтеза наноразмерного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и его магнитные свойства. Использование микроволнового нагрева в процессе синтеза привело к сокращению времени синтеза в 16 раз (с 24 до 1,5 часов), незначительному увеличению среднего размера частиц и увеличению намагниченности насыщения практически в два раза (13 и 27 эме/г для термического и микроволнового нагрева, соответственно). Авторы не приводят данных о температуре реакционной смеси во время микроволнового синтеза, а оперируют лишь циклами включения/выключения магнетрона. Такой подход не позволяет в полной мере оценить особенности протекания процесса кристаллизации и преимущества микроволнового синтеза. С трудностями измерения температуры внутри микроволновой установки столкнулись и другие авторы [130–132], указав в качестве параметров синтеза только мощность микроволнового излучения при синтезе оксидов железа. Однако, с появлением микроволновых установок лабораторного типа, которые позволяют измерить температуру реакции при помощи инфракрасных датчиков, появилось больше возможностей контролировать температурный режим синтеза [86,133]. Например, в работе [134] был предложен СВЧ-индуцированный сольвотермальный синтез Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который проводили в микроволновой системе Anton-Paar Multiwave Pro при 260 °С, и этот способ был сопоставлен с классическим сольвотермальным подходом. Так, было показано, что СВЧ-индуцированный нагрев позволяет сократить время синтеза с 16 до 2 часов, увеличить намагниченность насыщения с 30 до 41 эме/г и уменьшить размер частиц с 300 до 50 нм. Однако, при детальном рассмотрении методики экспериментов становится очевидным, что реакцию при классическом нагреве проводили при 200 °С и, соответственно, сопоставлять результаты синтеза в данном случае некорректно.

Встречаются работы, которые полностью воспроизводят условия исходной реакции при классическом нагреве. Авторами работы [135] были воспроизведены условия классической гидротермальной реакции и адаптированы для микроволнового подхода, описанного ранее для приготовления микрочастиц магнетита [136], что привело к сокращению времени синтеза в 40 раз. В работе [137] был предложен микроволновый подход к синтезу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при температуре 200 °С в бензиловом спирте и было проведено сопоставление с ранее описанным сольвотермальным синтезом [90], проведенным при похожих условиях. Было показано, что микроволновый метод сокращает время синтеза с 24 до 2 часов, а размер и магнитные свойства могут контролироваться временем синтеза и мольным отношением компонентов реакционной смеси [138]. В ряде случаев использование микроволнового нагрева приводит не только к изменению размера частиц, но и к изменению их формы. В работе [139] кроме улучшения

магнитных свойств и уменьшения размера частиц была продемонстрирована возможность выращивания нанопроволок с идеальной поверхностью, чего не удавалось достичь при помощи классического термического нагрева.

Широкое распространение получили золь-гель реакции с использованием микроволнового нагрева, в основе которых лежит взаимодействие микроволнового поля с микроволновым абсорбером (чаще всего SiC), в который помещен образец, или самим полярным соединением железа, который нагревается в микроволновом поле до сгорания, в результате чего образуется оксидная фаза [140]. В качестве комплексообразователей чаще всего используют мочевины, лимонную кислоту, этиленгликоль, глицин, глицерин и т.д. Ранее авторы работы [141] показали, что использование микроволнового нагрева при синтезе во время горения увеличивает удельную поверхность  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (с 71,5 до 76,5  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и объем пор с 0,18 до 0,21  $\text{м}^3/\text{г}$ , кроме этого увеличивается намагниченность насыщения с 76,3 до 86,5 эме/г. Увеличение удельной поверхности образца и его намагниченности наблюдается и в результате микроволнового синтеза фазы гематита [142]. Схожие зависимости наблюдаются в работе по синтезу шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [143], в которой было проведено сравнение лимонной кислоты и мочевины в качестве комплексообразователя и оценено их влияние на физико-химические свойства конечного продукта. Также установлено, что разложение  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{LaFeO}_3$  на поглощающей микроволновое излучение подложке из SiC [144] протекает за считанные минуты в отличие от классического синтеза в процессе горения [145] (больше 1 часа). Удельная поверхность образца при этом увеличивается более чем вдвое (с 16 до 36,6  $\text{м}^2/\text{г}$ ). К главным недостаткам данной методики следует отнести слабый контроль температуры горения прекурсора и необходимость продолжительного предварительного синтеза прекурсора, хотя сам процесс его разложения протекает в течение нескольких минут [146,147]. Тем не менее благодаря высокой скорости нагрева происходит образование пор, за счет чего значительно увеличивается удельная поверхность образца в сравнении с классическим термическим методом нагрева [148–150].

Необходимо отметить также работы, в которых проводится пост-синтетическая обработка. Главным образом, это гидротермальные процессы с последующей стадией высокотемпературного прокаливания, т.е. дегидратации гидроксидов металлов или разложения металлоорганических комплексов, образованных на первой стадии [151,152]. Очевидно, что данный синтетический подход снижает эффективность микроволнового синтеза, однако, даже при таком подходе отмечен ряд свойственных микроволновому синтезу преимуществ: уменьшение размера частиц, увеличение удельной поверхности образца и прочее.

### 1.4 Каталитическое разложение закиси азота (N<sub>2</sub>O)

N<sub>2</sub>O – один из самых значительных антропогенных газов, обладающих парниковым эффектом, приводящий к разрушению озонового слоя в стратосфере Земли [153]. Данный газ имеет наиболее высокий вклад в глобальное потепление среди парниковых газов, превышающий вклад CO<sub>2</sub> в 310 раз в расчете на 1 моль соединения. По оценкам ученых 11 мегатонн N<sub>2</sub>O в год (в пересчете на азот) производится внутри горных пород, морских глубинах и атмосфере, в то время как антропогенные источники производят порядка 6 мегатонн N<sub>2</sub>O в год. Ко вторым относят агрокультуру, сжигание биомассы и горючих ископаемых, промышленность, очистку сточных вод и т.д. (Рисунок 3 [2]). Хотя всего лишь 35 % источников закиси азота имеют антропогенную природу, их количество неуклонно растет от года к году и может увеличиться в два раза уже к 2050 году [153]. Наибольший вклад в образование N<sub>2</sub>O вносит сельское хозяйство: 4,1 мегатонны в год. Основными источниками являются синтетические удобрения, навоз и растительные отходы. Образование закиси азота в результате сгорания биомассы составляет порядка 11 % общей антропогенной эмиссии и происходит, в основном, благодаря лесным пожарам и сжиганию пожнивных остатков. Значительно меньшие объемы эмиссии N<sub>2</sub>O связаны с обработкой очистных вод – около 4 % общей антропогенной эмиссии.

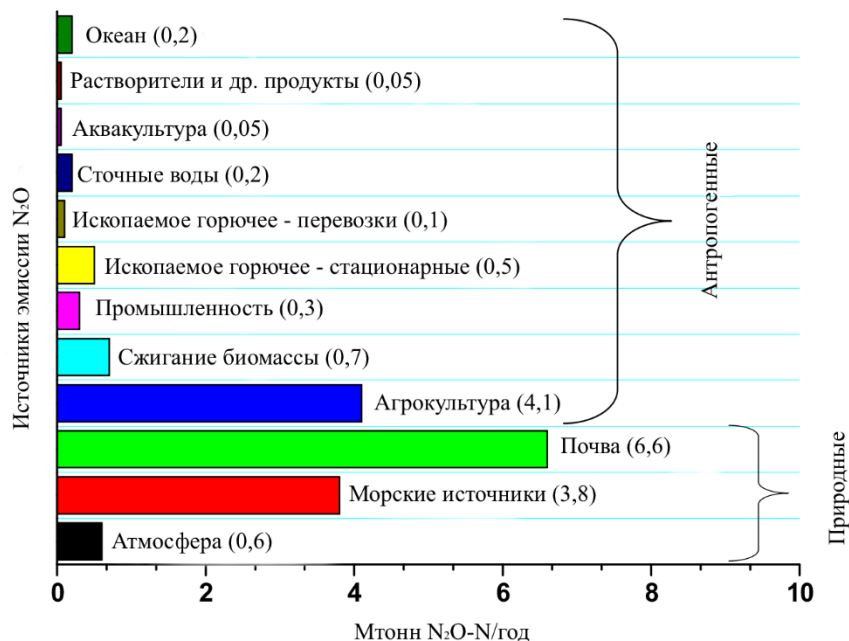
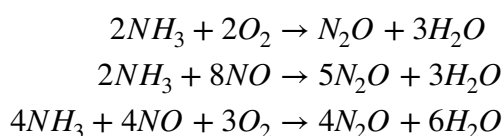


Рисунок 3 – Природные и антропогенные источники закиси азота (млн тонн N<sub>2</sub>O/год в пересчете на азот) [2]

Эмиссия закиси азота в промышленном секторе, главным образом, имеет отношение к производству азотной и адипиновой кислот и составляет около 15 % от общего объема. В

настоящее время выделение  $N_2O$  составляет около 1,0 мегатонны, а к 2050 году должно увеличиться до 1,4 мегатонны. Азотная кислота – один из основных прекурсоров в производстве взрывчатых веществ, азотсодержащих удобрений, адипиновой кислоты и т.д. Закись азота – побочный продукт в процессе окисления аммиака на платиновых катализаторах. Количество образующейся закиси азота зависит от типа катализатора и условий реакции. Образование  $N_2O$  на производстве  $HNO_3$  может протекать по следующим реакциям:



Как было отмечено ранее, вторым основным источником закиси азота является производство адипиновой кислоты ( $HOOC(CH_2)_4COOH$ ), которую получают в результате окисления азотной кислотой смеси циклогексанона и циклогексанола (Схема 1).

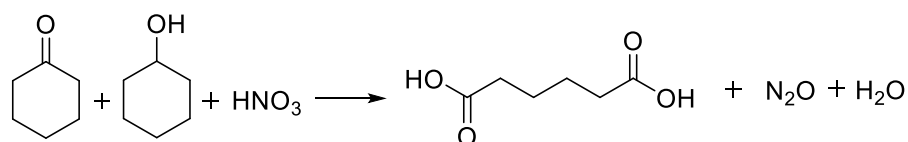


Схема 1 – Реакция окисления смеси циклогексанона и циклогексанола азотной кислотой с образованием адипиновой кислоты и закиси азота

Адипиновая кислота – главный прекурсор в производстве нейлона, который, в свою очередь, применяется в производстве пластика, синтетических нитей, смазочных материалов и т.д.

Также закись азота образуется в результате работы прочих заводов, которые прибегают к использованию биотоплива и углеводородного сырья. Очевидно, что ее количество определяется температурой горения, составом сырья и, конечно, условиями очистки отходящих газов. Не малый вклад вносят и автомобильные катализаторы конверсии отходящих газов ( $NO_x$ ,  $CO$ , углеводороды) из двигателей автомобилей. Образование  $N_2O$  в результате реакций в слое такого катализатора зависит от состава катализатора, ездового испытательного цикла, температуры процесса и т.д. Главным образом, образование закиси азота происходит во время «холодного старта» и в области «переходных температур».

В последнее время концентрация  $N_2O$  в атмосфере Земли значительно увеличилась [154]. Если на протяжении нескольких сотен лет концентрация закиси азота была стабильной за счет отсутствия антропогенных источников, то сейчас с их появлением концентрация парниковых газов, в общем, заметно увеличивается. На Рисунке 4 представлено изменение концентрации

закиси азота в атмосфере от времени с 1750 года [155]. Не трудно заметить, что рост кривой возникает в середине XIX века после Промышленной революции. Именно в середине XIX века начали широко использовать удобрения в области агрокультуры и угля в качестве топлива в промышленности.

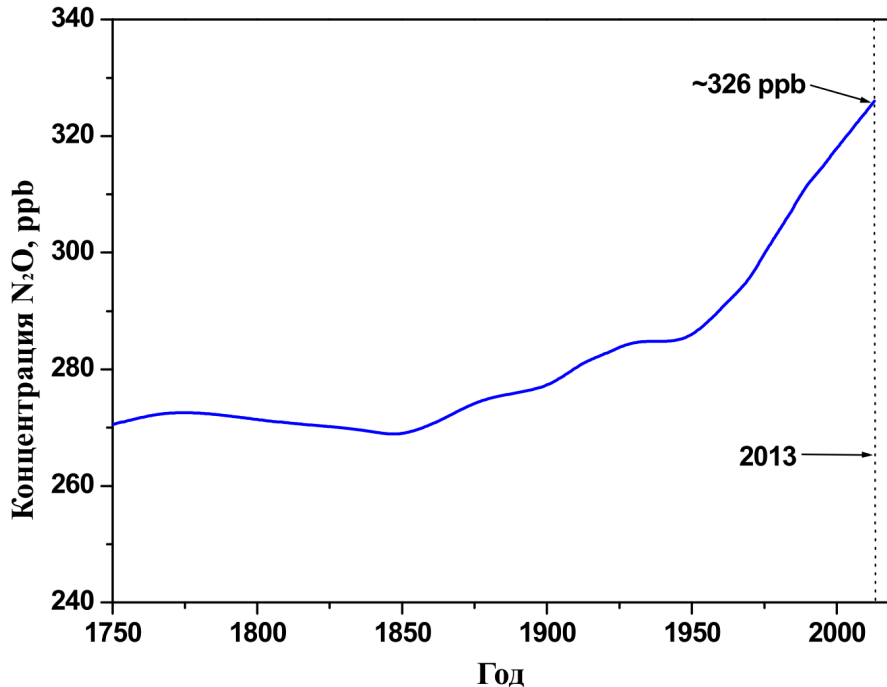


Рисунок 4 – Изменение концентрации N<sub>2</sub>O в атмосфере в период 1750 – 2013 гг. [155]

Таким образом, перед научным сообществом стоит масштабная задача поиска и внедрения эффективных методов сокращения выбросов в атмосферу закиси азота.

В общем смысле, снижение эмиссии закиси азота осуществляется путем (1) сокращения образования N<sub>2</sub>O и (2) внедрения дополнительной очистки отходящих газов. Выбор того или иного способа переработки (или их комплекс) закиси азота обусловлен источником ее образования, а также экономическими аспектами. Как правило, в химических процессах очистка газовой смеси от N<sub>2</sub>O применяется на заключительной стадии процесса. Главной проблемой в данных процессах является наличие примесей, таких как NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>. Методы переработки закиси азота классифицируются на (1) термическое разложение, (2) неселективное каталитическое восстановление, (3) селективное каталитическое восстановление, (4) прямое каталитическое разложение. Последний метод рассматривается как наиболее актуальный из-за его относительной простоты, высокой эффективности и низких энергозатрат.

Каталитические системы, используемые в процессе разложения закиси азота, можно условно разделить на три основных типа: нанесенные благородные металлы, оксиды металлов и цеолиты. Хотя катализаторы на основе благородных металлов демонстрируют высокую

активность при относительно невысоких температурах, они очень чувствительны к другим компонентам газовой смеси:  $O_2$ ,  $NO$ ,  $H_2O$ , которые сопутствуют  $N_2O$ . Вторым немаловажным недостатком является низкая термическая устойчивость таких наночастиц, что затрудняет их использование в промышленности. Таким образом, разработка материалов для использования в качестве катализаторов разложения закиси азота с низкой стоимостью, высокой термической стабильностью и высокой активностью является важной задачей.

В качестве дешевой альтернативы благородным металлам представляют интерес оксиды переходных металлов. Авторами статьи [156] была исследована каталитическая активность ряда массивных оксидов в присутствии кислорода. Активность катализаторов уменьшается в ряду:  $NiO > Co_3O_4 > CuO > MnO_2 > MgO > Fe_3O_4 > Al_2O_3 > CeO_2 > Cr_2O_3$ . Похожая зависимость наблюдается и в отсутствие кислорода в смеси, но при использовании нанесенных на мезопористый  $Al_2O_3$  оксидных частиц ряд несколько меняется:  $Co_3O_4 > NiO > MnO_2 > CuO > Mn_2O_3 > Mn_3O_4 > Fe_2O_3 > Cr_2O_3 > CeO_2$  [157]. Различие в рядах активности, вероятно, обусловлено присутствием/отсутствием кислорода в газовой смеси. Присутствие метана в смеси заметно увеличивает скорость разложения  $N_2O$  за счет восстановительных условий, и, напротив, наличие кислорода в смеси снижает скорость десорбции кислорода с поверхности катализатора, тем самым снижая скорость реакции [158]. Для ряда оксидов наблюдается зависимость каталитической активности от метода приготовления. Так, например,  $Co_3O_4$ , полученный с использованием различных прекурсоров при разных условиях, демонстрирует различную активность в зависимости от площади удельной поверхности, в то время как активность  $NiO$  мало зависит от метода приготовления. Смешанные оксиды, состоящие из двух и более металлов в определенных стехиометрических соотношениях, как правило, характеризуются отличительными структурными, электронными и химическими свойствами, которые ощутимо влияют на каталитическую активность. Авторами работ [159,160] была продемонстрирована возможность увеличения активности  $Fe_3O_4$  путем частичного замещения в структуре ионов  $Fe^{2+}$  ионами  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  в довольно широком диапазоне, что позволяет сдвинуть конверсионные кривые более чем на  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в область более низких температур и приводит к полному разложению  $N_2O$  уже при  $255\text{ }^\circ\text{C}$ . Работа [161] демонстрирует схожее влияние замещения катионов  $Co^{2+}$  на  $Ni^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в шпинели  $Co_3O_4$ , которая разлагает закись азота уже при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , похожая зависимость подтверждается и для шпинелей типа  $Cu_xCo_{3-x}O_4$  в работе [162].

Благодаря своей низкой стоимости, высокой термической стабильности класс перовскитов представляет интерес для использования в области катализа и в разложении закиси азота, в частности. Авторами работы [163] была исследована каталитическая активность в разложении закиси азота серии образцов типа  $LaVO_3$ , где  $V - Cr, Mn, Fe, Co$ . Было показано, что наибольшей активностью в этом процессе обладает  $LaCoO_3$ , однако, при детальном

рассмотрении результатов видно, что увеличение доли кислорода в исходной газовой смеси смещает конверсионные кривые в область высоких температур лишь на несколько градусов при использовании железосодержащего образца,  $\text{LaFeO}_3$ , в отличие от остальных образцов, где сдвиг кривой достигает  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Внедрение в структуру перовскита элементов Sr, Pb, Cu, K, Bi, Ba, Zn и Zr приводит к увеличению каталитической активности [164]. Так показано, что допирование  $\text{LaFeO}_3$  стронцием приводит к увеличению его каталитической активности [165] за счет увеличения подвижности решеточного кислорода. Введение в структуру  $\text{LaCoO}_3$  катионов железа в нужной стехиометрии повышает стабильность и приводит к увеличению подвижности кислорода, тем самым увеличивая активность [166]. На каталитические результаты немалое влияние оказывает и метод приготовления перовскита. В работе [167] перовскит  $\text{LaCoO}_3$  синтезировали при помощи различных методов и показали, что наиболее эффективным является метод дробления. В то же время, увеличение удельной поверхности образца и увеличение количества вакансий наблюдается при использовании золь-гель синтеза титанатов состава  $\text{La}_2\text{Ti}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{7-\delta}$  [168], что подтверждает необходимость подбора синтетического подхода для каждой системы отдельно. Очевидно, что и условия синтеза оказывают влияние на свойства катализатора. Так, в работе [169] было продемонстрировано влияние температуры прокаливании перовскита на его каталитические свойства. Благодаря своей низкой стоимости, высокой термической стабильности класс перовскитов представляет несомненный интерес как катализатор разложения закиси азота.



### Заключение к Обзору литературы

Опираясь на литературные данные, можно сделать вывод об интересе научного сообщества к железосодержащим оксидным материалам. По-видимому, это происходит из-за относительной дешевизны железосодержащих материалов, что является следствием широкого распространения железа в природе, и открытия так-называемого размерного эффекта, который представляет собой зависимость физико-химических свойств от размера частиц. Эти факторы позволяют с успехом применять материалы на основе железа в инновационных областях науки и техники (в электронных устройствах, биомедицине, защите окружающей среды, катализе и т.д.). Таким образом, современные задачи в области материаловедения и физической химии диктуют выбор объектов исследования – наноразмерных ферритмагнитных фаз оксидов железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , широко используемых как в технологических сферах, так и в области охраны окружающей среды и медицины из-за низкой токсичности и биосовместимости. Также важным классом оксидных соединений являются перовскитные структуры, в частности  $\text{LaFeO}_3$ , который применяется в качестве катализатора широкого спектра высокотемпературных процессов и фотокаталитических реакций.

Также наблюдается спрос на разработку высокоэффективных методов синтеза данных оксидных соединений, поэтому основным аспектом данной работы является разработка синтетических подходов к приготовлению вышеперечисленных оксидных систем в условии микроволнового нагрева. Несмотря на то, что в литературе существуют работы по применению микроволновой энергии в процессе синтеза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , существует лишь небольшое количество работ, посвященных сопоставительному анализу физико-химических свойств материалов, синтезированных как в термическом, так и в микроволновом режимах при одинаковых условиях, однако, результаты данных работ довольно противоречивы. В связи с этим в данной работе были сопоставлены физико-химические свойства вышеперечисленных оксидов, синтезированных как при термическом, так и при микроволновом нагреве в идентичных условиях.

Как было отмечено в обзоре литературы, применение магнитных материалов в различных областях накладывает ряд требований к их поверхностным свойствам. Например, при использовании наноматериалов в медицинских целях необходима низкая токсичность и коллоидная стабильность, которые достигаются при помощи нанесения на поверхность наночастиц гидрофильных биосовместимых органических и неорганических молекул. Напротив, применение магнитных наноматериалов в области электроники требует гидрофобных стабилизаторов поверхности, предотвращающих их агрегацию. В контексте высокоэффективного микроволнового синтеза наноматериалов *in situ* функционализация их

поверхности рассматривается как многообещающий метод упрощения процесса синтеза и улучшения физико-химических свойств синтезируемых материалов, поэтому в работе будет рассмотрено влияние стабилизаторов поверхности наночастиц на их физико-химические свойства на примере гумата калия и олеиновой кислоты в одностадийном микроволновом синтезе наночастиц магнетита. Будет продемонстрировано влияние концентрации стабилизатора и методики процесса стабилизации в процессе микроволнового синтеза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В литературе наблюдается рост работ по поиску эффективных методик синтеза сложных оксидов перовскитного типа, однако, большинство работ исходит из многостадийного синтетического процесса с использованием высокотемпературной обработки финального продукта. Следовательно, одним из ключевых направлений данной работы является разработка нового высокоэффективного микроволнового подхода, который позволит синтезировать оксидную систему  $\text{LaFeO}_3$  в одну стадию в мягких условиях без применения финальной стадии прокаливания.

В свете глобального потепления перед научным сообществом стоит задача по разработке активных катализаторов для реакции разложения закиси азота.  $\text{N}_2\text{O}$  вносит большой вклад в изменение климата и год от года этот вклад увеличивается. Поскольку больше трети эмиссии закиси азота имеет антропогенную природу, необходимо найти подходящие методы сокращения выбросов данного соединения в окружающую среду, одним из которых является каталитическое разложение с применением оксидов переходных металлов, в частности оксидов железа. Разработка новых подходов к синтезу каталитических систем – краеугольный камень их эффективности, поэтому в работе впервые будут сопоставлены каталитические свойства железосодержащих оксидов, синтезированных в микроволновых и термических условиях.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Характеристики исходных веществ и материалов

Для синтеза образцов из водных растворов, описанных в разделах 2.2.1, 2.3.1 и 2.4.1, были использованы следующие реагенты:

Железо(II) хлорид 4-водн., Acros Organics™, х.ч.;

Железо(III) хлорид 6-водн., Acros Organics™, х.ч.;

Аммония гидроксид, Acros Organics™, 25 мас. % водный раствор, х.ч.;

Калия гумат, Powhumus™.

Для синтеза образцов из растворов бензилового спирта, описанных в разделах 2.2.2, 2.3.2 и 2.4.2, были использованы следующие реагенты:

Железо(III) ацетилацетонат, Acros Organics™, х.ч.;

Бензиловый спирт, Alfa Aesar™, х.ч.;

Олеиновая кислота, Sigma–Aldrich™, х.ч.

Этиловый спирт, х.ч.

Для синтеза образцов в гидротермальных условиях, описанных в разделах 2.2.3 и 2.3.3, были использованы следующие реагенты:

Лантан(III) нитрат 6-водн., Acros Organics™, х.ч.;

Железо(III) нитрат 9-водн., Acros Organics™, х.ч.;

Калия гидроксид (85 %), Acros Organics™, х.ч.;

Мочевина, Fischer Scientific™, х.ч.;

Азотная кислота, Acros Organics™, х.ч.

При выполнении каталитических испытаний синтезированных образцов в реакции разложения закиси азота ( $N_2O$ ) были использованы следующие газы:

Аргон (ос. ч.), 99,995 %;

Гелий (ос. ч.) 99,995 %;

Закись азота (ос. ч.) 99,9999 %.

## **2.2 Синтез железосодержащих оксидных систем с использованием термического нагрева**

### **2.2.1 Методика приготовления наночастиц оксидов железа переменного состава осаждением солей $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ из водных растворов**

Синтез наноразмерного образца оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК0 проводили из водного раствора (300 мл)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4,3 г) и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (11,6 г) при мольном отношении солей 1:2, соответственно, путем быстрого добавления известного объема  $\text{NH}_4\text{OH}$  до значений pH реакционной смеси 7,5–7,7 при повышенной температуре (80 °C) на водяной бане. Измерение температуры проводили с помощью термопары, помещенной в реакционную смесь. После образования черного осадка полученный коллоидный раствор выдерживали при той же температуре в течение 0,5 часа, затем остужали до комнатной температуры, после чего собирали магнитом и промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили под вакуумом при температуре 40 °C в течение 4 часов.

### **2.2.2 Методика приготовления наночастиц магнетита разложением органической соли $\text{Fe}^{3+}$ в органическом растворителе**

Образец  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ОК0 получили по следующей методике: в 45 мл (0,43 моль) бензилового спирта растворили 1,0 г (2,84 ммоль) ацетилацетоната железа(III) при комнатной температуре. После полного растворения навески  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  полученную смесь нагревали в течение 12 часов при 205 °C на водяной бане, после чего полученный образец собирали магнитом, промывали несколько раз этанолом и сушили под вакуумом при 40 °C в течение 4 часов.

### **2.2.3 Методика приготовления перовскитной структуры $\text{LaFeO}_3$ в гидротермальных условиях**

Синтез перовскита  $\text{LaFeO}_3$  проводили по известной методике [170]. Так, 20 мл 0,4 М растворов  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  смешивали вместе, затем в полученной смеси растворили 22 г  $\text{KOH}$  (85 %) при перемешивании. В результате растворения большого количества щелочи в водном растворе наблюдали выделение тепла, после чего полученную взвесь остужали до комнатной температуры, затем добавляли 5 г  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и перемешивали в течение 15 минут. Полученную смесь помещали в автоклав и проводили гидротермальную реакцию при 240 °C в течение 48 часов, после чего остужали до комнатной температуры, промывали дистиллированной водой и сушили в течение 12 часов при 100 °C. Образец обозначен как LFO-терм.

## **2.3 СВЧ-индуцированный синтез железосодержащих оксидных систем**

### **2.3.1 Методика приготовления наночастиц оксидов железа переменного состава осаждением солей $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ из водных растворов**

Синтез наноразмерного образца оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК0 проводили из водного раствора (300 мл)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4,3 г) и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (11,6 г) при мольном отношении солей 1:2, соответственно, путем быстрого добавления известного объема  $\text{NH}_4\text{OH}$  до значений pH реакционной смеси 7,5–7,7 при повышенной температуре (80 °С) в бытовой микроволновой печи (Midea AW925EHU), оборудованной верхнеприводной мешалкой. Измерение температуры проводили с помощью термопары, помещенной в реакционную смесь. Регулировка температуры в процессе микроволнового синтеза осуществлялась путем включения и выключения микроволнового излучения. После образования черного осадка полученный коллоидный раствор выдерживали при той же температуре в течение 0,5 часа, затем остужали до комнатной температуры, после чего собирали магнитом, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили под вакуумом при температуре 40 °С в течение 4 часов.

### **2.3.2 Методика приготовления наночастиц магнетита разложением органической соли $\text{Fe}^{3+}$ в органическом растворителе**

Процесс получения нанопорошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0 проводили по следующей методике: в 45 мл (0,43 моль) бензилового спирта растворяли 1,0 г (2,84 ммоль) ацетилацетоната железа(III) при комнатной температуре. После полного растворения навески  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  полученную смесь помещали в лабораторную микроволновую печь Landgraf MW 4000 и нагревали на мощности 800 Вт в течение 30 минут. Температура реакционной смеси в процессе синтеза наночастиц детектировалась термопарой и составляла 205 °С. По завершению микроволнового синтеза реакционная смесь была остужена до комнатной температуры, после чего полученный порошок был собран магнитом и промыт несколько раз этанолом. Затем образец просушили под вакуумом при 40 °С в течение 4 часов.

### **2.3.3 Методика приготовления перовскитной структуры $\text{LaFeO}_3$ в гидротермальных условиях**

Для проведения гидротермальной реакции в микроволновом поле использовали микроволновую систему Multiwave Pro (Anton-Paar GmbH, Австрия), оснащенную двумя магнетронами (частота 2,45 ГГц) с суммарной мощностью микроволнового излучения 1400 Вт, ротором Rotor 8N для 8 тефлоновых стаканов, выдерживающих температуру до 240 °С и давление до 60 бар.

Приготовление перовскита  $\text{LaFeO}_3$  проводили по следующей методике: 20 мл 0,4 М растворов  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  смешивали вместе, затем в полученной смеси растворяли 22 г  $\text{KOH}$  (85 %) при перемешивании. В результате растворения большого количества щелочи в водном растворе наблюдали выделение тепла, после чего полученную взвесь остужали до комнатной температуры, затем добавляли 5 г  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и перемешивали в течение 15 минут. Затем полученный раствор разливали по тефлоновым стаканам и помещали в микроволновую установку для проведения гидротермального синтеза. Все реакции проводились в режиме контроля мощности при 900 Вт в аутогенном режиме.

Микроволновый синтез проводили в течение 1, 3 и 9 часов, образцы были обозначены как LFO-СВЧ-1, LFO-СВЧ-3, LFO-СВЧ-9, соответственно. Изменение температуры, давления и мощности микроволнового излучения во время СВЧ-индуцированного гидротермального процесса на примере трехчасовой реакции представлены на Рисунке 5. Через 20 минут после включения микроволнового излучения температура достигла 240 °С, а микроволновая мощность автоматически снизилась до 400 Вт и сохранялась на этом значении на протяжении всей реакции. После окончания гидротермального синтеза образцы были промыты дистиллированной водой и высушены при 100 °С в течение 12 часов.

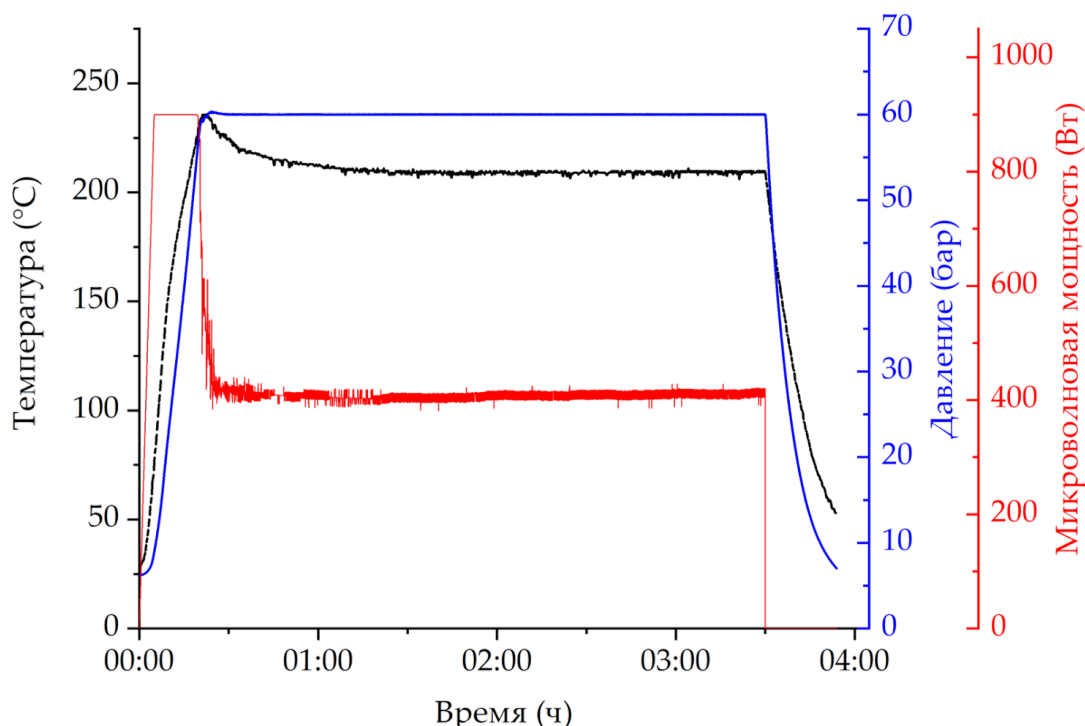


Рисунок 5 – Изменение температуры, давления и мощности микроволнового излучения во время СВЧ-индуцированного гидротермального процесса

## 2.4 Функционализация поверхности наночастиц оксидов железа

### 2.4.1 Модификация поверхности наночастиц оксидов железа переменного состава биосовместимым гидрофильным природным агентом – гуматом, содержащим полианионы

Образцы, стабилизированные природным полианионом на основе гумата калия, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК-2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК-3 были приготовлены микроволновым синтезом, описанным в разделе 2.3.1. Навеска (110 мг) гумата калия была предварительно растворена в 40 мл дистиллированной воды, после чего смешана с реакционной смесью на различных этапах процесса синтеза наночастиц: после (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК-1) и до (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК-2) добавления гидроксида аммония в реакционную смесь, а также до растворения солей железа (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК-3).

### 2.4.2 Модификация поверхности наночастиц магнетита олеиновой кислотой

Образцы, инкапсулированные олеиновой кислотой, были приготовлены микроволновым синтезом, описанным в разделе 2.3.2. Известное количество олеиновой кислоты было растворено в реакционной смеси перед микроволновым синтезом: 0,16 ммоль, 0,32 ммоль, 0,64 ммоль, 0,95 ммоль и 1,58 ммоль для образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК-2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК-3, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК-4, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК-5, соответственно, после чего был проведен СВЧ-индуцированный синтез оксидных наноматериалов.

## 2.5 Физико-химические методы исследования полученных образцов

### 2.5.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Для определения кристаллической структуры полученных образцов проводили рентгенофазовый анализ образцов с использованием дифрактометров D8 Advance (Bruker, США), ARL X'TRA (Thermo Scientific, США), оборудованных медным анодом (характеристическое K $\alpha$ -излучение с длиной волны  $\lambda_1 = 1,540562 \text{ \AA}$ ). Структурные исследования проводили при комнатной температуре в диапазоне  $2\theta$  от 10 до 80 градусов со скоростью сканирования 2 °/мин и шагом сканирования 0,020 °.

Межплоскостные расстояния ( $d$ ) кристаллических структур рассчитывали по закону Брэгга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\theta$  – дифракционный угол.

В случае с оксидами железа ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) параметры решетки определялись с использованием значений межплоскостных расстояний для кубической сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2};$$

и в случае перовскита LaFeO<sub>3</sub> для ромбической сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Область когерентного рассеяния ( $D_{hkl}$ ) рассчитывали по уравнению Шеррера с учетом вклада приборного профиля:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{d \cos \theta}.$$

При структурных исследованиях образцов, полученных в разделах 2.2.1, 2.3.1, 2.4.1, использовали Whole Powder Pattern Modelling (WPPM) метод [171,172], встроенный в программу PM2k [173], основанную на нелинейном методе наименьших квадратов. С использованием данного программного обеспечения были уточнены экспериментальные профили дифрактограмм, рассчитаны параметры ячеек, размер кристаллитов, а также их распределение.

### 2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, СЭМ-ЭДС)

Микроструктуру образцов, синтезированных в разделах 2.2.3, 2.3.3, изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi SU8000 (Hitachi, Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5–20 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм. ЭДС-исследование образцов было осуществлено с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max (Oxford Instruments, Великобритания). Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [174]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей графитовой липкой ленты. Морфология образцов исследовалась в нативных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя [175].



### 2.5.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700 (Hitachi, Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [174]. Перед съемкой порошкообразные образцы помещали из суспензии в изопропанол на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые слоем углерода. Статистические данные по размерам наночастиц были получены в результате измерения как минимум 300 частиц для каждого образца.

### 2.5.4 Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье образцов, синтезированных в разделах 2.2.2, 2.2.3, 2.3.2, 2.3.3, регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Brucker Alpha (Brucker, США) в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> с использованием KBr таблеток.

Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье образцов, синтезированных в разделах 2.2.1, 2.3.1, 2.4.1, регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> (число сканирований – 32, разрешение – 4 см<sup>-1</sup>) на спектрофотометре Nicolet iS50 (Thermo Scientific, США) со встроенной алмазной приставкой нарушенного полного отражения.

### 2.5.5 Магнитометрия

Магнитные измерения образцов проводили по известной методике [176]. Навеску образца (10–20 мг) помещали между двумя газопроницаемыми кварцевыми мембранами в кварцевой измерительной ячейке магнитометра проточного типа, принципиальная схема которого представлена на Рисунке 6. Измерения проводили при комнатной температуре (300 К). Ошибка измерения не превышала 5 %.

### 2.5.6 Динамическое рассеяние света (ДРС)

Гидродинамический размер частиц, синтезированных в разделах 2.2.1, 2.3.1, 2.4.1, и их ζ-потенциал в коллоидных растворах регистрировали по известной методике динамического рассеяния света [177]. Измерения проводили на спектрофотометре Desla Nano C (Beckman Coulter, США) при длине волны 658 нм. ДРС исследования проводили в дистиллированной воде в диапазоне рН от 2 до 14, которое регулировали добавлением растворов HCl и NaOH, при температуре 25 °С. Коллоидные растворы готовили в ультразвуковой бане, диспергируя навеску образца (5 мг) в 10 мл дистиллированной воды. Также была изучена коллоидная стабильность

полученных наночастиц в 0,9 %-ном растворе NaCl и модельном физиологическом растворе, содержащем альбумины (100 мг/л), глюкозу (1 г/л) и NaCl (0,9 %). ДРС исследования на солевом и физиологическом растворах проводили при длине волны 600 нм.

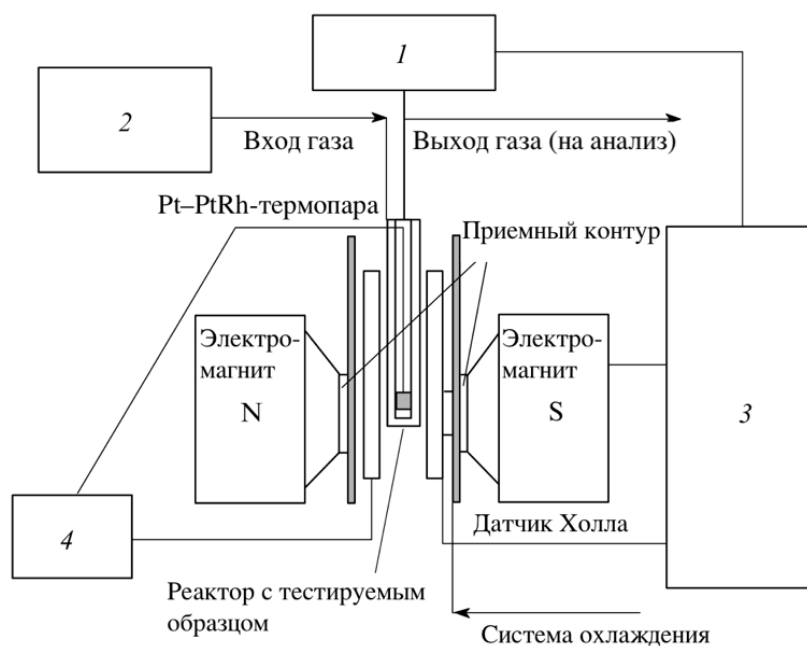


Рисунок 6 – Принципиальная схема вибрационного магнитометра. 1 – механический осциллятор; 2 – система очистки газа, газовый расходомер, регулятор давления; 3 – система контроля магнитного поля, устройство детектирования и обработки сигнала; 4 – система контроля температуры [176]

### 2.5.7 Термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА)

Термогравиметрический анализ образцов, синтезированных в разделах 2.2.1, 2.3.1, 2.3.3, 2.4.1, проводили по известной методологии [178] на приборе Derivatograph-C (MOM, Венгрия). Навеску образца (100 мг) помещали в платиновый тигель и нагревали на воздухе от 20 до 600 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин, образец сравнения –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.5.8 Измерение удельной поверхности

Удельную поверхность каждого образца рассчитывали по уравнению Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ), используя результаты эксперимента по адсорбции азота по описанной ранее методике [179] при 77 К.

## 2.6 Исследование каталитической активности образцов на примере реакции разложения закиси азота

### 2.6.1 Описание эксперимента

Каталитическую реакцию разложения закиси азота ( $N_2O$ ) проводили в кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 4 мм при атмосферном давлении. Навеску катализатора (100 мг, фракция 0,25–0,5 мм) смешивали с  $SiO_2$  той же фракции и помещали в реактор. Полученный слой катализатора объемом  $0,2 \text{ см}^3$  фиксировали в реакторе с обеих сторон кварцевой ватой. Температуру в слое катализатора измеряли термопарой. Каталитические испытания проводили при потоке  $N_2O$  с объемной скоростью  $10000 \text{ ч}^{-1}$ .

### 2.6.2 Схема каталитической установки

Внешний вид и схема каталитической установки для проведения реакции разложения закиси азота представлены на рисунке 7. Принцип работы установки заключается в следующем: из баллона (1) поступает закись азота в кварцевый реактор (2) с катализатором (3), в котором протекает каталитическая реакция при нагреве теплового контура (4), минуя редуктор (5), понижающий давление в системе до 1,5 атм (необходимо для правильной работы расходомера), фильтр (6) и расходомер Bronkhorst EL-FLOW Prestige (7), откалиброванный по закиси азота. После протекания реакции в слое катализатора газовая смесь подается на хроматограф (8), где проходит детектирование компонентов газовой смеси в онлайн-режиме, проходя который газы уходят на линию отвода. Температура в слое катализатора детектируется при помощи термопары хромель-алюмель (9), подключенной к электронному самописцу Термодат-17Е6 с разрешением  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

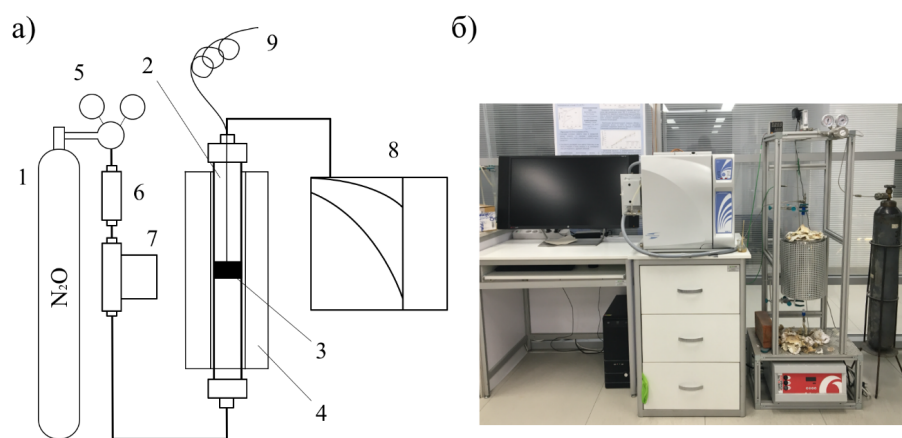


Рисунок 7 – Принципиальная схема (а) и общий вид (б) каталитической установки по разложению закиси азота. 1 – баллон с  $N_2O$ , 2 – реактор с катализатором (3) и термопарой (9), 4 – печь с терморегулятором, 5 – редуктор, 6 – фильтр, 7 – расходомер, 8 – хроматограф

### 2.6.3 Анализ продуктов реакции

Он-лайн анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000» (Хроматек, Россия), оборудованном детекторами по теплопроводности, колонкой HayeSep-Q 0,152–0,178 мм для определения концентрации  $N_2O$  и молекулярными ситами NaX для разделения  $N_2$  и  $O_2$ . Температура термостата колонок была постоянной и составляла 60 °С.

При определении концентрации закиси азота в отходящей газовой смеси пользовались поправочной шкалой, связывающей видимую концентрацию  $N_2O$  с фактической, рассчитанной по следующей формуле:

$$C_{N_2O}^{vis.} = \frac{C_{N_2O}^{true}}{\frac{X_{N_2O}^{true} \times 10^{-2}}{2} + 1},$$

где  $C_{N_2O}^{vis.}$  – объемная концентрация  $N_2O$ , по результатам хроматографического анализа,  $C_{N_2O}^{true}$  – фактическая концентрация  $N_2O$ , соответствующая изменению объема системы в результате протекания реакции,  $X_{N_2O}^{true}$  – фактическая конверсия  $N_2O$ .

При расчете всего диапазона концентраций  $N_2O$  в отходящей газовой смеси  $N_2O$ – $O_2$ – $N_2$  из реактора шкала поправки значений конверсии  $N_2O$  принимает вид кривой, представленной на Рисунке 8.

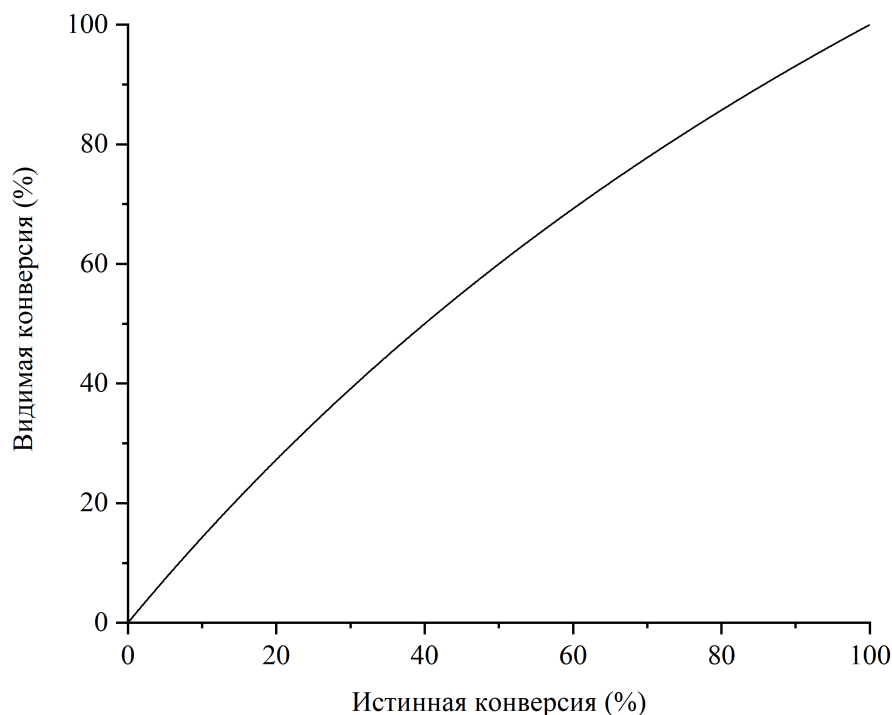


Рисунок 8 – Поправка значений конверсии на изменение объема газовой смеси в результате разложения закиси азота

Расчет конверсии закиси азота производили по следующему уравнению:

$$X_{N_2O} = \frac{C_{N_2O_{in}} - C_{N_2O_{out}}}{C_{N_2O_{in}}} \times 100 \%,$$

где  $X_{N_2O}$  – конверсия  $N_2O$ ,  $C_{N_2O_{in}}$  – начальная концентрация  $N_2O$ ,  $C_{N_2O_{out}}$  – концентрация  $N_2O$ , рассчитанная после проведения каталитической реакции.

### Глава 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1 Физико-химические свойства полученных материалов

##### 3.1.1 Наночастицы магнетита, полученные осаждением солей $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ из водных растворов

В связи с отсутствием в литературе публикаций, нацеленных на сопоставление физико-химических свойств наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных при одинаковых параметрах синтеза из водных растворов при микроволновом и термическом типах нагрева, прежде всего была поставлена задача, заключающаяся в выявлении структурных преимуществ оксидов железа, полученных в микроволновом режиме.

Для подтверждения кристаллической структуры, размера кристаллитов и частиц, а также их распределения использовали рентгенофазовый анализ и просвечивающую электронную микроскопию для обоих образцов.

Дифракционные профили обоих образцов (рисунок 9) находятся в хорошем соответствии с референсной кристаллографической карточкой PDF No. 19-0629, соответствующей фазе магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Рефлексы при 30,1, 35,4, 37,1, 43,1, 53,4 и 56,9° соответствуют

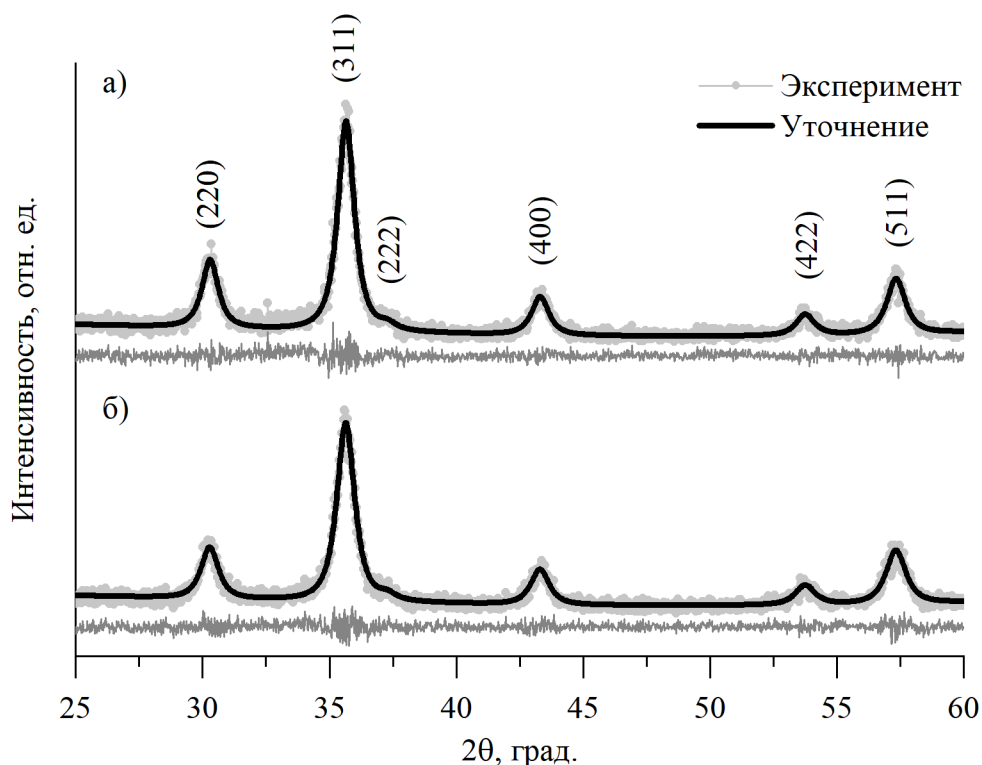


Рисунок 9 – Дифракционные профили образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК0 (а),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК0 (б). Серые точки – экспериментальный профиль, черные линии – уточнение по методу WPPM, черные метки – референсные линии кристаллографической карточки PDF No. 19-0629

(220), (311), (222), (400), (422), (511) кристаллографическим плоскостям, соответственно. Видно, что оба образца имеют высокую степень кристалличности, кроме того, не наблюдается рефлексов, соответствующих другим фазам. При помощи WPPM метода были рассчитаны основные кристаллографические параметры полученных кристаллических структур (Таблица 3).

Таблица 3 – Кристаллографические параметры синтезированных образцов магнетита

Образец	Метод синтеза	Средневзвешенный по объему размер кристаллита (РФА), нм	Параметр кристаллической решетки, нм
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -терм-ГК0	Термический	8,3	0,8426
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СВЧ-ГК0	Микроволновый	8,6	0,8429

Из табличных данных хорошо видно, что значения параметров решетки несколько не соответствуют референсным значениям кристаллографической карточки PDF No. 19-0629 (0,8396 нм), что объясняется парциальным окислением поверхности наночастиц как кислородом воздуха из-за достаточно высокой удельной поверхности, так и окислением в процессе синтеза за счет нейтральных значений pH. Необходимость поддержания кислотности раствора при pH 7,3–7,7 обуславливается дальнейшей модификацией получаемых наноматериалов, которая будет обсуждена в разделе 3.1.2.

Для подтверждения гипотезы о неоднородности фазового состава поверхности были проведены спектроскопические исследования образцов в инфракрасной области спектра (Рисунок 10). При детальном рассмотрении средневолнового инфракрасного диапазона становится понятно, что фазовый состав на поверхности наночастиц неоднороден. У обоих образцов наблюдается присутствие нескольких форм оксидов железа с характерными полосами связей Fe-O [86,180,181]: магнетита (плечо при 570 см<sup>-1</sup>), маггемита (полосы при 430, 620 см<sup>-1</sup> и плечи при 685 и 725 см<sup>-1</sup>), гематита (полосы при 480 и 540 см<sup>-1</sup>). Таким образом, результаты ИК-спектроскопии подтверждают предположение о парциальном окислении поверхности образцов. Также можно сделать вывод о том, что использование микроволнового синтеза в процессе синтеза магнетита не приводит к получению чистого Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в данных условиях.

Однако, использование микроволновой энергии в процессе синтеза оказывает большое влияние на морфологию материала. Так, на Рисунке 11 представлены микрофотографии ПЭМ и статистическое размерное распределение наночастиц и кристаллитов, рассчитанных по результатам микроскопии и рентгенофазового анализа (WPPM метод), соответственно.

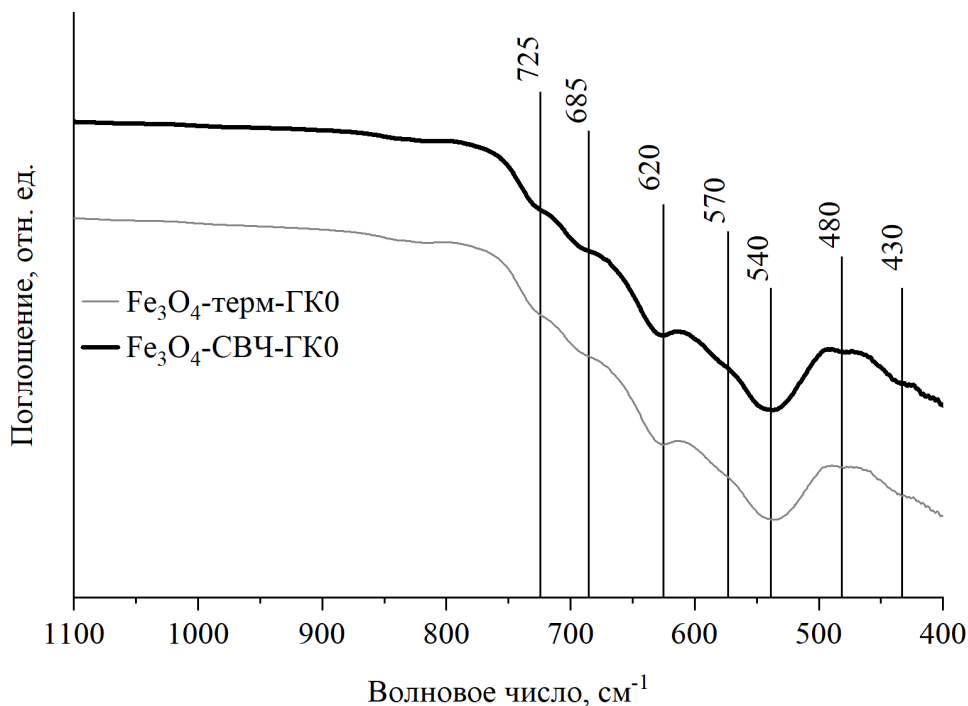


Рисунок 10 – ИК-Фурье спектры в среднего инфракрасной области полученных оксидных образцов

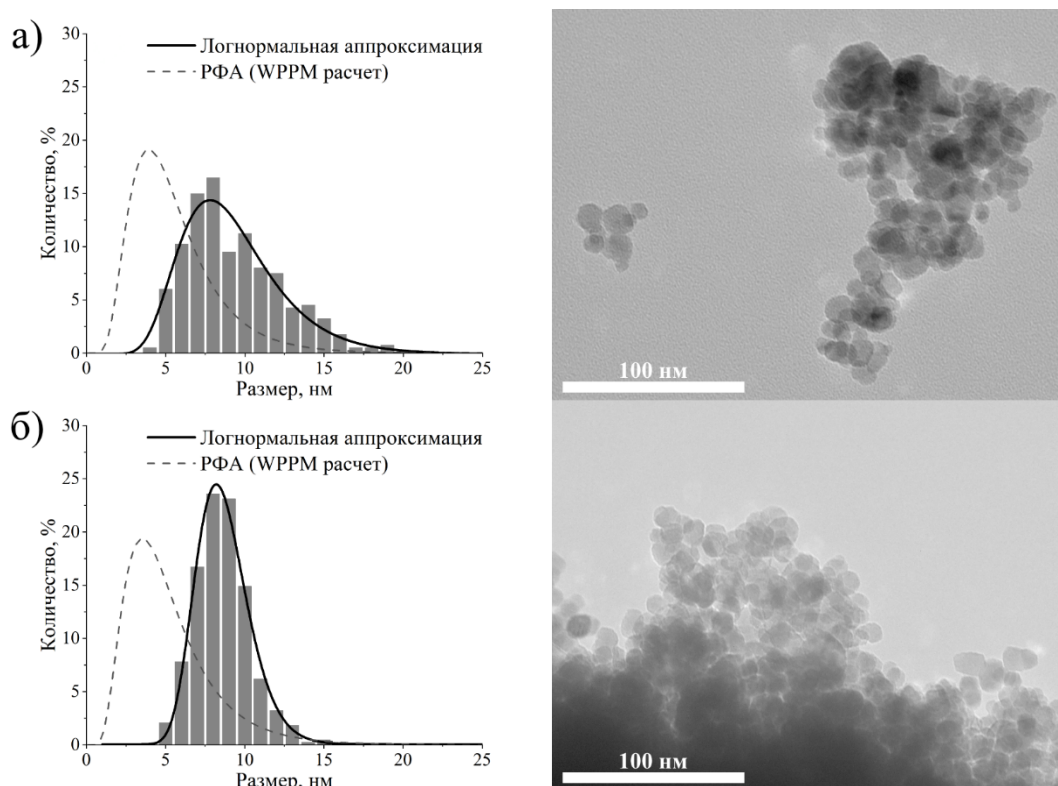


Рисунок 11 – Микрофотографии ПЭМ и статистическое распределение по размерам наночастиц и кристаллитов, рассчитанных по результатам микроскопии и рентгенофазового анализа (WPPM метод) для синтезированных образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК0 (а) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК0 (б)



Очевидно, что образец, полученный в микроволновом режиме, обладает большей монодисперсностью, и медианный размер наночастиц смещен влево с 9,3 до 8,7 нм, а стандартное отклонение уменьшается практически в два раза с 3,3 до 1,7 нм. Такое наблюдение, 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 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 и наночастиц. Данное явление объясняется наличием аморфной составляющей на поверхности кристаллических частиц, которая не вносит вклад в дифракционную картину. Тем не менее, наблюдается едва заметная разница в размерах кристаллитов – 8,3 и 8,6 нм, полученных в термических и микроволновых условиях, соответственно.

Возможность уменьшения размера наночастиц в процессе микроволнового синтеза наводит на мысль об увеличении их удельной поверхности за счет увеличения количества поверхностных атомов. Результаты адсорбции азота по методу БЭТ демонстрируют небольшое увеличение удельной поверхности для образца, полученного в микроволновых условиях, с 86 до 93 м<sup>2</sup>/г, что подтверждает эффективность микроволнового подхода.

### **3.1.2 Исследование влияния гумата калия как стабилизатора на свойства наночастиц магнетита**

В предыдущей главе было продемонстрировано положительное влияние использования микроволнового нагрева реакционной смеси в процессе синтеза наночастиц магнетита. Опираясь на результаты электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, 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 [182,183]. Кроме этого, использование микроволнового излучения в качестве источника энергии позволяет заметно сократить время синтеза. По этим причинам процесс стабилизации наночастиц проводили в микроволновых условиях.

Как было отмечено в литературном обзоре, в качестве стабилизатора широко применяются молекулы природного происхождения. Так, известно достаточно большое количество работ, в которых в качестве стабилизатора поверхности металлов [184,185] и оксидов [186–190] использовали гуминовые кислоты. Выбор гуматов в качестве стабилизирующих агентов обусловлен их высоким сродством к поверхности наночастиц, биосовместимостью и

хорошей коллоидной стабильностью в водных растворах. На данный момент существует ряд публикаций, описывающих протекание адсорбции гуминовой кислоты и ее производных на поверхности оксидов железа. В частности, научная группа из Венгрии довольно подробно изучила процесс адсорбции гуминовых веществ на наночастицах магнетита [191]: в работе рассмотрены электростатические свойства поверхности магнетита и гумата натрия в водных растворах. Было показано, что адсорбция натриевой соли гуминовой кислоты на поверхности наиболее интенсивно протекает в кислой среде ( $\text{pH}=5$ ) в две стадии: на первой адсорбируются полианионы с низким молекулярным весом, а на второй – высокомолекулярные полианионы. Такое поведение обусловлено тем, что поверхность оксида при значениях ниже точки нулевого заряда (для магнетита  $\text{pH}=7,9 \pm 0,1$ ) заряжена положительно, а полианионы гуминовой кислоты практически во всем диапазоне кислотности имеют отрицательный заряд. В работах [192–194] показано, что использование гумата натрия в качестве стабилизатора наночастиц магнетита и гематита заметно увеличивает стабильность коллоидной системы даже в солевых растворах, предотвращая агрегацию наночастиц и их седиментацию в широком диапазоне  $\text{pH}$ . Также авторами [195] установлено, что гуминовая кислота и ее производные изменяют заряд поверхности наночастиц магнетита в зависимости от ее количества. В работах [196–198] кратко изучены магнитные свойства полученных наночастиц магнетита, стабилизированных натриевой солью гуминовой кислоты. Показано, что ее использование в качестве стабилизатора незначительно снижает значения насыщения намагниченности ( $M_s$ ) полученного нанокompозита, которые находятся в диапазоне от 70 до 80 эме/г при размере наночастиц около 15 нм.

Хорошо известно, что изменение параметров синтеза (продолжительность,  $\text{pH}$ , концентрация реагентов и т.д.) влияет на получаемые наночастицы и их физико-химические свойства. Однако, в процессе приготовления не меньшую роль играет и синтетический протокол, то есть последовательность синтетических процедур. Он оказывает большое влияние и в процессе стабилизации наночастиц. В контексте получения функциональных гидрофильных магнитных материалов для биомедицины, которые должны проявлять высокую намагниченность, узкое распределение по размерам, высокую стабильность в физиологических растворах и высокую биосовместимость, существует потребность в исследовании влияния процесса стабилизации во время синтеза магнитных наночастиц с различными стабилизаторами.

В Таблице 4 представлены условия стабилизации и структурные свойства образцов, полученных в условиях микроволнового нагрева в отсутствие и в присутствии стабилизирующего агента – природного полианиона на основе гумата калия.

Таблица 4 – Условия стабилизации и структурные свойства полученных образцов

Образец	Использование гумата калия	Средневзвешенный по объему размер кристаллита (РФА), нм	Параметр кристаллической решетки, нм	Медианный размер частиц (ТЕМ) и стандартное отклонение, нм
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СВЧ-ГК0	нет	8,6	0,8429	8,7 ± 1,7
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СВЧ-ГК1	после осаждения	8,7	0,8429	8,2 ± 2,3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СВЧ-ГК2	перед осаждением	8,8	0,8431	8,4 ± 1,6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СВЧ-ГК3	перед растворением солей	7,9	0,8455	9,4 ± 1,5

Из данных таблицы видно, что изменение последовательности ввода стабилизатора в реакционную смесь оказывает влияние на структурные параметры материала: изменяются как кристаллографические, так и морфологические свойства.

Ниже на Рисунке 12 представлены дифрактограммы для синтезированных образцов в присутствии стабилизатора в реакционной смеси. Видно, что дифракционные профили всех образцов согласуются с референсной кристаллографической карточкой PDF No. 19-0629, соответствующей кубической фазе магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, и обладают высокой степенью кристалличности. Однако, при расчете размерного распределения кристаллитов (Рисунок 13) выясняется, что при схожих средневзвешенных по объему размерах кристаллита наблюдается заметная разница в медианном значении, что вполне может указывать на различия в процессе их кристаллизации. К такому выводу можно прийти, если рассуждать в следующем ключе: распределение кристаллитов для образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК0 и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК1, полученных без использования гумата калия и с процессом пост-инкапсуляции, соответственно, варьируется в узком диапазоне, что говорит об одинаковом механизме кристаллизации – и это понятно, потому что стабилизатор был введен в реакционную смесь уже после реакции осаждения и не принимал участия в процессе кристаллизации, в то время как образцы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК2 и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3, синтезированные с участием гумата калия, предварительно растворенного в реакционном растворе, демонстрируют заметное смещение медианы в сторону меньших размеров, и заметно различаются. Такое наблюдение наводит на мысль об образовании переходных соединений, через которые происходит образование кристаллической структуры, что и приводит к замедлению роста кристаллов. Такое предположение может быть подтверждено работой по Мессбауэровской спектроскопии [188], где было показано, что образование наночастиц ферроксигита в присутствии гумата калия протекает через интермедиат Fe(OH)<sub>2</sub>, что значительно уменьшает размер наночастиц.

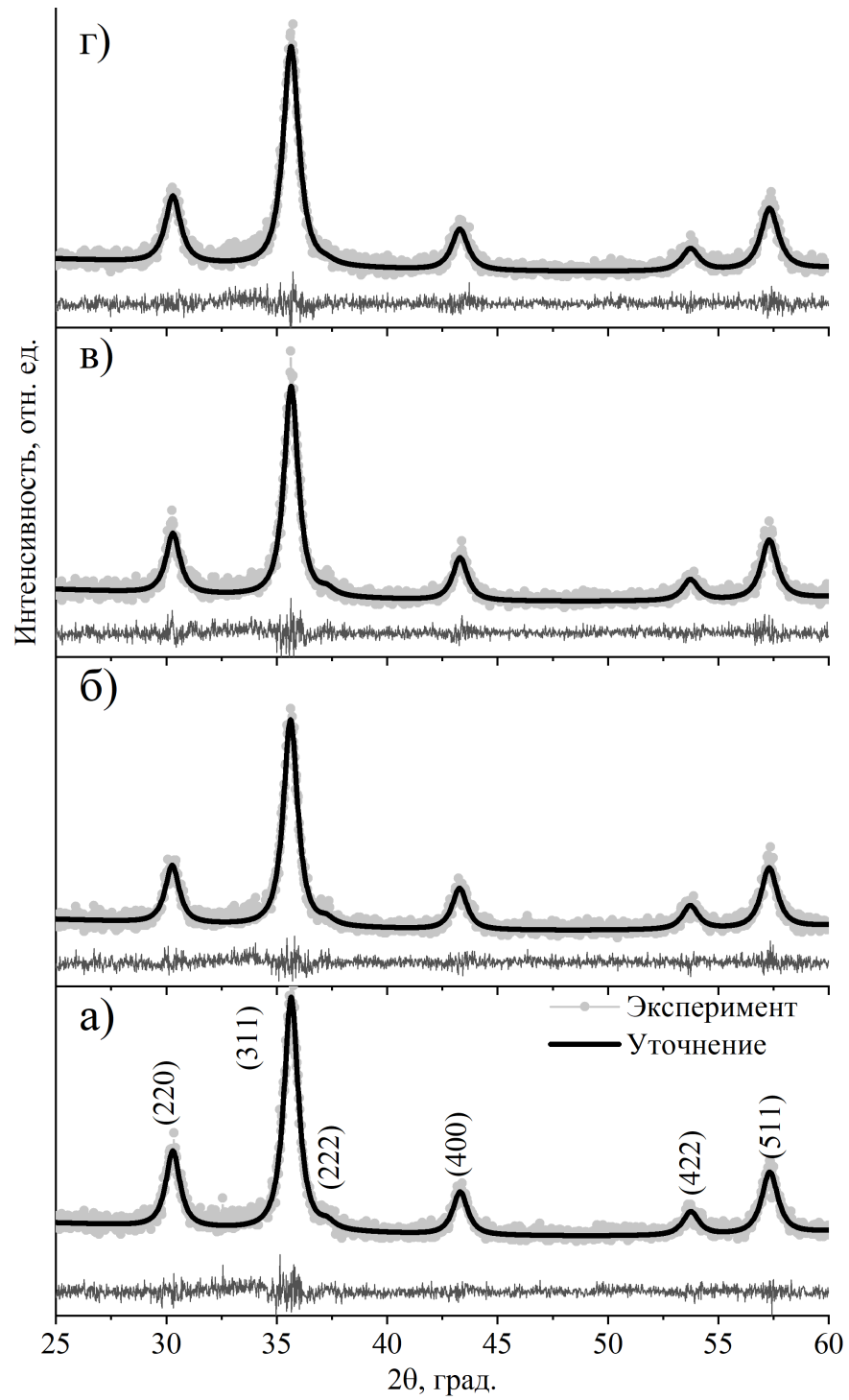


Рисунок 12 – Дифракционные профили образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК0 (а),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК1 (б),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК2 (в),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК3 (г), полученных в микроволновом режиме в присутствии стабилизирующего агента – гумата калия. Серые точки – экспериментальный профиль, черные линии – уточнение по методу WPPM, черные метки – референсные линии кристаллографической карточки PDF No. 19-0629

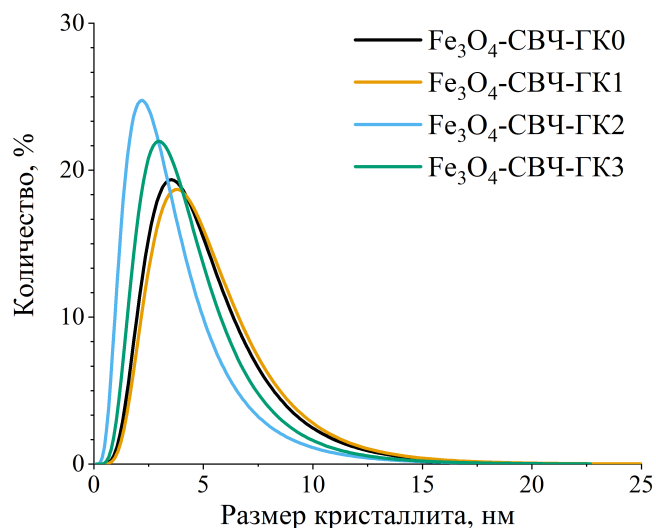


Рисунок 13 – Распределение кристаллитов по размерам, рассчитанное по WPPM методу

Также использование предварительно растворенного в реакционном растворе гумат-аниона при синтезе образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК2 и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3 приводит к увеличению параметра кристаллической решетки, что также подтверждает вклад в процесс кристаллизации. Кроме того, увеличение параметра ячейки может быть вызвано поверхностной релаксацией в результате адсорбции гумат-аниона на поверхности наночастиц [138].

На Рисунке 14 представлены результаты электронной микроскопии полученных образцов. Видно, что использование гумата калия и порядок его введения в реакционную смесь влияют на размер наночастиц: в случае образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК1 гумат-анион выступает только как стабилизатор поверхности, поскольку вводится в систему после осаждения наночастиц, что проявляется в уменьшении среднего размера частиц и монодисперсности, в то время как образцы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК2 и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3 участвуют как в процессах нуклеации и роста кристаллов, так и стабилизации их поверхности, что приводит к уменьшению размера кристаллитов, и, напротив, к увеличению размера частиц за счет увеличения аморфной составляющей (см. далее описание результатов термического анализа).

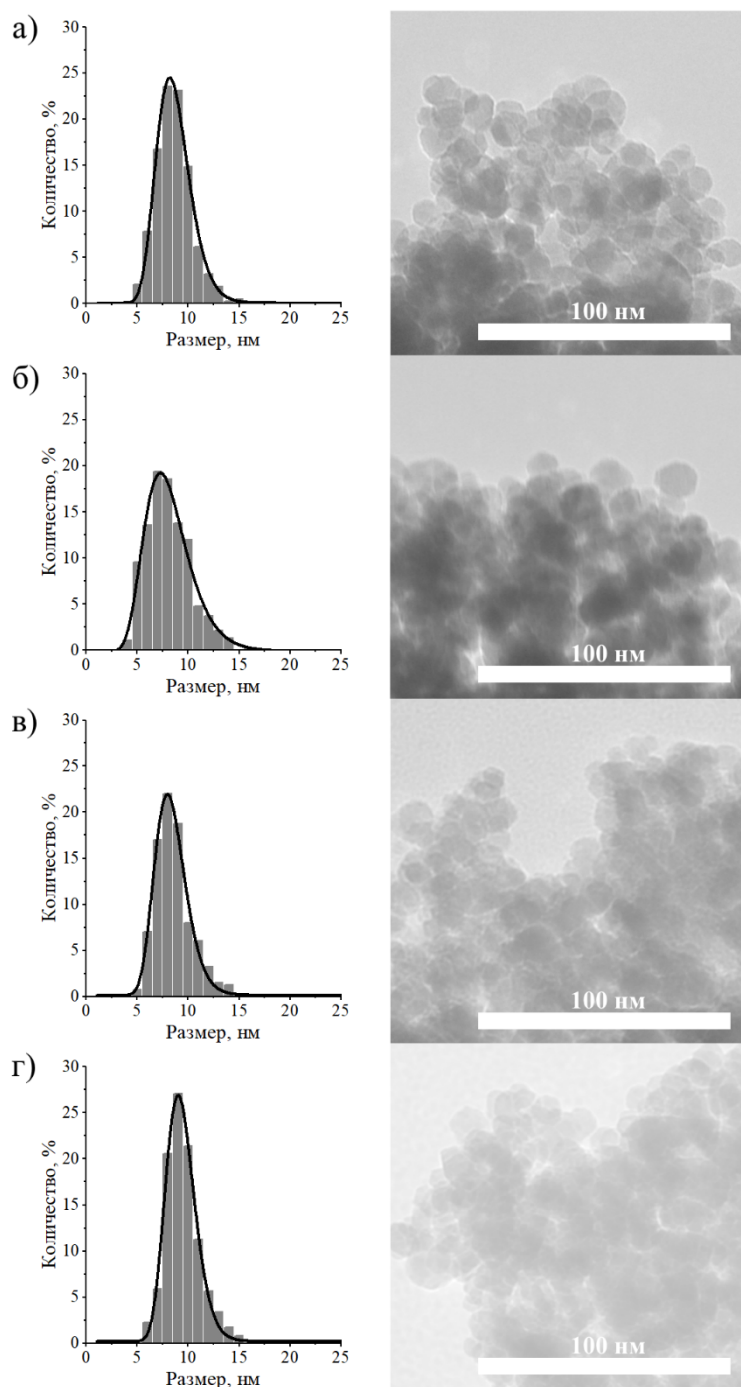


Рисунок 14 – Микрофотографии ПЭМ и размерное распределение наночастиц образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК0 (а),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК1 (б),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК2 (в),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК3 (г), полученных в микроволновом режиме в присутствии стабилизирующего агента гумата калия

Для получения информации по фазовому составу образцов была детально рассмотрена средневолновая инфракрасная область спектров синтезированных оксидов железа (Рисунок 15). Как видно, образцы, синтезированные в присутствии полианиона, демонстрируют ИК-спектры, схожие с образцом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК0, синтезированным без использования стабилизатора, а следовательно, имеют схожий фазовый состав. Так, спектры всех образцов имеют одинаковые полосы, соответствующие следующему фазовому составу [86,180,181]: магнетит (плечо при

570  $\text{cm}^{-1}$ ), маггемит (полосы при 430, 620  $\text{cm}^{-1}$  и плечи при 685 и 725  $\text{cm}^{-1}$ ), гематит (полосы при 480 и 540  $\text{cm}^{-1}$ ).

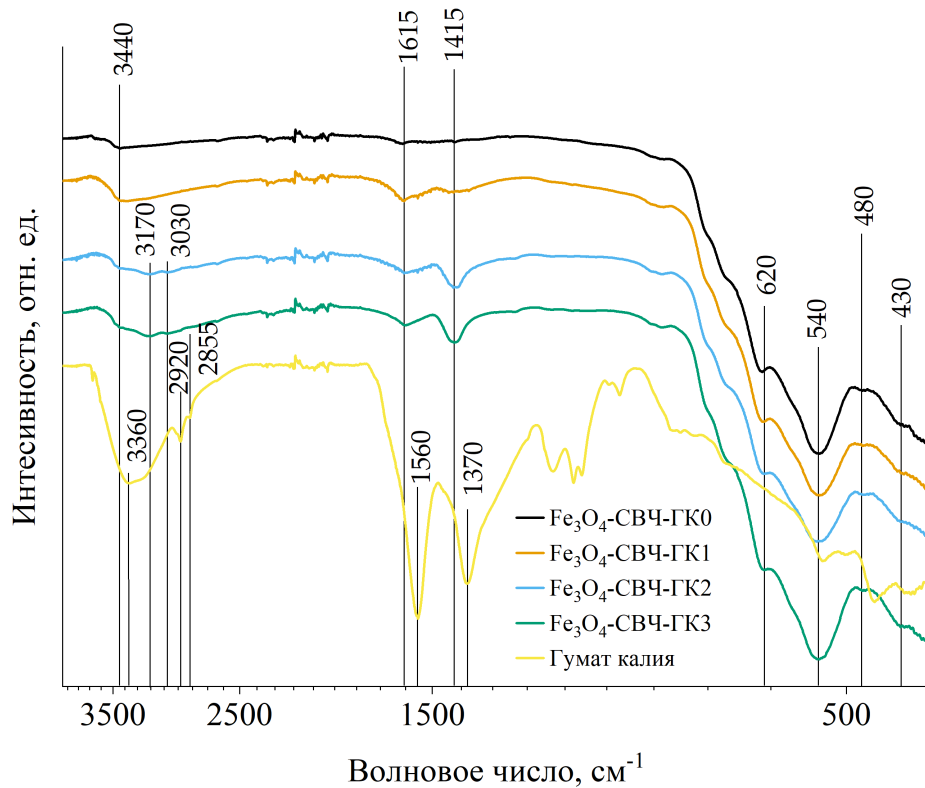


Рисунок 15 – ИК-Фурье спектры всего диапазона съемки (а) и средневолновой инфракрасной области (б) образцов, синтезированных в микроволновом режиме

Также на Рисунке 15 представлены ИК-спектры исходного гумата калия и синтезированных образцов для подтверждения успешной адсорбции полианиона на поверхности наночастиц. При сравнении спектров исходного гумата калия, образца, синтезированного без стабилизации, а также образцов, синтезированных с использованием стабилизатора, становится заметна разница. Спектры стабилизированных образцов отличаются увеличением широких полос при 3440  $\text{cm}^{-1}$ , которые являются характерными для ОН-групп. Также полосы при 1612 и 1413  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют антисимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилат-иона, связанного с поверхностью наночастиц магнетита. Эти полосы соответствуют полосам спектра исходного гумата калия при 1560 и 1370  $\text{cm}^{-1}$ . Сдвиг максимумов на образцах магнетита обусловлен образованием более слабой связи  $-\text{COO}^-$  с ионами железа в составе амфотерного оксида на поверхности наночастиц. Также заметна разница в отношении интенсивностей пиков при 1612 и 1413  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SVCh-GK2}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SVCh-GK3}$  наблюдаются полосы при 3170 и 3030  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям N-H и C-H связей, соответственно. Опираясь на полученные результаты, можно

сделать вывод о том, что методика стабилизации значительно влияет на химический состав поверхности полученных наноматериалов.

Результаты термического анализа полученных образцов (Рисунок 16) также подтверждают увеличение количества аморфной составляющей в образцах, синтезированных в присутствии стабилизатора.

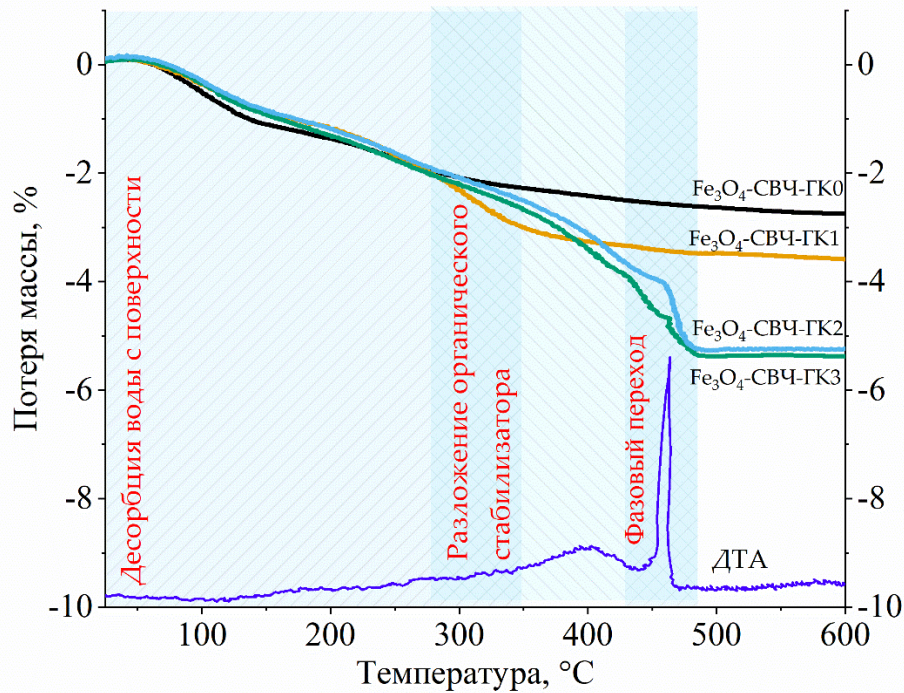


Рисунок 16 – Результаты термогравиметрического анализа синтезированных образцов и репрезентативная кривая дифференциально-термического анализа для образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3

В случае образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК0 до 350 °С наблюдается испарение адсорбированной воды с поверхности наночастиц [199], после чего потеря массы постепенно снижается. Образец Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК1 демонстрирует большую потерю массы в районе 280 °С, что можно связать с разложением гумат-аниона на поверхности наночастиц. Разложение органической составляющей протекает вплоть до экзотермического фазового перехода с последующей полной конверсией аморфной составляющей образца, что более заметно на кривых ТГА образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК2 и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3. Можно заметить, что в температурном диапазоне от 280 до 450 °С эти два образца отличаются от Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК1, что подтверждает влияние последовательности функционализации наночастиц. Кривые ТГА, соответствующие образцам, синтезированным в присутствии гумата калия, демонстрируют значительную потерю массы при температурах 430–480 °С, что связано с экзотермическим фазовым переходом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая ДТА образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3 выбрана в качестве репрезентативной), что приводит к интенсивному



разложению аморфной составляющей. В качестве подтверждения данного фазового перехода были получены дифрактограммы образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГКЗ}$ , прокаленного на воздухе при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Рисунок 17), демонстрирующие фазовый переход магнетита (кристаллографическая карточка PDF No. 19-0629) в гематит (кристаллографическая карточка PDF No. 33-0664).

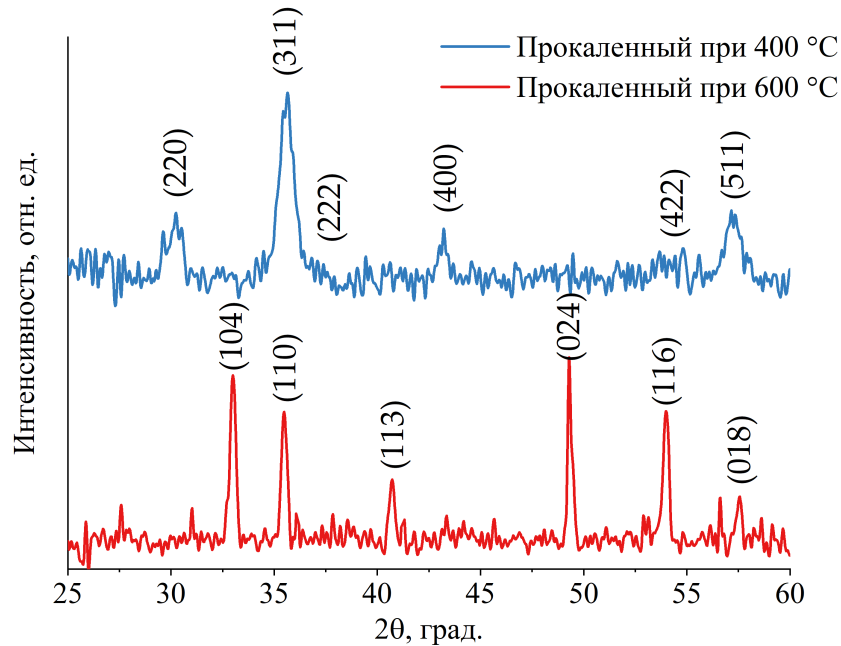


Рисунок 17 – Рентгенограммы образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГКЗ}$ , прокаленного на воздухе при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и при  $600\text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, общая потеря массы составила 2,8, 3,9, 5,3 и 5,5 % для  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК0}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК2}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК3}$ , соответственно, что подтверждает важную роль методики стабилизации в процессе синтеза наночастиц магнетита, что, в свою очередь, приводит к различиям в физических свойствах синтезируемых материалов.

Как было отмечено в литературном обзоре, одной из наиболее важных характеристик наноматериалов, используемых в областях медицины, очистки окружающей среды и электроники – это магнитная восприимчивость. Магнитные свойства неорганических наноматериалов зависят не только от фазового состава, но и от размера наночастиц. Хорошо известно, что при уменьшении размера наночастиц ниже определенного критического диаметра, они становятся однодоменными и приобретают суперпарамагнитные свойства. Явление суперпарамагнетизма представляет собой особый вид ферромагнетизма, при котором наночастицы демонстрируют нулевую остаточную намагниченность в отсутствие внешнего магнитного поля [176]. При приложении магнитного поля суперпарамагнитные материалы ведут

себя так же, как и парамагнетики, однако, их магнитная восприимчивость значительно превышает магнитную восприимчивость парамагнетиков, и уже при малых полях (около 1 кЭ) намагниченность достигает насыщения [1,200,201]. Благодаря такому поведению во внешнем магнитном поле магнитные свойства наноматериалов с успехом используются в области ядерного магнитного резонанса, гипертермии и в доставке лекарственных средств [182,200].

На рисунке 18 представлены результаты исследований магнитных свойств, полученные при комнатной температуре в присутствии внешнего магнитного поля напряженностью до 6,3 кЭ.

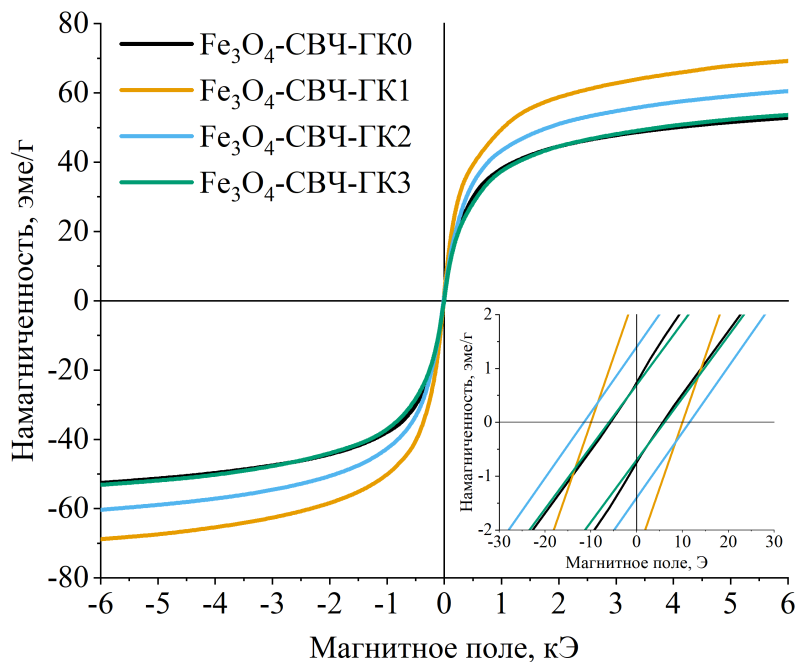


Рисунок 18 – Кривые намагниченности синтезированных образцов с увеличенной областью слабой напряженности магнитного поля

Видно, что намагниченность насыщения для образца, полученного без стабилизации составляет 60 эме/г, а для образцов, синтезированных в присутствии стабилизатора, – 80, 68 и 60 эме/г для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3, соответственно. Такое поведение сложно объяснить размерным эффектом, так как стабилизированные наночастицы находятся в одинаковом размерном диапазоне, и их распределение также достаточно узко. Кроме того, образец, полученный без стабилизации, обладает наиболее узким распределением по размерам, однако, не демонстрирует высокой намагниченности. Стоит обратить внимание на то, что данный размерный диапазон соответствует размерам однодоменности магнетита [71], что является еще одним критерием суперпарамагнетизма для данной системы. В таком случае

логично предположить, что ключевым фактором, оказывающим влияние на магнитные свойства, является адсорбированный на поверхности наночастиц полианион. Опираясь на данные ИК-спектроскопии, главной причиной увеличения намагниченности может быть взаимодействие атомов кислорода карбоксильных групп полианиона с поверхностью магнитных частиц. Такой же феномен наблюдался и ранее [74,201–203] при использовании других органических молекул в качестве стабилизатора поверхности магнитных частиц. Авторами работы [203] было предложено следующее обоснование на основании результатов расчетов теории функционала плотности и экспериментальных исследований: длина связи Fe-O между карбоксильным кислородом и железом на поверхности частицы сопоставима с длиной связи Fe-O в объеме наночастицы. Такое взаимодействие с поверхностью наночастицы, особенно в случае увеличения доли поверхностных атомов с уменьшением размера частиц, приводит лишь к незначительному уменьшению намагниченности. Уменьшение намагниченности образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3 вызвано, вероятно, адсорбцией большего количества диамагнитного полианиона и присутствием большего количества других оксидных фаз. Как видно из рисунка 17, образцы обладают низкой коэрцитивной силой (ниже 15 Э) и остаточной намагниченностью (ниже 2 эме/г), что подтверждает их суперпарамагнитную природу.

Нестабилизированные наночастицы магнетита обладают высокой коллоидной стабильностью в водных растворах при низких и высоких значениях pH [204], однако, их применение в физиологических средах подразумевает стабилизацию их поверхности по ряду причин: увеличение биосовместимости, защита магнитного ядра от окисления, предотвращение взаимодействия частицы с неспецифическими клетками, увеличение коллоидной стабильности в растворах с нейтральным pH за счет изменения заряда поверхности [52,205].  $\zeta$ -потенциал рассматривается как ключевой фактор, описывающий коллоидную стабильность. Коллоидные растворы с высоким  $\zeta$ -потенциалом электрически стабилизированы, в то время как системы с низким  $\zeta$ -потенциалом склонны к коагуляции.

На рисунке 19 представлены зависимости изменения  $\zeta$ -потенциала от pH раствора в широком диапазоне кислотности. Образец, полученный без использования стабилизатора, имеет точку нулевого заряда при pH = 8,3, что несколько отличается от значения pH ( $7,9 \pm 0,1$ ), полученного другой научной группой [191], это, вероятно, связано с неоднородным фазовым составом на поверхности наночастиц. Довольно интересные результаты демонстрируют стабилизированные образцы. Постсинтетическая стабилизация (образец Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК1) гумат-анионом приводит к сдвигу точки нулевого заряда до pH = 6,4, более того наблюдается увеличение перегиба кривой потенциала, что приводит к высокой стабильности коллоидного раствора ( $\zeta = -43$  мВ) уже при pH = 6,9. Изменение последовательности ввода гумата калия в реакционную смесь также оказывает влияние на стабильность наночастиц в растворе. Так, точка

нулевого заряда образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК2}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК3}$  смещается в сторону высоких значений рН и составляет 7,2 и 9,4, соответственно. Также нетрудно заметить и изменение характера перегиба кривых в обоих случаях. Таким образом, сопоставляя данные результаты с результатами термогравиметрического анализа, можно заключить, что количество адсорбированного полианиона приводит к изменению свойств коллоидного раствора.

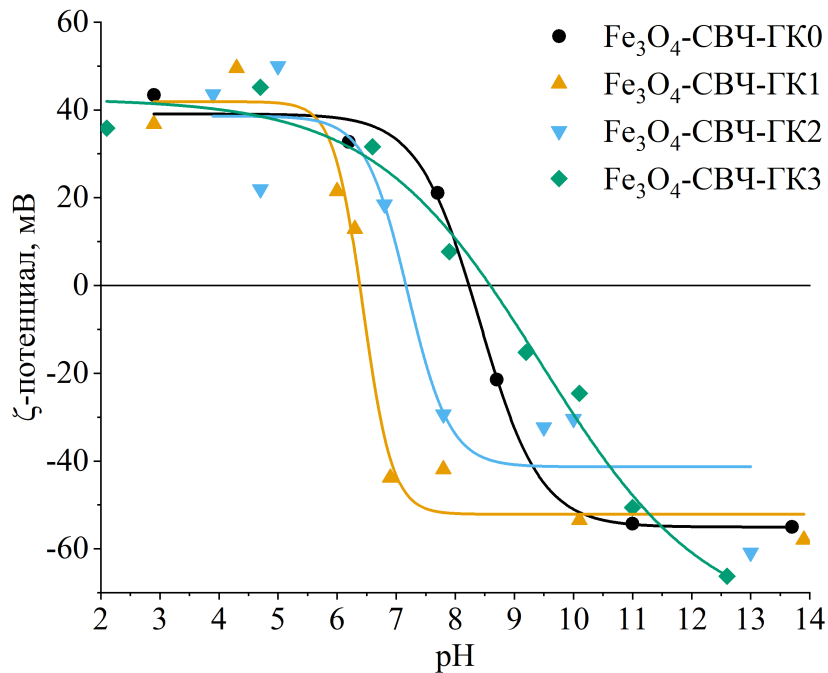


Рисунок 19 – Зависимость ζ-потенциала синтезированных образцов от кислотности водного раствора

Для всех полученных образцов, диспергированных в дистиллированной воде, были изучены гидродинамические размеры наночастиц (Рисунок 20). Наибольшим гидродинамическим размером характеризуется образец  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК1}$  –  $130,7 \pm 36,7$  нм. Другие образцы, также полученные в присутствии стабилизатора ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК2}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК3}$ ), обладают значительно меньшим гидродинамическим размером –  $41,5 \pm 13,5$  и  $34,9 \pm 11,5$  нм, соответственно. Такое поведение можно объяснить подкислением воды диоксидом углерода из воздуха в процессе создания дисперсии, что приводит к снижению рН до 6,5, при котором стабильность образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК1}$  очень низка, что приводит к агрегации наночастиц [206]. Другие образцы, синтезированные в присутствии гумат-аниона, имеют точку нулевого заряда при более высоких рН, что приводит к уменьшению гидродинамического диаметра частиц. Видно, что нестабилизированный образец имеет схожий с  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ГК3}$  размер частиц, который составляет  $52,3 \pm 17,2$  нм.

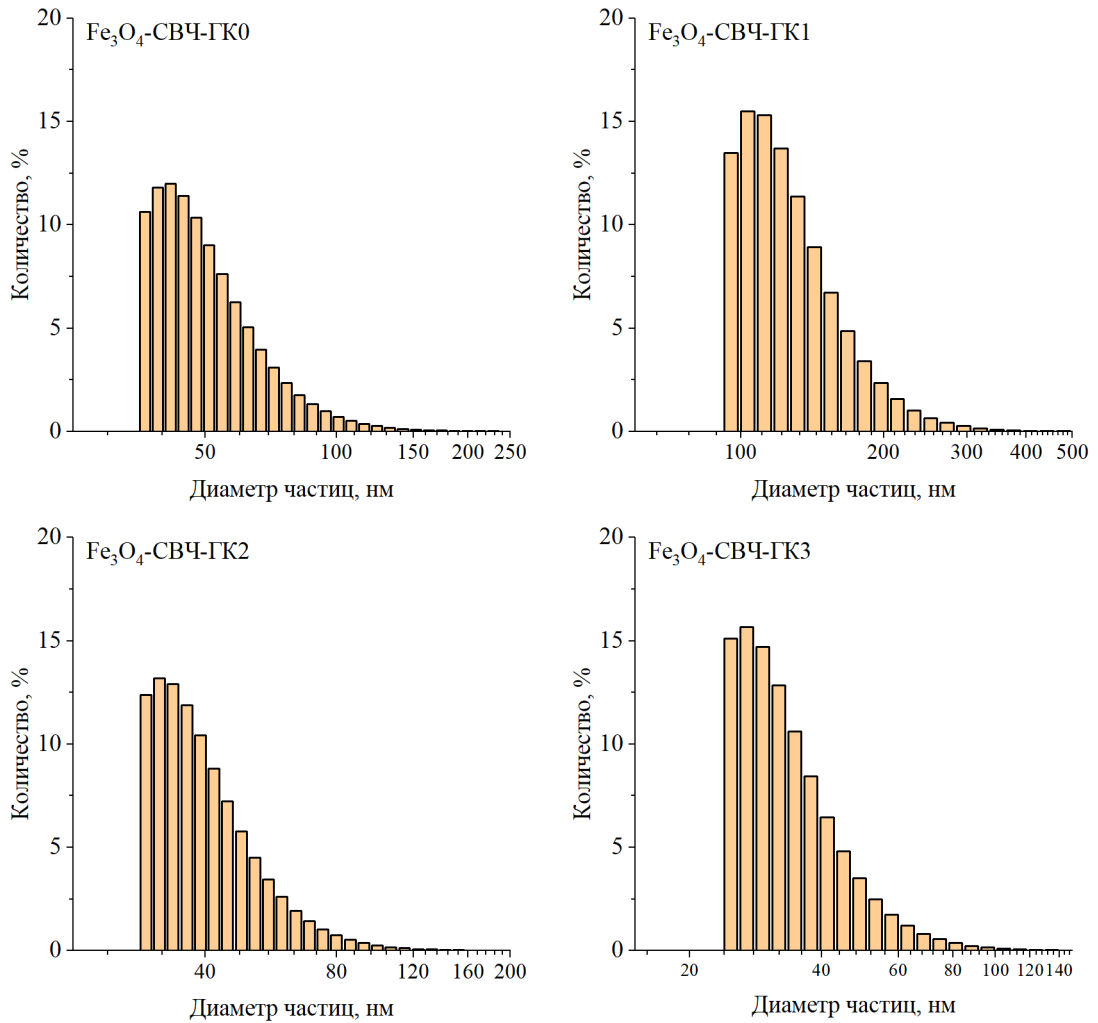


Рисунок 20 – Распределение гидродинамических размеров полученных наноматериалов в водных растворах

На Рисунке 21 представлены данные по стабильности наночастиц в водных растворах NaCl и модельном растворе крови. Нетрудно заметить, что среда оказывает огромное влияние на коллоидную стабильность наночастиц. Если при проведении тестов в растворе NaCl стабильность всех образцов резко падала, особенно в случае образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК2, то в модельном растворе крови, состоящего из альбуминов, NaCl и глюкозы, образуется устойчивая дисперсия магнитных наночастиц образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК2 и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3, что позволяет использовать их в биомедицинских целях.

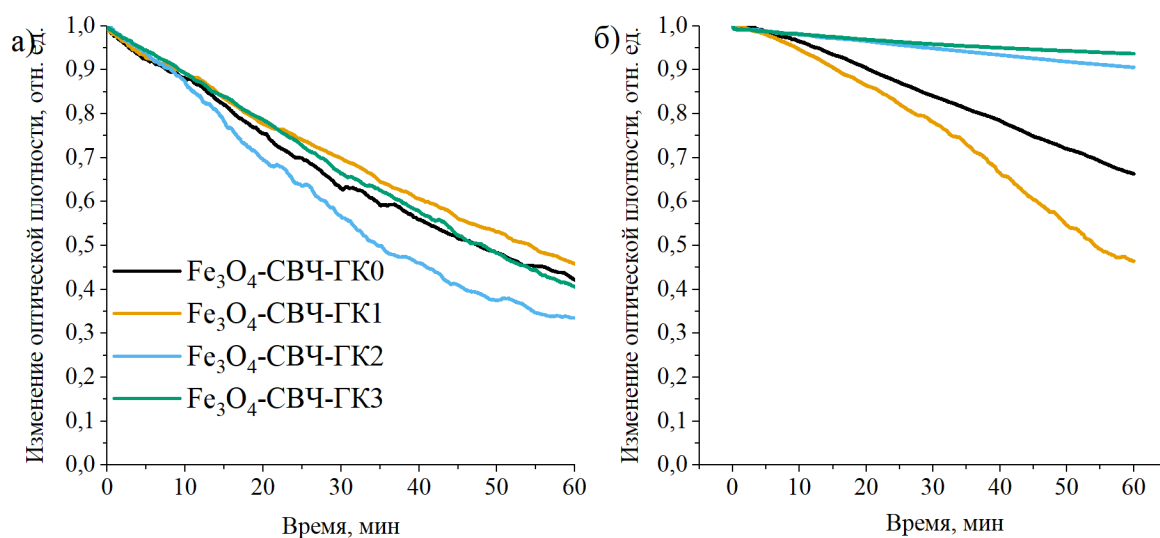


Рисунок 21 – Стабильность коллоидных растворов синтезированных наночастиц: (а) раствор NaCl, (б) модельный раствор крови

Таким образом, было показано, что использование микроволнового излучения в качестве источника энергии в процессе синтеза наночастиц магнетита оказывает влияние на размер наночастиц, что может быть связано с однородным нагревом всей реакционной смеси. Также была показана возможность регулировки структурных и физических свойств синтезированных наночастиц при помощи стабилизации их поверхности гидрофильным биосовместимым полианионом природного происхождения. В зависимости от последовательности процесса стабилизации это приводит как к уменьшению размера кристаллитов, так и к увеличению размера наночастиц и изменению распределения их по размеру. По-видимому, введение гумата калия в реакционную смесь до процесса осаждения приводит к изменению механизма реакции, который протекает через образование интермедиата, что приводит к уменьшению размера кристаллита и увеличивает монодисперсность. Стабилизация поверхности оказывает большое влияние на коллоидные свойства, что проявляется в возможности сдвига точки нулевого заряда поверхности в водных растворах и увеличению стабильности в модельном физиологическом растворе крови. Кроме того, стабилизация наночастиц магнетита гумат-анионом приводит к изменению магнитных свойств синтезируемых порошков. Так, вариативность в процессе стабилизации позволяет изменять намагниченность в диапазоне от 60 до 80 эме/г. Максимальное значение, близкое к значениям объемного магнетита, соответствует образцу, полученному с этапом пост-синтетической стабилизации (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК1). В то же время, образец Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК3, полученный с предварительным растворением гумата калия, демонстрирует намагниченность насыщения, сопоставимую с нестабилизированным образцом (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ГК0). Таким образом, совмещение микроволнового синтеза с процессом стабилизации наночастиц, проведенное в одну стадию, может привести к удивительным

результатам, а именно, к созданию биосовместимых коллоидных наночастиц, устойчивых в физиологических средах, обладающих суперпарамагнитными свойствами с высокой намагниченностью насыщения. Такой тип магнитных материалов может быть с успехом использован в широком ряду приложений в биомедицине.

### **3.1.3 Наночастицы магнетита, полученные разложением органической соли $\text{Fe}^{3+}$ в органическом растворителе**

Подбор оптимальных параметров синтеза наночастиц магнетита при термическом нагреве проводился на основе литературных данных. Так, было показано [90], что протекание реакции разложения  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  в бензиловом спирте в течение 24 часов при температурах 100 и 150 °C приводит к образованию фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематита), а при повышении температуры реакционной смеси до 200 °C приводит к образованию магнетита. Кроме того, в данной работе представлены результаты по продолжительности процесса: показано, что при времени синтеза до 8 часов и меньше происходит увеличение содержания примесной фазы гематита, данный факт подтверждается Рамановской спектроскопией. Таким образом, синтез магнетита при термическом нагреве проводили в течение 12 часов при 200 °C; все параметры синтеза за исключением времени процесса и метода нагрева реакционной смеси полностью соответствуют описанным ниже для микроволнового подхода.

В случае микроволнового нагрева реакционной смеси оптимальное время синтеза составляло 30 минут и было подобрано из следующих соображений, проверенных на практике: сокращение времени синтеза приводит к значительному снижению выхода целевого продукта, а также к сложности отделения магнитного порошка от реакционной смеси; увеличение времени синтеза в свою очередь приводит к заметному увеличению размера наночастиц.

Рентгенограммы полученных образцов приведены на Рисунке 22. Из рентгенограмм видно, что кристаллическая структура образцов в обоих случаях соответствует дифракционной карточке JCPDF No. 88-0315, отражающей структуру фазы магнетита, а именно: рефлексы при 30,1, 35,5, 37,1, 43,1, 53,5, 56,9 ° соответствуют кристаллографическим плоскостям (220), (311), (222), (400), (422) и (511), соответственно.

Опираясь на экспериментальные данные дифракционных профилей образцов, были рассчитаны их основные кристаллографические параметры (Таблица 5). 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 находятся в соответствии с параметром ячейки, представленным в референсной кристаллографической карточке JCPDF No. 88-0315, соответствующей фазе магнетита.

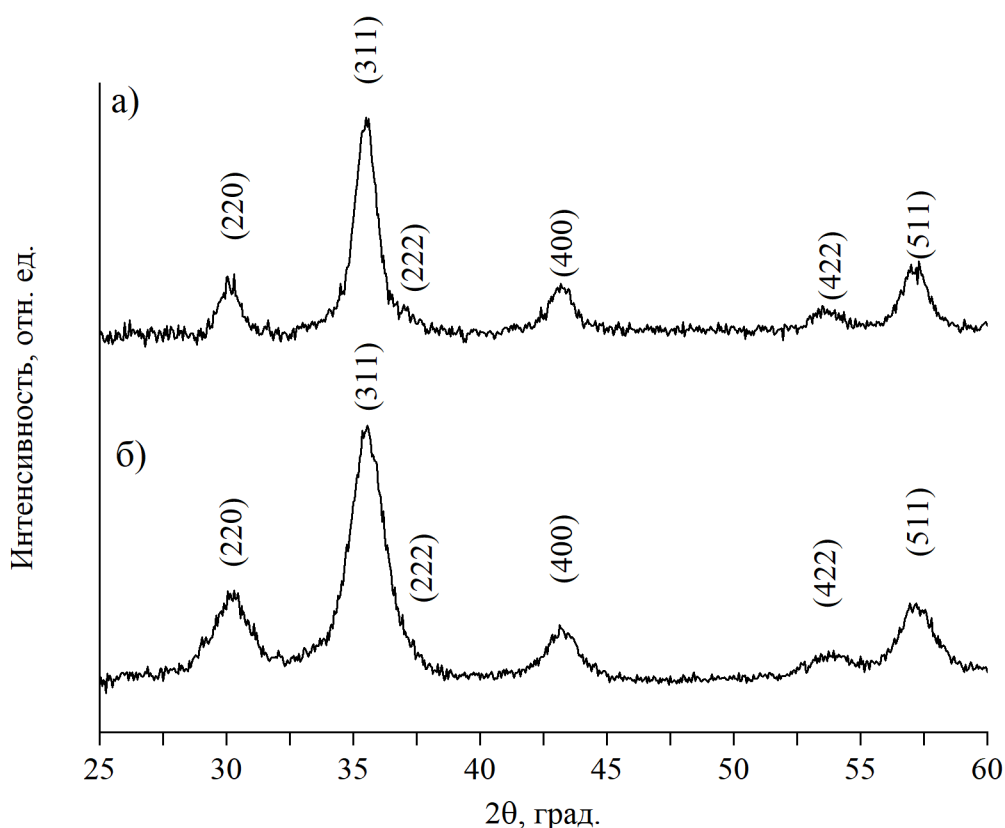


Рисунок 22 – Дифракционные профили образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ОК0 (а) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0 (б), полученных в результате термического и микроволнового синтеза, соответственно

Таблица 5 – Кристаллографические свойства синтезированных образцов магнетита

Образец	Метод синтеза	Средневзвешенный по объему размер кристаллита (РФА), нм	Параметр кристаллической решетки, нм
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ОК0	Термический	8,2	0,83873
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0	Микроволновый	6,4	0,83725

Данные рентгенофазового анализа подтверждают результаты ИК-Фурье спектроскопии (Рисунок 23). Линии поглощения при  $400, 573 \text{ см}^{-1}$  для образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ОК0 и  $432, 586 \text{ см}^{-1}$  для образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0 соответствуют валентным колебаниям связи Fe-O в магнетите, а полосы в диапазоне  $1000\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, соответствуют адсорбированному на поверхности наночастиц бензоат-аниону, образованному в результате окисления бензилового спирта [137]. А именно: полосы при  $1520$  и  $1400 \text{ см}^{-1}$  соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп, а полосы при  $1450$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$  соответствуют 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 24).

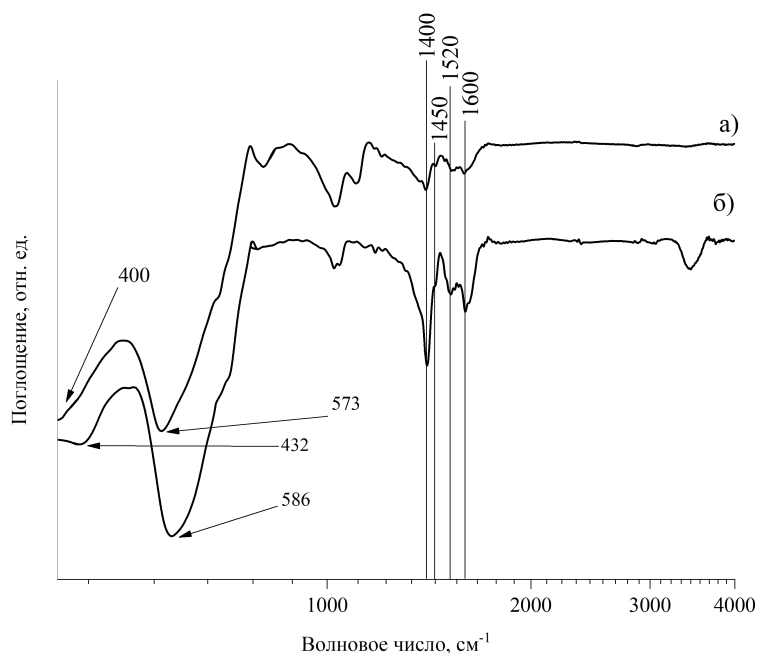


Рисунок 23 – ИК-Фурье спектры образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-терм-ОК0 (а) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК0 (б), синтезированных в термическом и микроволновом режимах, соответственно

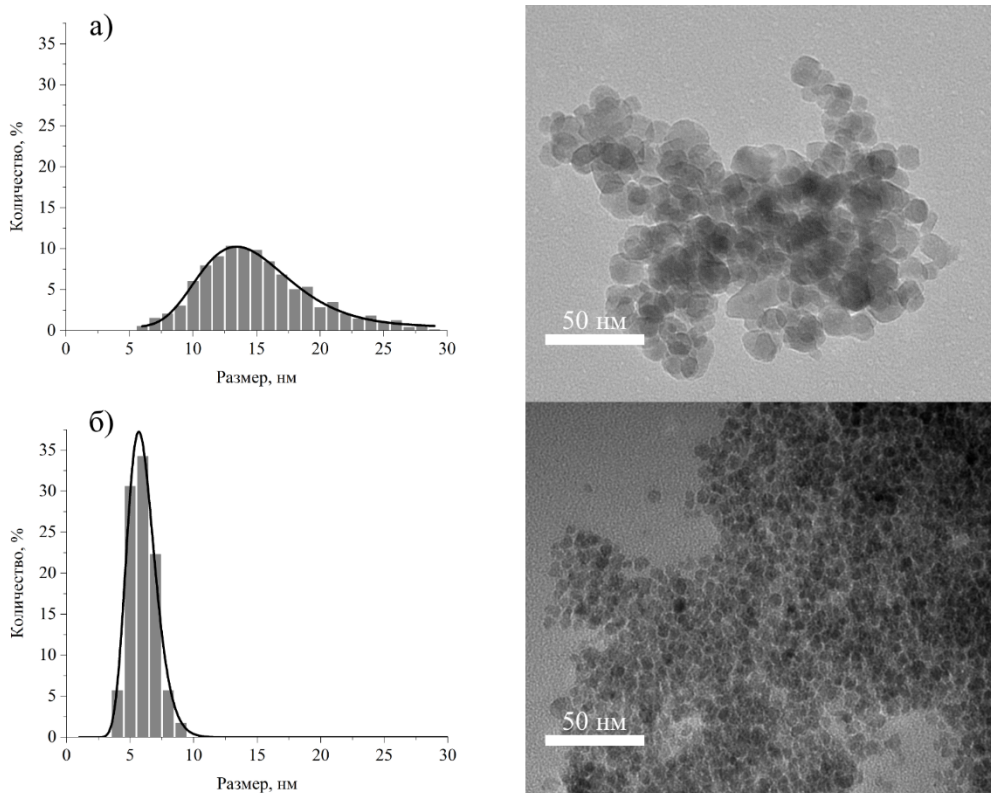


Рисунок 24 – Распределение размеров наночастиц, измеренное по микрофотографиям ПЭМ образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-терм-ОК0 (а) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК0 (б), синтезированных в термическом и микроволновом режимах, соответственно

На обеих микрофотографиях ПЭМ наблюдаются наночастицы квази-сферической формы. Однако, видно, что в случае более продолжительного термического нагрева образуются наночастицы гораздо большего диаметра (до 28 нм) и имеют широкое распределение по размерам. В свою очередь, образец, синтезированный в микроволновых условиях, отличается малым медианным размером (6 нм) и высокой монодисперсностью.

Опираясь на представленные примеры СВЧ-индуцированного и термического синтеза магнетита как из водных растворов, так и растворов органического растворителя, сложно переоценить преимущества микроволнового подхода.

### **3.1.4 Исследование влияния олеиновой кислоты как стабилизатора на свойства наночастиц магнетита**

Хотя использование магнитных материалов с гидрофобной оболочкой ограничено применением в области электроники, их синтез также является одним из основных этапов получения гидрофильных композитных материалов. Как правило, процесс получения таких материалов состоит из нескольких этапов: (1) синтез наночастиц, (2) покрытие их гидрофобной оболочкой, (3) замещение или функционализация гидрофобных групп на гидрофильные группы на поверхности наночастиц.

В качестве гидрофобного стабилизатора поверхности была выбрана олеиновая кислота, обладающая двойной связью, что способствует увеличению стерических затруднений и предотвращению агрегации частиц. В результате предварительной серии синтетических экспериментов стало понятно, что превышение концентрации олеиновой кислоты выше 35 ммоль/л приводит к сложностям в разделении целевого продукта и образовании сферических агрегатов размером 1–2 мкм, что не представляет интереса в данной работе.

Таким образом, была синтезирована серия образцов в присутствии различных количеств олеиновой кислоты при одинаковых условиях (Таблица 6), дифракционные профили которых представлены на Рисунке 25. Из полученных дифрактограмм хорошо видно, что каждый из образцов представляет собой фазу магнетита  $Fe_3O_4$ , что подтверждается соответствующими рефлексами при 18,29, 30,08, 35,42, 43,05, 53,41 и 56,94°, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям (100), (220), (311), (400), (422) и (333), соответственно, референсной кристаллографической карточки JCDPS No. 82-1533. Хорошо видно, что при увеличении количества олеиновой кислоты наблюдается снижение кристалличности образца. Это указывает, в первую очередь, на увеличение температуры его кристаллизации, а также на утолщение кислотного слоя на поверхности наночастиц. Средний размер кристаллитов был рассчитан по уравнению Шеррера с использованием ширины рефлекса при 35° (Таблица 6). По результатам расчета наименьшим размером кристаллита обладает образец  $Fe_3O_4$ -СВЧ-ОК3,

однако, размер кристаллитов не так информативен в данном размерном диапазоне из-за увеличения вклада приборной погрешности, что делает рентгенофазовый анализ в данном случае применимым только для определения фазового состава.

Таблица 6 – Влияние олеиновой кислоты на морфологические и магнитные свойства образцов магнетита, полученных в результате микроволнового нагрева

Образец	Количество олеиновой кислоты, мл	Молярное отношение олеиновая кислота/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$	Размер кристаллита, нм	Размер частиц, нм	Стандартное отклонение, нм	Намагниченность насыщения, эме/г
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0	0	0	5,8	6,4	0,9	56
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК1	0,05	0,11	7,0	6,1	1,0	66
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК2	0,10	0,22	3,7	6,0	1,0	68
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК3	0,20	0,45	3,6	7,9	1,4	97
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК4	0,30	0,67	5,9	6,8	1,6	98
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК5	0,50	1,12	5,3	6,5	1,3	84

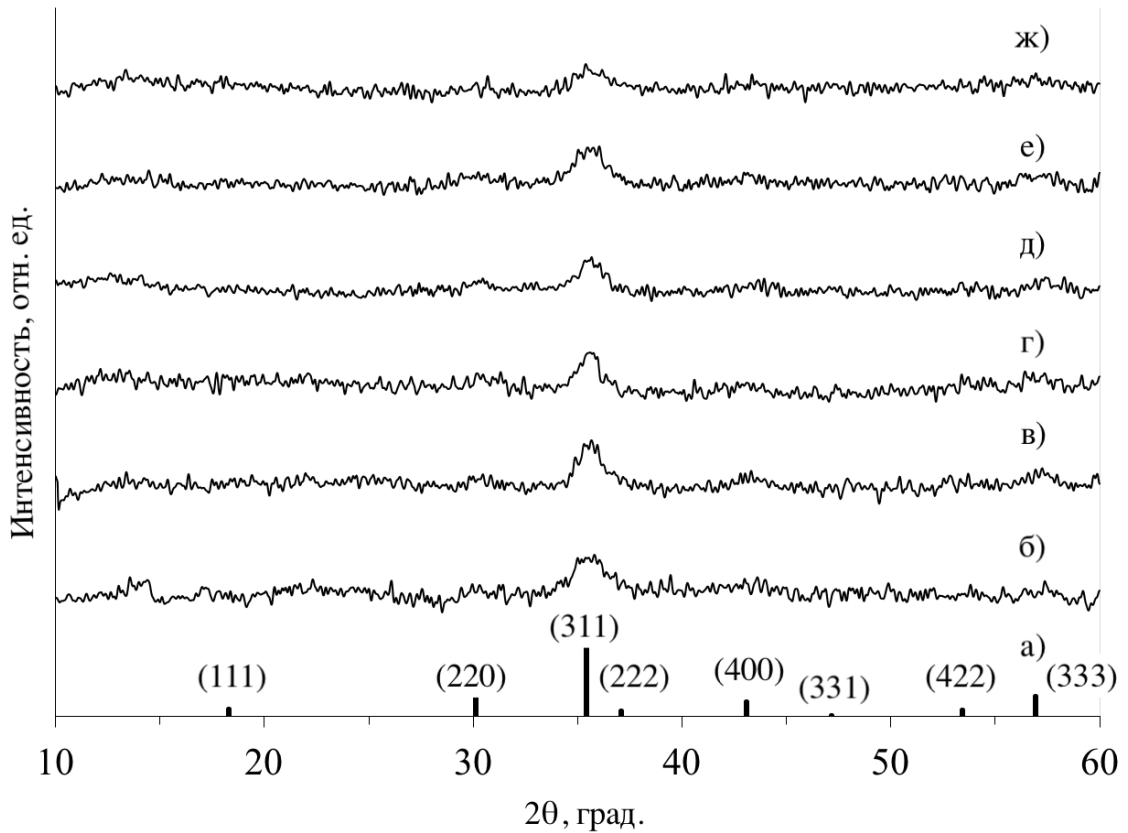


Рисунок 25 – Дифрактограммы референсной карточки JCDPS No. 82-1533 (а) и образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0 (б),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК1 (в),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК2 (г),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК3 (д),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК4 (е),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК5 (ж), синтезированных в микроволновом режиме

На рисунке 26 представлены микрофотографии ПЭМ и распределения частиц по размерам для каждого синтезированного образца. Наночастицы каждого образца имеют шарообразную форму, что также косвенно говорит об отсутствии примесей в виде других оксидных/гидроксидных фаз. Распределение размеров частиц представляет собой логнормальную функцию. Концентрация олеиновой кислоты немного изменяет размер наночастиц и его распределение, что может быть вызвано кристаллизацией оксидной фазы через образование интермедиата, олеата железа, а также адсорбцией свободных молекул кислоты на поверхности наночастиц. При низкой концентрации кислоты в реакционной смеси размер частиц несколько уменьшается, в то время как при увеличении молярного отношения выше 0,22 (образец  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК2}$ ) наблюдается рост частиц и уширение распределения. Образец  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК2}$  отличается содержанием наночастиц меньшего размера, в то время как

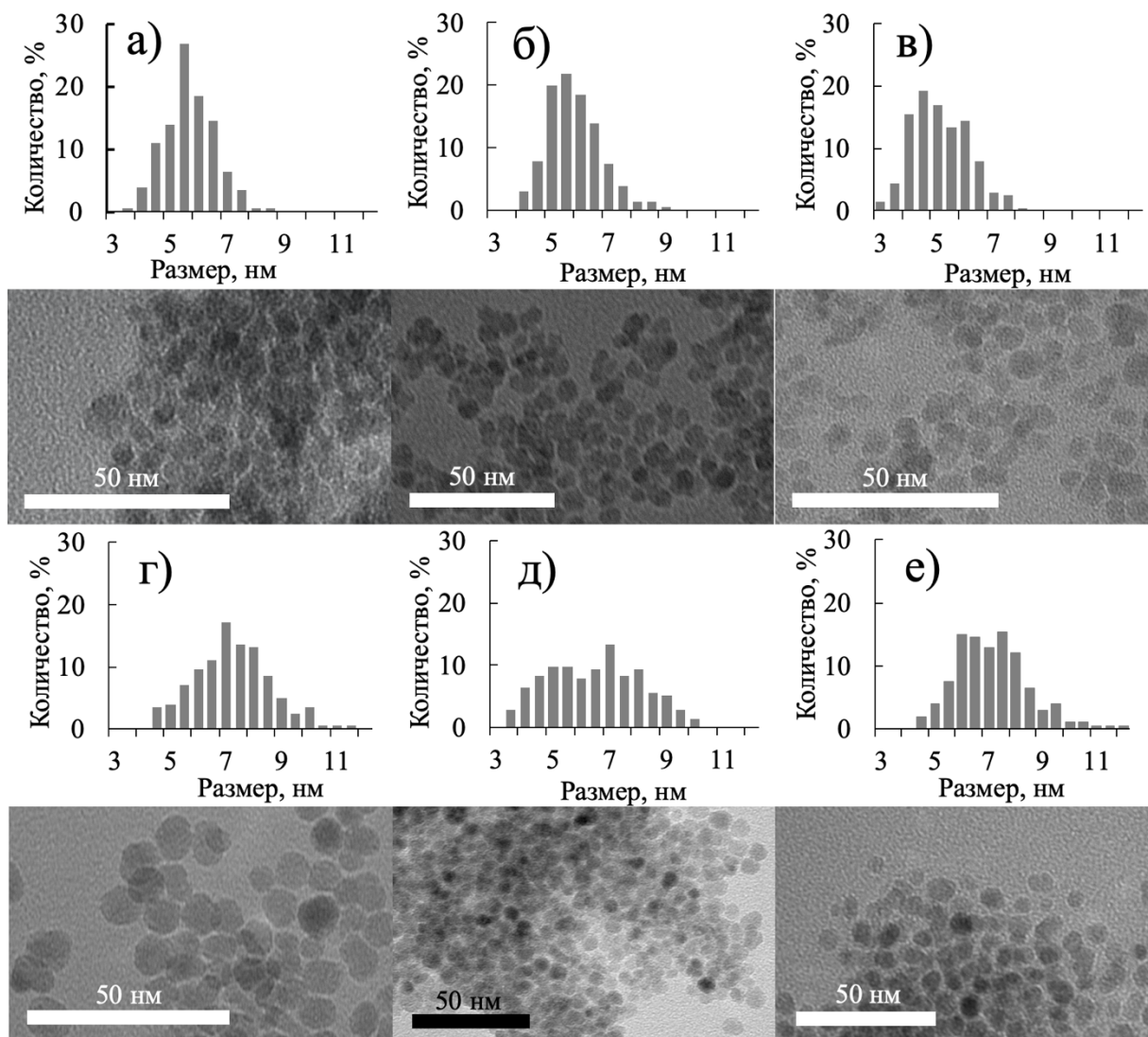


Рисунок 26 – Микрофотографии ПЭМ и распределение по размерам наночастиц образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК0}$  (а),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК1}$  (б),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК2}$  (в),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК3}$  (г),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК4}$  (д),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК5}$  (е), синтезированных в микроволновых условиях

наилучшей монодисперсностью обладает образец, полученный без стабилизатора ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК0}$ ). Увеличение концентрации олеиновой кислоты приводит к уширению распределения по размерам в результате 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. Тем не менее, все полученные образцы обладают очень высокой монодисперсностью, которая, вероятно, вызвана равномерным микроволновым нагревом всей реакционной смеси с минимальным температурным градиентом, что приводит к образованию наночастиц в одинаковых условиях за короткий временной интервал.

На рисунке 27 представлены кривые намагниченности каждого образца во внешнем магнитном поле. Все образцы обладают слабой коэрцитивной силой – меньше 10 Э. Видно, что использование олеиновой кислоты в качестве стабилизатора поверхности приводит к увеличению значений намагниченности насыщения вплоть до 97–98 эме/г при комнатной температуре (образцы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК3}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК4}$ ), что соответствует значениям намагниченности объемного магнетита – 92–100 эме/г [207,208]. В ряде работ [209–211] при использовании олеиновой кислоты в качестве стабилизатора поверхности наночастиц магнетита наблюдается уменьшение их намагниченности насыщения. Данное явление объясняется авторами с точки зрения образования диамагнитного поверхностного слоя олеиновой кислоты на поверхности частиц, что и приводит к снижению намагниченности всего композита. Однако, в данной работе получен обратный эффект – одностадийный микроволновый синтез в присутствии олеиновой кислоты приводит к увеличению намагниченности насыщения при мольном отношении олеиновая кислота/ацетилацетонат железа в диапазоне 0,45–0,67 (образцы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК3}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-СВЧ-ОК4}$ ), что может быть объяснено предотвращением образования разупорядоченных спинов на поверхности наночастиц [212]. Также такой эффект можно объяснить образованием на поверхности магнетита небольших количеств других оксидных фаз железа, однако, определение таких малых количеств является трудной задачей даже для Мессбауэровской спектроскопии [207]. Поверхность магнетита может с легкостью взаимодействовать с воздухом, что приводит к образованию фазы маггемита и гематита и снижает намагниченность насыщения всего образца, в то время как проведение одностадийного синтеза с параллельной стабилизацией снижает взаимодействие наночастиц с воздухом, предотвращая образование примесных фаз. Следует отметить, что наночастицы, полученные в результате двухстадийного синтеза, включающего в себя стадию приготовления наночастиц и постсинтетическую стадию их стабилизации, могут взаимодействовать с кислородом воздуха после первой стадии, и таким образом, частично окисленные наночастицы покрываются стабилизатором. Следовательно, в таком случае нанесение олеиновой кислоты не увеличивает

намагниченность. Также намагниченность снижается и в случае дальнейшего увеличения концентрации кислоты в растворе. В данном случае происходит утолщение кислотной оболочки, что, тем самым, уменьшает массовый процент магнитной составляющей в композите. Значения намагниченности насыщения, представленные в данной работе, значительно выше значений, полученных в известных работах на тех же оксидных системах с размером частиц 4–10 нм, синтезированных из растворов бензилового спирта [137,213].

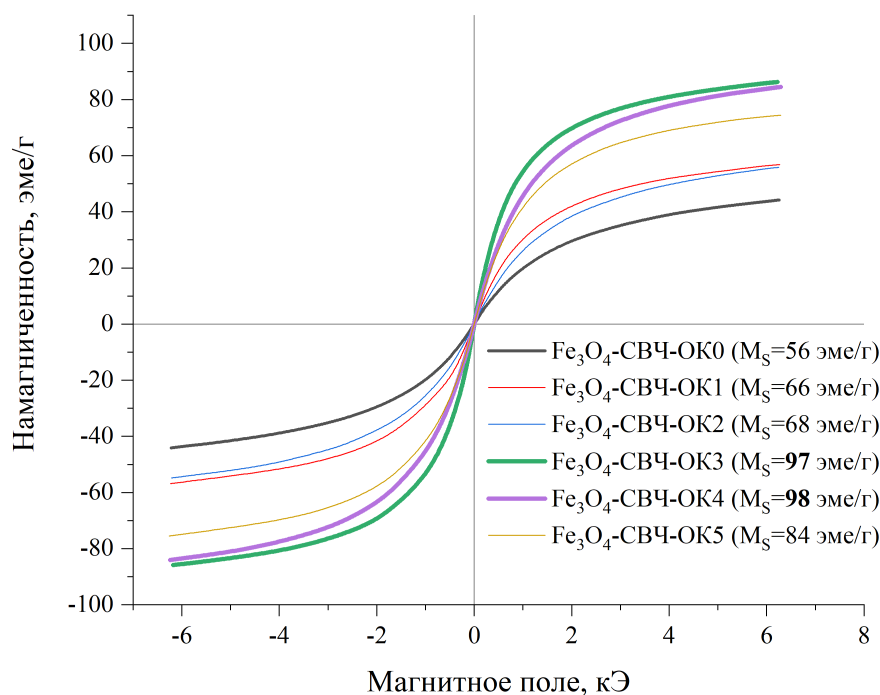


Рисунок 27 – Кривые намагниченности для серии образцов магнетита, полученных в результате микроволнового синтеза в присутствии олеиновой кислоты

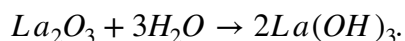
Таким образом, комбинация микроволнового синтеза с процессом стабилизации *in situ* позволяет значительно упростить и ускорить синтез, увеличить намагниченность насыщения наночастиц магнетита размером 5–7 нм до значений, характерных для объемного образца, а также повлиять на их размер и дисперсность. 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.

### 3.1.5 Перовскитная структура $\text{LaFeO}_3$ , полученная в гидротермальных условиях

Как правило процесс синтеза перовскитных структур, в частности  $\text{LaFeO}_3$ , 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 [214–216], высокотемпературные (400–1000 °С) процессы разложения прекурсоров [20,217,218]. Следовательно, существует потребность в разработке высокоэффективных методов приготовления таких систем. Микроволновый подход зарекомендовал себя эффективным методом синтеза многих классов неорганических соединений, включая металлоорганические каркасы, металлы, оксиды и проч.

В литературе представлены результаты гидротермального синтеза в микроволновых условиях ряда железосодержащих перовскитов различного состава при относительно невысоких температурах за относительно короткое время в результате микроволнового гидротермального синтеза [84,219]. Также ранее была предложена одностадийная методика получения микроразмерных частиц  $\text{LaFeO}_3$  при довольно низких температурах (200–240 °С) с использованием мочевины [170,220], однако данный подход все еще остается времязатратным и занимает 48 часов. Данный недостаток предлагается обойти использованием микроволнового нагрева в процессе синтеза ортоферрита лантана.

На рисунке 28 представлены рентгенограммы полученных за различное время синтеза порошков. Нетрудно заметить низкий выход  $\text{LaFeO}_3$  (кристаллографическая карточка PDF No. 37-1493) в результате микроволнового синтеза продолжительностью 1 час (рисунок 28а). Кроме того, данный образец содержит значительное количество исходного  $\text{La}(\text{OH})_3$  (PDF#83-2034) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF#33-0664), которые образовались в результате добавления щелочи в водный раствор солей. Образцы, полученные в результате трех- и девятичасового синтезов (рисунок 28б,в), демонстрируют схожие между собой результаты и обладают высокой степенью чистоты. Однако при внимательном изучении рентгенограммы можно обнаружить следы вышеупомянутых примесных соединений. Тот факт, что они присутствуют в относительно одинаковых количествах в образцах, полученных за разное время, говорит о том, что они не исчезают со временем. Вероятно, это связано с тем, что протекает вымывание  $\text{La}_2\text{O}_3$  из перовскитной фазы в момент конденсации воды в реакторе после завершения гидротермальной реакции:



Данная реакция приводит также к образованию оксидной фазы железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  как побочного продукта. Для того, чтобы очистить полученный образец, был проведен

дополнительный этап очистки образца LFO-СВЧ-3 с использованием разбавленной азотной кислоты (образец LFO-СВЧ-3-К). Эффективность кислотной очистки образца подтверждается рентгенограммой (рисунок 28г).

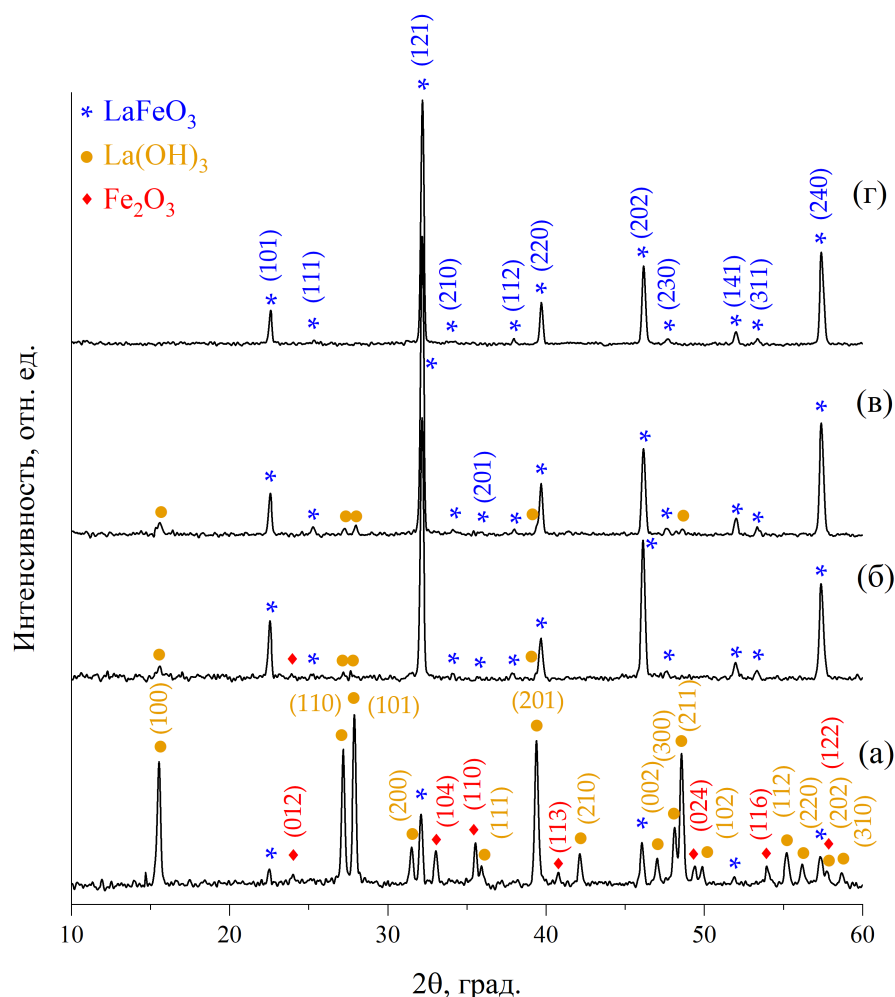


Рисунок 28 – Рентгенограммы полученных образцов  $\text{LaFeO}_3$ : LFO-СВЧ-1(а), LFO-СВЧ-3(б), LFO-СВЧ-9(в), LFO-СВЧ-3-К(г)

Опираясь на литературные данные, можно полагать, что данная гидротермальная реакция не протекает при температурах ниже  $280^\circ\text{C}$  без использования мочевины [214]. Однако ее использование позволяет получить перовскит уже при  $200^\circ\text{C}$ , однако с низким выходом [170]. Вероятно, данная реакция имеет место благодаря присутствию в смеси  $\text{CO}_2$ , образующегося в результате разложения мочевины, что косвенно подтверждает работа других авторов [216], в которой для проведения данной реакции использовали карбонат натрия. Тем не менее, на данный момент механизм образования  $\text{LaFeO}_3$  в гидротермальных условиях с использованием мочевины еще не изучен. Опираясь на результаты РФА, можно предположить, что образование перовскитной фазы протекает через метастабильные соединения, проявляющие низкую стабильность только при высоких температурах.



На рисунке 29 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с соответствующими спектрами энерго-дисперсионного анализа отмеченных точек образца LFO-СВЧ-3, полученного в результате трехчасового синтеза без кислотной очистки (рисунок 29а) и образца LFO-СВЧ-3-К, дополнительно промытого разбавленной азотной кислотой (рисунок 29б). Хорошо видно, что оба образца, в основном, состоят из кубоподобных микрокристаллов  $\text{LaFeO}_3$  размером 5–15 мкм, что подтверждает образование орторомбической кристаллической системы.

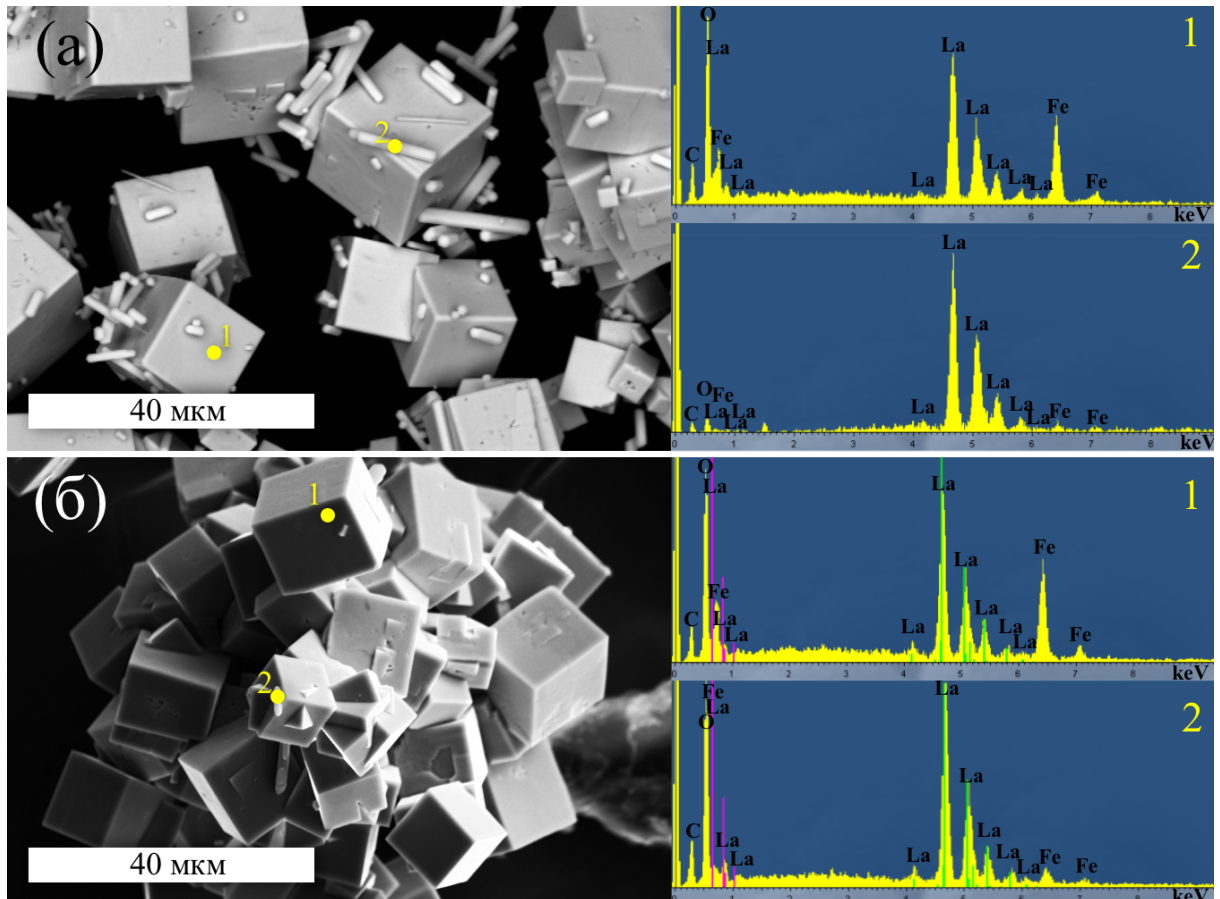


Рисунок 29 – Микрофотографии СЭМ образцов LFO-СВЧ-3 (а) и LFO-СВЧ-3-К (б) с результатами ЭДС указанных точек

Эффективность кислотной пост-обработки подтверждается заметным уменьшением количества цилиндрических кристаллов, представляющих собой гидроксид лантана, в образце LFO-СВЧ-3-К (Рисунок 29б). Соответствие кристаллов определенной фазе может быть подтверждено энерго-дисперсионным анализом, осуществленным для двух точек на обоих образцах: (1) на поверхности кубообразного кристалла, который имеет атомное отношение  $\text{La}/\text{Fe} = 1,03$  (образец LFO-СВЧ-3) и  $1,02$  (образец LFO-СВЧ-3-К); (2) на поверхности цилиндрического кристалла с атомным отношением  $\text{La}/\text{Fe} = 8,74$  (образец LFO-СВЧ-3) и  $7,17$  (образец LFO-СВЧ-3-К). Атомные отношения для обоих образцов в точке (1), очевидно,

соответствуют  $\text{LaFeO}_3$ , в то время как увеличенное значение  $\text{La/Fe}$  в точках (2) соответствует  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; присутствие атомов Fe в точках (2) объясняется экранированием частиц перовскита, на которых находятся кристаллы гидроксида лантана.

Сравнивая результаты микроскопии образцов, полученных за разное время синтеза (Рисунок 30), можно сделать вывод о том, что продолжительность гидротермального синтеза оказывает влияние на размер кристаллов. Так, если после 1 часа гидротермальной реакции образуются редкие крупные кристаллы  $\text{LaFeO}_3$  размером больше 15 мкм (Рисунок 30а), то при увеличении времени синтеза наблюдается сосуществование больших и малых кристаллов (до 15 мкм) (Рисунок 30б), и при дальнейшем увеличении времени синтеза до 9 часов (Рисунок 30в) средний размер частиц усредняется и не превышает 10 мкм.

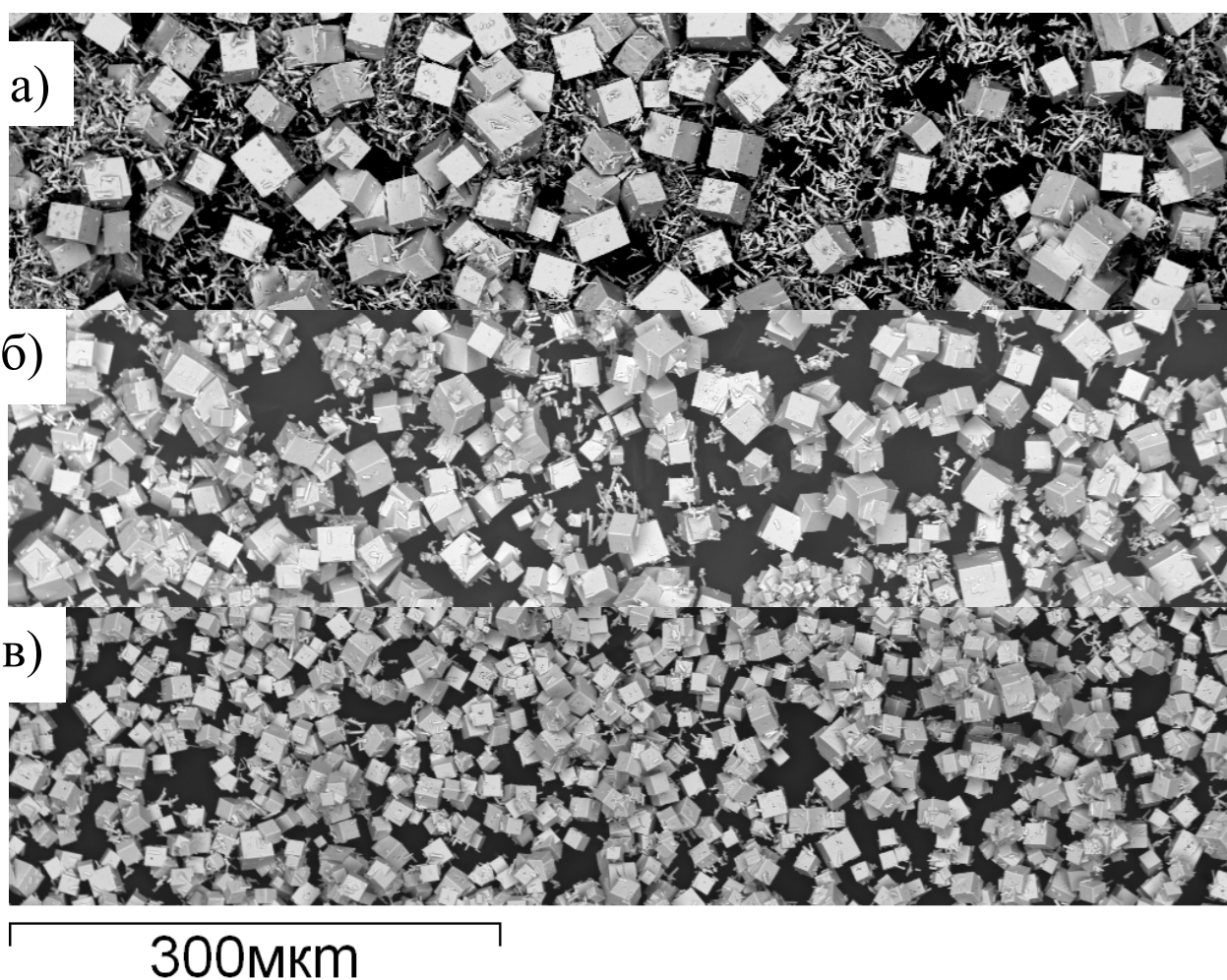


Рисунок 30 – Микрофотографии СЭМ синтезированных образцов  $\text{LaFeO}_3$  за разное время: LFO-СВЧ-1 (а), LFO-СВЧ-3 (б), LFO-СВЧ-9 (в)

Для того, чтобы оценить количество примесей в финальном порошке образца LFO-СВЧ-3-К, был проведен дифференциально-термический анализ (Рисунок 31). Образец демонстрирует малую потерю массы (0,7 %): до 200 °С испаряется адсорбированная вода с

поверхности перовскита с последующей потерей массы, связанной с дегидратацией  $\text{La}(\text{OH})_3$  до  $\text{LaOOH}$ , сопровождающейся едва заметным экзо-эффектом. Начиная с  $430^\circ\text{C}$  наблюдается формирование  $\text{La}_2\text{O}_3$  из  $\text{LaOOH}$  [221]. Несмотря на то, что образец был промыт разбавленной кислотой, следовые количества гидроксида лантана все же остались в образце, что подтверждается микроскопией и энерго-дисперсионным анализом, тем не менее ТГ-ДТА подтверждает высокую термическую стабильность и чистоту.

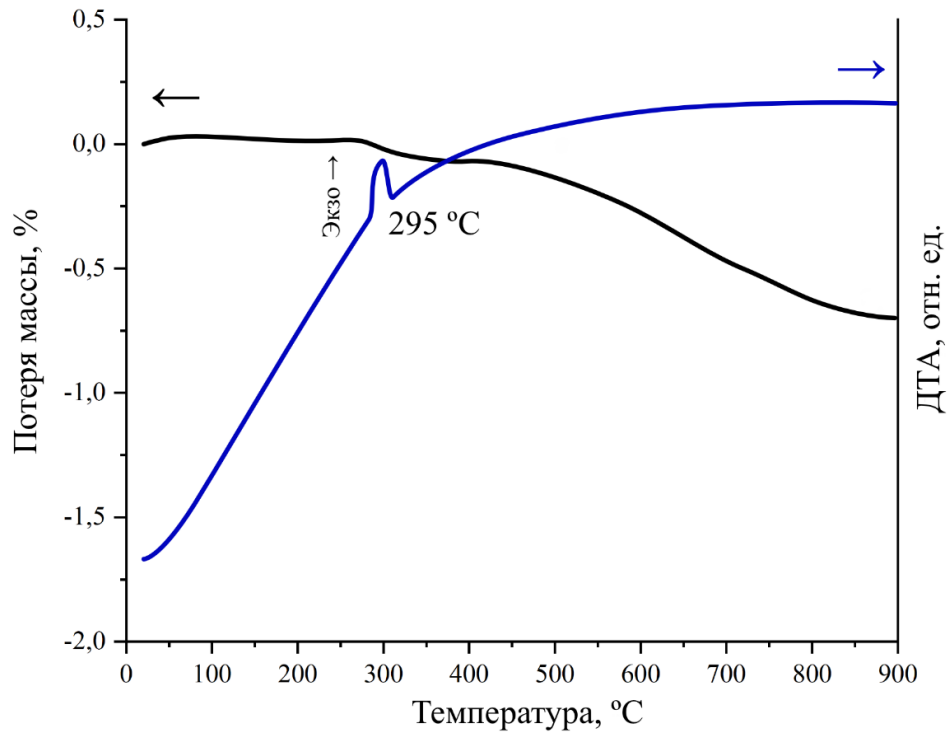


Рисунок 31 – Результаты ТГ–ДТ анализа для образца LFO-СВЧ-3-К

Следующим шагом в разработке микроволнового гидротермального синтеза перовскита  $\text{LaFeO}_3$  был поиск оптимальных концентраций исходных веществ. Концентрации и объемы исходных растворов солей  $\text{La}$  и  $\text{Fe}$  были постоянными и составляли, как и в предыдущих опытах, 0,4 моль/л и 20 мл, соответственно. Были проведены испытания с варьированием концентраций  $\text{KOH}$  и мочевины. Так, путем систематических опытов была получена следующая методика, которая позволяет получить  $\text{LaFeO}_3$  с высоким выходом (больше 90 %) в результате микроволнового гидротермального синтеза в течение 3 часов. Микрофотография СЭМ (Рисунок 32) и рентгенограмма полученного образца LFO-СВЧ (Рисунок 33) наглядно демонстрируют его чистоту. Использование гидроксида калия значительно снизили до 17,2 г, что позволило увеличить выход целевого продукта. Кроме того, вместо разбавленной азотной кислоты для промывки готового порошка использовали ультразвуковую ванну. Такой метод очистки значительно увеличивает чистоту получаемого перовскита. Более того совокупность таких оптимизаций позволяет сделать синтез менее вредным для окружающей среды.

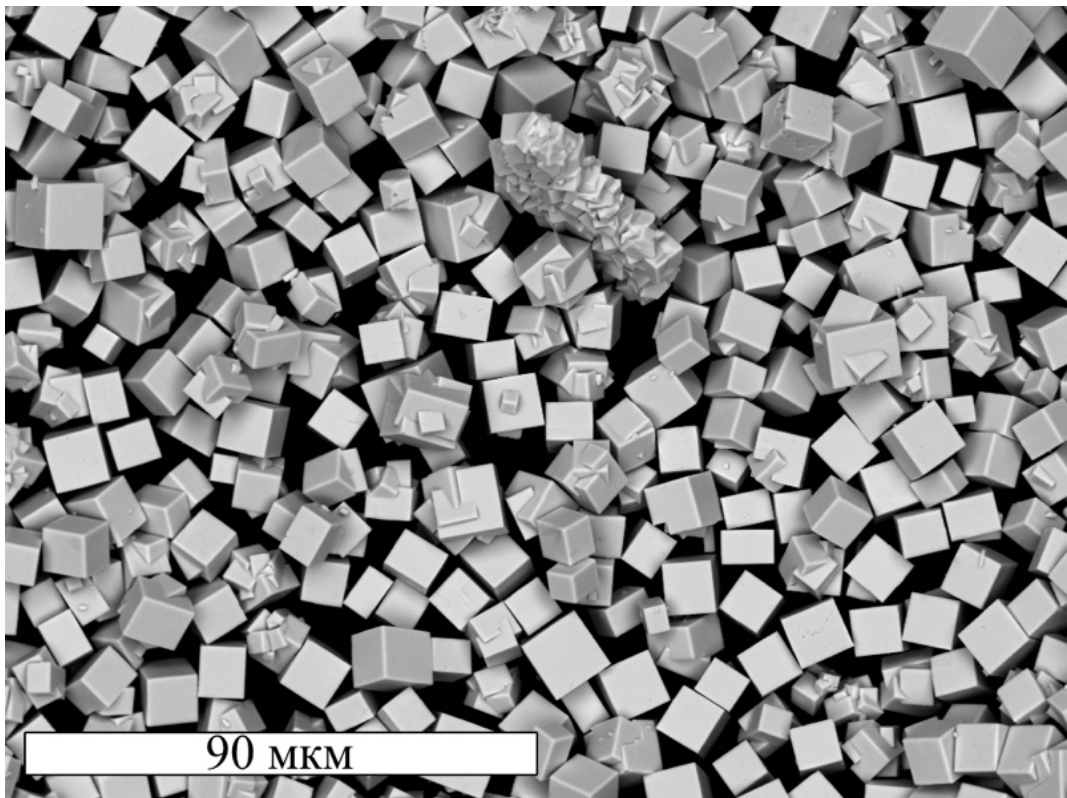


Рисунок 32 – Микрофотография СЭМ образца LFO-СВЧ, полученного в оптимальных условиях в микроволновом режиме

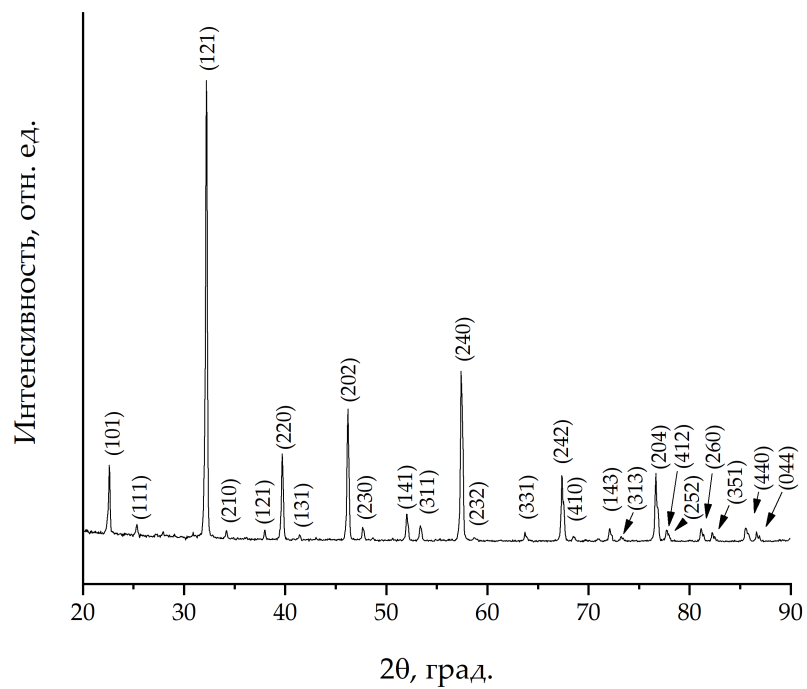


Рисунок 33 – Рентгенограмма образца LFO-СВЧ, полученного в оптимальных условиях в микроволновом режиме

Полученные результаты подтверждают эффективность микроволнового излучения в гидротермальном синтезе перовскитной структуры  $\text{LaFeO}_3$ , 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 предыдущими работами, посвященными одностадийному гидротермальному синтезу ортоферрита лантана с использованием похожих методик [170,216,220]. 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 [222], вклад дипольной поляризации уменьшается с переходом растворителя в газовую фазу при увеличении температуры. В то же время, образовавшиеся частицы перовскита 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.

Для прямого сопоставления физико-химических свойств был синтезирован образец  $\text{LaFeO}_3$  в гидротермальных условиях с использованием традиционного нагрева по уже известной методике [170] (образец LFO-терм). В качестве образца сравнения был выбран образец перовскита, полученный в результате трехчасового синтеза (LFO-СВЧ).

Кристаллическую структуру полученных перовскитных соединений установили при помощи рентгенофазового анализа. На рисунке 34 представлены рентгенограммы полученных образцов, а также видимые рефлексы, соответствующие орторомбической фазе  $\text{LaFeO}_3$ , отмечены соответствующим индексом Мюллера. Отчетливо видно, что оба образца представляют собой структуру перовскита  $\text{LaFeO}_3$  (кристаллографическая карточка PDF No. 37–1493) и не содержат примесей, что подтверждает эффективность оптимизации процесса синтеза. 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 LFO-терм и LFO-СВЧ, соответственно.

Для получения исчерпывающей информации о кристаллической структуре образца, как правило, прибегают к использованию просвечивающей электронной микроскопии. В данном случае из-за частиц микронного размера получить хорошие ПЭМ-снимки довольно проблематично, однако, возможно получить электронограммы наиболее тонких участков кубических кристаллов – граней (Рисунок 35).

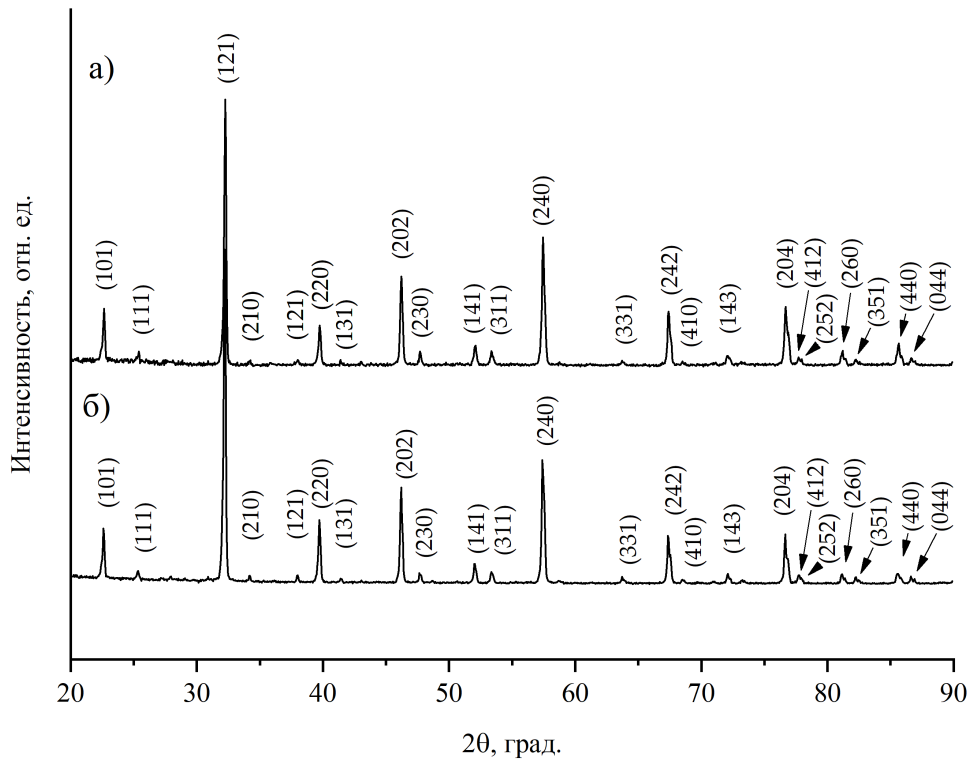


Рисунок 34 – Рентгенограммы образцов LaFeO<sub>3</sub>, полученных в условиях термического (а) и микроволнового (б) нагрева

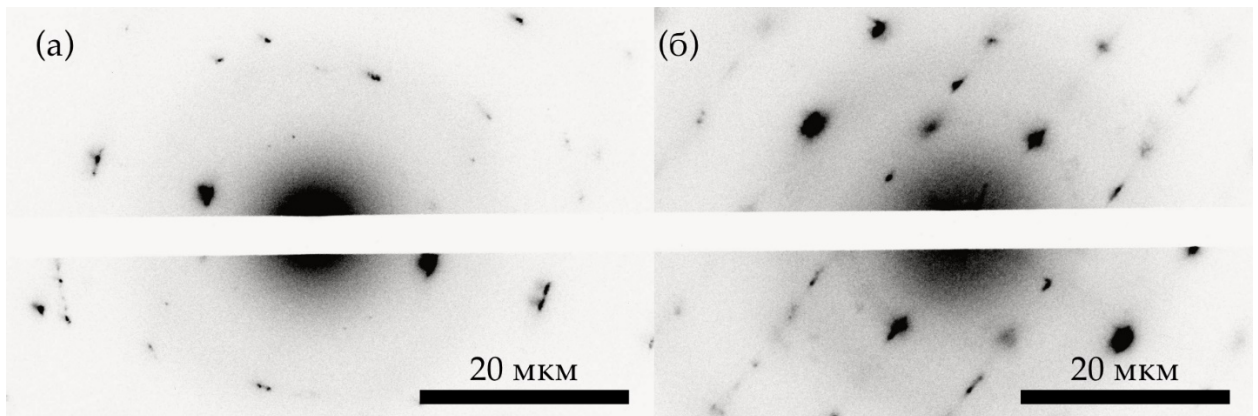


Рисунок 35 – Электронограммы образцов LFO-терм и LFO-СВЧ, полученных в условиях термического и микроволнового нагрева, соответственно

Сонаправленное расположение рефлексов на обеих электронограммах подтверждает высокоорганизованную кристаллическую структуру перовскита LaFeO<sub>3</sub>. На первый взгляд, можно предположить, что каждая частица – это монокристалл, однако, различия в интенсивности и уширении рефлексов говорят о том, что микрометровые частицы состоят из сонаправленных нанокристаллитов.

На рисунке 36 представлены ИК-Фурье спектры в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  для обоих образцов перовскита. Данный метод позволяет с большей точностью оценить наличие следовых количеств примесей в виде оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гидроксида лантана  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Хорошо заметно, что спектры обоих образцов очень похожи: широкая полоса с максимумом около  $3400\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям ОН-групп адсорбированной воды на поверхности частиц перовскитов; в диапазоне от  $800$  до  $1700\text{ см}^{-1}$  не наблюдается выраженных полос поглощения, поэтому можно сказать, что оба образца не содержат органических и азотосодержащих соединений, образованных в результате разложения мочевины в процессе гидротермального синтеза; полоса при  $560\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связей Fe-O [92,223]; слабо заметное плечо при  $510\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связей La-O [224]. В процессе детального изучения диапазона от  $400$  до  $700\text{ см}^{-1}$  не было выявлено полос, соответствующих фазам гематита ( $540$  и  $470\text{ см}^{-1}$ ) [180] и гидроксида лантана ( $660$  и  $645\text{ см}^{-1}$ ) [224,225].

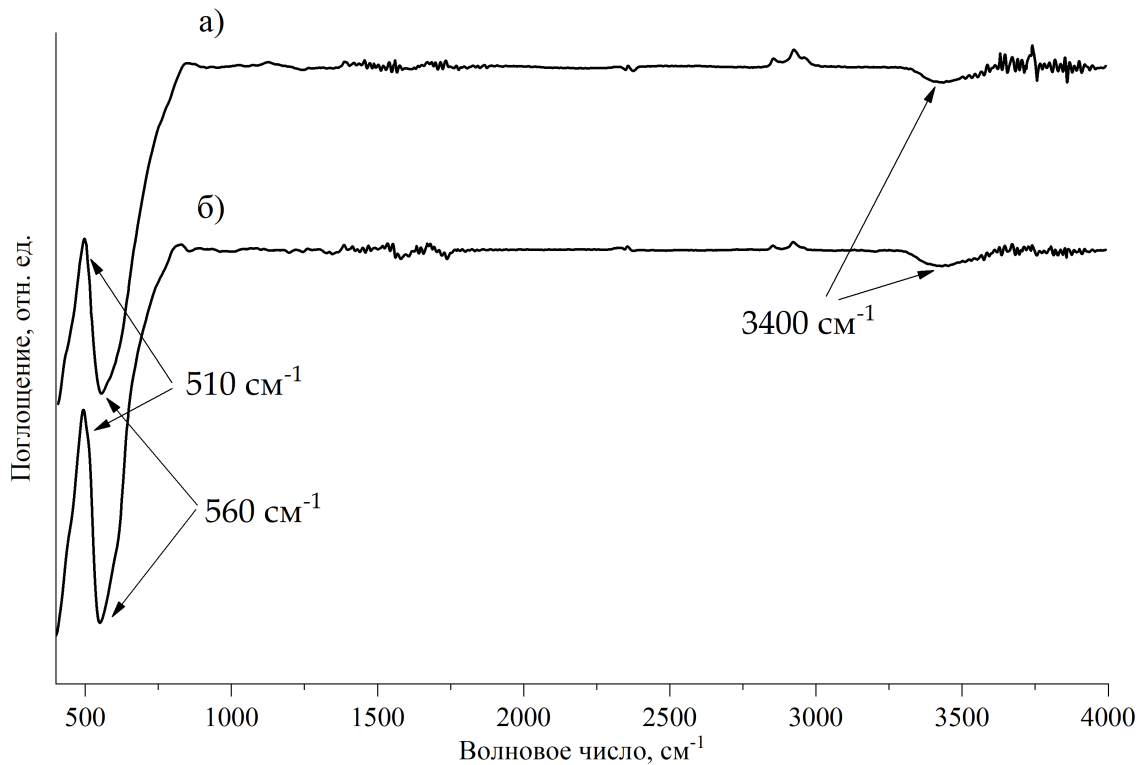


Рисунок 36 – ИК-Фурье спектры образцов LFO-SWC (а) и LFO-терм (б), полученных в условиях микроволнового и термического нагрева, соответственно

Результаты РФА и ИК-Фурье спектроскопии подтверждаются методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 37). Оба образца представляют собой высококристаллический порошок, состоящий из кубообразных частиц. Хорошо заметна разница в их размере: образец

LFO-СВЧ преимущественно состоит из частиц размером 5–10 мкм, в то время как образец LFO-терм содержит более крупные частицы, достигающие 40 мкм. У некоторых частиц, полученных при термическом нагреве, наблюдается усечение граней, которые, как было показано ранее, получают лишь в результате гидротермального синтеза с использованием мочевины [170,220].

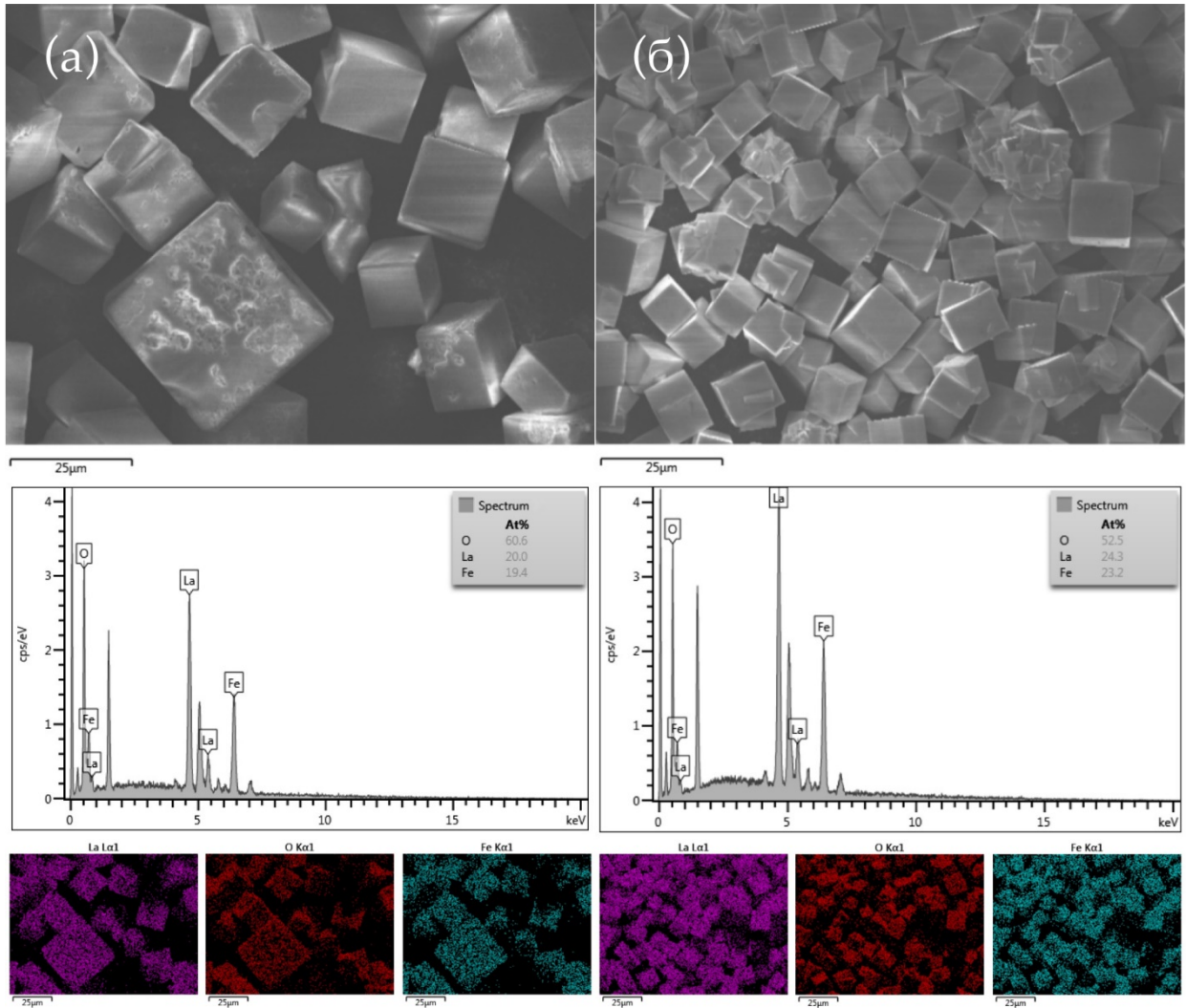


Рисунок 37 – Микрофотографии ПЭМ, спектры ЭДС и картирование элементов La, Fe, O для образцов перовскитов  $\text{LaFeO}_3$ , синтезированных в результате термического (а) и микроволнового (б) гидротермального синтеза

В процессе синтеза в микроволновых условиях усечения граней не наблюдается, даже при изменении концентрации мочевины и изменении параметров синтеза (время и температура процесса). На данный момент понять точную причину отсутствия усечения граней для микроволнового образца выяснить не удалось. Несложно заметить, что образец LFO-СВЧ состоит из агрегатов частиц, которые, возможно, образуются в результате быстрого микроволнового нагрева смеси и увеличения количества центров кристаллизации. Также следует отметить, что на полученных снимках отсутствуют цилиндрические кристаллы,



представляющие собой гидроксид лантана, что находится в согласии с проведенными ранее анализами. На рисунке 37 также приведены результаты энергодисперсионного анализа. Полоса при 1,5 кэВ соответствует сигналу от алюминиевого столика, на который помещается образец, а полоса углерода регистрируется из-за использования проводящей графитовой липкой ленты для фиксации образцов. Атомное отношение La:Fe, находящееся в диапазоне 1,00–1,05, подтверждает образование  $\text{LaFeO}_3$ , а картирование для La, Fe и O демонстрирует равномерное распределение данных элементов по поверхности обоих образцов. Таким образом, сочетание рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии позволяет сделать вывод о чистоте синтезированных перовскитных образцов.

Таким образом, впервые были синтезированы образцы ортоферрита лантана  $\text{LaFeO}_3$  в результате гидротермального синтеза в условиях микроволнового нагрева без использования дополнительной стадии высокотемпературной обработки. Было показано, что использование микроволнового излучения в качестве источника энергии приводит к увеличению скорости кристаллизации перовскитной фазы. В сравнении с классическим гидротермальным подходом продолжительность микроволнового синтеза сокращена в 16 раз и составляет 3 часа. Кроме этого, усовершенствование методологии синтеза привело к значительному сокращению используемого количества гидроксида калия, полному удалению примесных фаз оксида железа и гидроксида лантана без использования кислотной обработки с заменой ее на ультразвуковую обработку. В сравнении с классическим гидротермальным синтезом полученные в результате СВЧ-индуцированного гидротермального синтеза частицы  $\text{LaFeO}_3$  отличаются значительно меньшим размером (до 10 мкм), и большей монодисперсностью.

### **3.2 Каталитические свойства полученных материалов в реакции разложения закиси азота ( $\text{N}_2\text{O}$ )**

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 выглядит задача по поиску и оптимизации каталитических систем разложения закиси азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ). 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 сравнить влияние метода нагрева реакционной смеси в процессе синтеза материалов на их каталитические свойства. В связи с этим

были сопоставлены каталитические свойства каждой пары синтезированных образцов:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК0 и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК0,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ОК0 и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0,  $\text{LaFeO}_3$ -терм и  $\text{LaFeO}_3$ -СВЧ.

### **3.2.1 Каталитическая активность оксидов железа, полученных термическим и микроволновым методами**

В работе было проведено сопоставление каталитических свойств образцов магнетита, синтезированных в условиях термического ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК0) и микроволнового ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК0) нагрева. Поскольку в качестве прекурсоров оксида железа выступали  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ , а хлорид-анион является каталитическим ядом, полученные образцы были несколько раз промыты в подкисленном водном растворе азотной кислоты с  $\text{pH} = 6,5$ . Выбор данного  $\text{pH}$  обусловлен отрицательным зарядом поверхности (точка нулевого заряда для полученных соединений определена в разделе 3.1.2) для проведения десорбции анионов  $\text{Cl}^-$  с поверхности наночастиц магнетита. После этого образцы были промыты этанолом и высушены в вакууме при  $60^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

Как видно из рисунка 38, синтезированные обоими методами образцы демонстрируют схожие каталитические свойства. Так, реакция разложения на обоих образцах начинается при  $400^\circ\text{C}$  и практически до 20 % конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  различия едва заметны, однако, при росте температуры наблюдается расхождение кривых с увеличением активности образца, полученного в микроволновых условиях ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК0). Как результат, 100 %-ная конверсия  $\text{N}_2\text{O}$  достигается при  $700$  и  $740^\circ\text{C}$  при использовании в качестве катализатора образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ГК0 и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ГК0, полученных в результате микроволнового и термического нагрева, соответственно. Поскольку результаты рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии подтверждают идентичный фазовый состав этих образцов, можно сделать вывод, что факт увеличения каталитической активности при росте температуры вызван некоторым увеличением удельной поверхности (с  $86$  до  $93 \text{ м}^2/\text{г}$ ) образца, полученного с использованием микроволнового подхода.

Также была сопоставлена каталитическая активность образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -терм-ОК0 и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0, полученных в результате термического и СВЧ-индуцированного синтеза, соответственно, из растворов бензилового спирта. На рисунке 39 представлены кривые конверсии закиси азота для обоих образцов. Несмотря на то, что образец  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СВЧ-ОК0 демонстрирует заметно большую каталитическую активность, понятно, что оба материала мало пригодны в качестве катализатора данного каталитического процесса. Это, вероятно, связано с образованием продуктов уплотнения, формирующиеся при нагревании бензилового спирта на поверхности наночастиц, что приводит к блокированию активных центров катализатора.

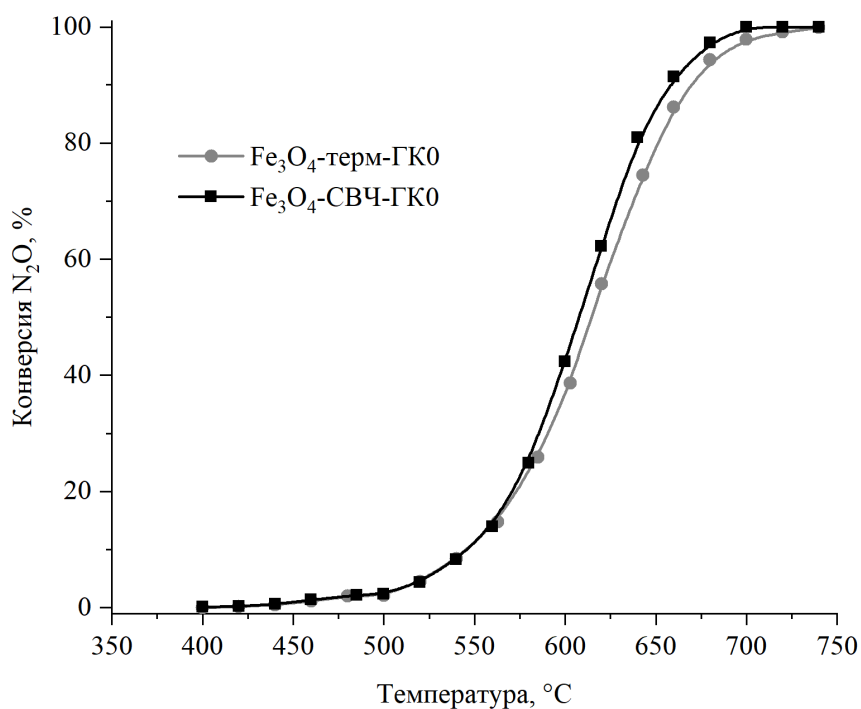


Рисунок 38 – Зависимость конверсии  $N_2O$  от температуры в каталитическом разложении закиси азота на катализаторах  $Fe_3O_4$ , полученных в результате термического и микроволнового синтеза из водных растворов

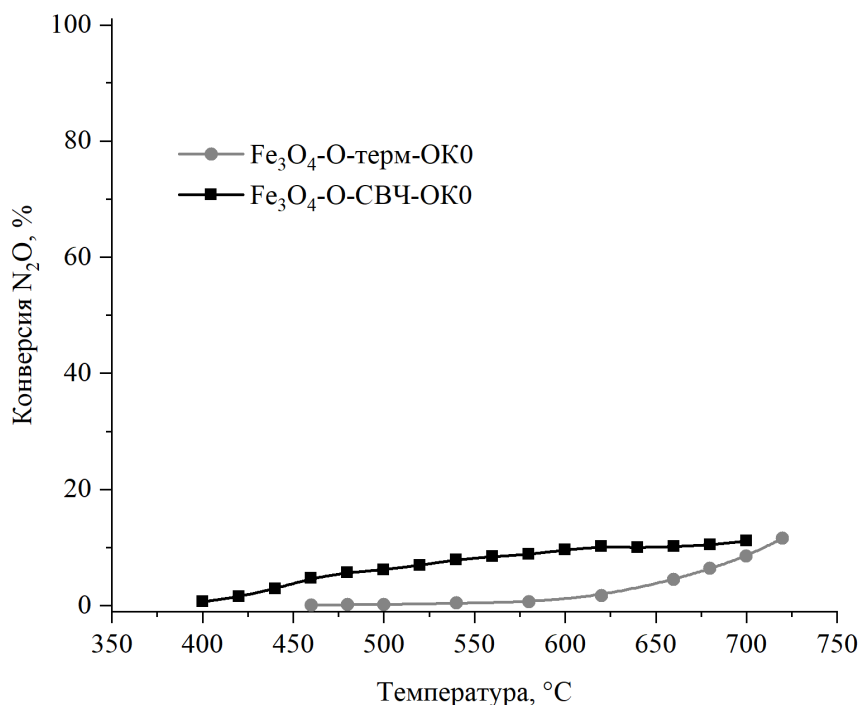


Рисунок 39 – Зависимость конверсии  $N_2O$  от температуры в каталитическом разложении закиси азота, проводимом на катализаторах  $Fe_3O_4$ , полученных в результате термического и микроволнового синтеза из растворов бензилового спирта

Различие в ходе конверсионных кривых обусловлено заметным отличием в площади поверхности образцов, которая составляет 54 и 98 м<sup>2</sup>/г для образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-терм-ОК0 и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК0, соответственно.

При сопоставлении тех же оксидных систем на основе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [159,160,226] с образцами, полученными в данной работе, становится понятно, что метод синтеза заметно влияет на каталитические свойства образцов. Так, образец Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СВЧ-ОК0, полученный в микроволновых условиях, отличается более высокой каталитической активностью в сравнении с образцами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученными соосаждением и последующим прокаливанием [226], что выражается в сдвиге конверсионных кривых в область более низких температур практически на 100 °С при увеличенной производительности. Однако, оказалось, что при наличии дополнительной стадии измельчения готовых образцов наблюдается значительное увеличение их каталитической активности. Так, в результате механической обработки наблюдается значительный сдвиг в область низких температур и 100 %-ная конверсия N<sub>2</sub>O на образцах Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наблюдается уже при 370 °С, что обусловлено образованием кислородных вакансий на поверхности оксидных частиц [159,160].

В таблице 7 также приведены результаты каталитических испытаний с использованием других оксидов типа шпинели. Как видно, катализаторы на основе кобальта разлагают закись азота при более низких температурах. Также частичное замещение атомов Fe<sup>2+</sup> в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на Ni<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> приводит к значительному увеличению его активности в данном процессе. Однако, данное направление не является целью данной диссертации.

Таким образом, впервые показано, что образцы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученные из водных растворов в условиях микроволнового нагрева, демонстрируют увеличение активности и производительности в процессе разложения закиси азота в сравнении с аналогичными каталитическими системами, полученными по схожим методикам в условиях термического нагрева. Частичное замещение атомов железа другими металлами (Ni, Mg, Co, Cu) и использование дополнительных стадий механической обработки может увеличить их активность в данном каталитическом процессе.

Таблица 7 – Сопоставление каталитических свойств оксидных железосодержащих соединений в реакции разложения закиси азота

№	Концентрация N <sub>2</sub> O в газовой смеси, об. % (сопутствующие газы)	Скорость потока, мл/ч	Объемная скорость	Катализатор (метод приготовления)	Производительность, млн <sub>N2O</sub> ч <sup>-1</sup> г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup>	T <sub>10</sub> , °C	T <sub>50</sub> , °C	Ссылка
1	2 (He)	1500	–	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (осаждение, прокаливание)	300	550	630	[226]
2	2 (He)	1500	–	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (осаждение, прокаливание)	300	570	670	[226]
3	2 (He)	1500	–	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (осаждение, прокаливание)	300	630	720	[226]
4	2 (He)	1500	–	α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (осаждение, прокаливание)	300	640	730	[226]
5	5 (He)	1800	–	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (осаждение, прокаливание)	450	240	320	[227]
6	100	6000	15000 ч <sup>-1</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (осаждение, измельчение, прокаливание)	15000	240	290	[159]
7	100	6000	15000 ч <sup>-1</sup>	Co <sub>0,6</sub> Fe <sub>2,4</sub> O <sub>4</sub> (осаждение, измельчение, прокаливание)	15000	110	160	[159]
8	0,1 (N <sub>2</sub> )	–	54000 ч <sup>-1</sup>	Co <sub>0,25</sub> Co <sub>2,75</sub> O <sub>4</sub> (прокаливание)	~ 500	290	345	[162]
9	0,1 (N <sub>2</sub> )	–	54000 ч <sup>-1</sup>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (прокаливание)	~ 500	460	550	[162]
10	0,5 (He)	6000	20000 ч <sup>-1</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (измельчение, прокаливание)	~ 60	240	300	[160]
11	0,5 (He)	6000	20000 ч <sup>-1</sup>	Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>2,25</sub> O <sub>4</sub> (измельчение, прокаливание)	~ 60	102	157	[160]
12	0,5 (He)	6000	20000 ч <sup>-1</sup>	Mg <sub>0,58</sub> Fe <sub>2,42</sub> O <sub>4</sub> (измельчение, прокаливание)	~ 60	112	167	[160]
13	100	1000	10000 ч <sup>-1</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СВЧ-ГК0 (осаждение)	10000	540	610	Данная работа
14	100	1000	10000 ч <sup>-1</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -терм-ГК0 (осаждение)	10000	540	630	Данная работа

### 3.2.2 Каталитическая активность перовскитной структуры $\text{LaFeO}_3$ , полученной термическим и микроволновым методами

Как было отмечено в литературном обзоре, перовскитные оксидные структуры повсеместно используются в качестве гетерогенных катализаторов высокотемпературных реакций. Существуют работы, демонстрирующие каталитическую активность ортоферрита лантана в процессе прямого разложения закиси азота [163,165,166]. В связи с разработкой совершенно нового метода синтеза представляет особый интерес сопоставление каталитических свойств синтезированных образцов и уже известных каталитических систем на основе  $\text{LaFeO}_3$ .

Прежде всего были соотнесены каталитические свойства ортоферрита лантана, синтезированного термическим и микроволновым методами. Каталитическое разложение  $\text{N}_2\text{O}$  проводили на катализаторах  $\text{LaFeO}_3$ -СВЧ и  $\text{LaFeO}_3$ -терм в температурном диапазоне 400–700 °С. На рисунке 40 представлены кривые конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  для обоих образцов. Хорошо заметна разница в активности этих катализаторов. Так, оба образца становятся активными при одной и той же температуре (400 °С), но с ее ростом различия становятся более явными: образец  $\text{LaFeO}_3$ -терм проявляет гораздо меньшую активность в данной реакции. Так,  $\text{LaFeO}_3$ -СВЧ при 700 °С полностью разлагает закись азота, в то время как образец, полученный с применением классической гидротермальной реакции,  $\text{LaFeO}_3$ -терм, демонстрирует лишь 60 %-ную конверсию  $\text{N}_2\text{O}$ . Такое наблюдение можно интерпретировать с точки зрения различий в размере частиц и, соответственно, в удельной поверхности образцов. К сожалению, оценить точное значение площади поверхности для обоих образцов не представляется возможным из-за их небольших количеств и низкой удельной поверхности (менее 10 м<sup>2</sup>/г).

Результаты каталитических испытаний были сопоставлены с литературными данными по использованию перовскитов в данной каталитической реакции (Таблица 8). Существует большое количество работ по использованию перовскитных структур в качестве катализаторов процесса разложения закиси азота, однако, прямое сравнение их каталитических свойств довольно затруднительно. Это связано с тем, что в каждой работе каталитический процесс проводится при особых условиях, с использованием определенных газовых смесей с разными концентрациями компонентов. Кроме того, как было показано в литературном обзоре, различные примеси в виде кислорода, оксидов азота, воды и проч. оказывают непосредственное влияние на протекание каталитического процесса. Поэтому представляется наиболее логичным сравнивать полученные каталитические результаты с результатами, полученными в наиболее похожих условиях в пересчете на

производительность. Таким образом, в качестве сравнения были выбраны публикации, в которых использовалась смесь  $N_2O$ –инертный газ в различных отношениях. Из таблицы видно, что каталитическая активность образца перовскита  $LaFeO_3$ , полученного в микроволновых условиях, находится в одном ряду с уже известными каталитическими системами. Кроме того, при сопоставлении величин производительности синтезированный в данной работе образец  $LaFeO_3$ -СВЧ отличается наибольшим значением – 10000  $млN_2O/ч \cdot Г_{кат}$ . Следовательно, главной задачей стоит усовершенствование методики приготовления перовскита с целью увеличения его удельной поверхности.

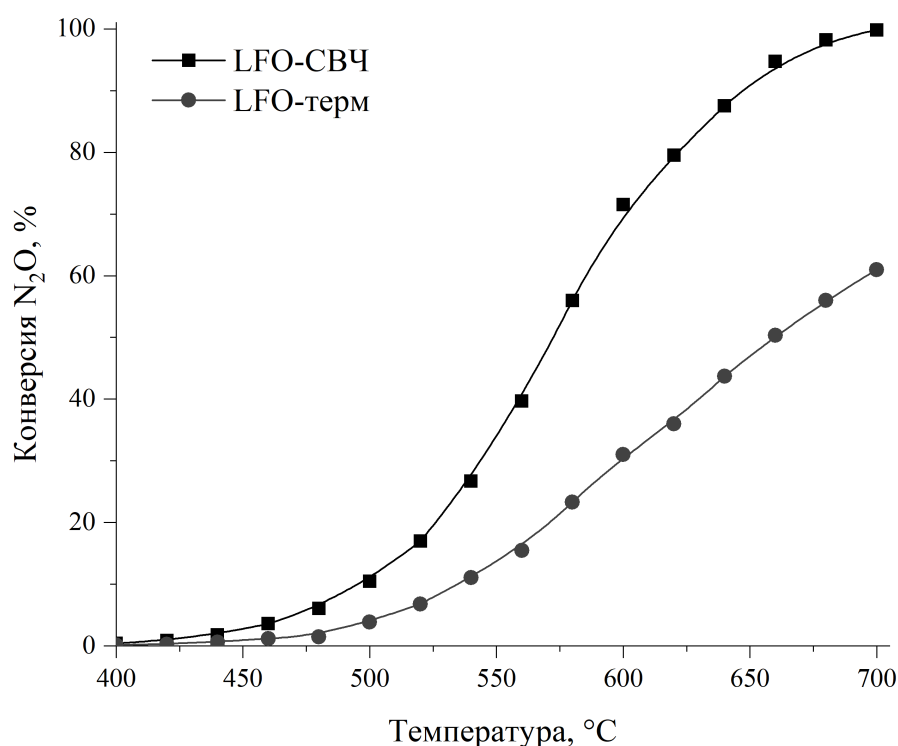


Рисунок 40 – Зависимость конверсии  $N_2O$  от температуры в каталитическом процессе, проводимом на катализаторах  $LaFeO_3$ , полученных в результате термического и микроволнового синтеза

Таблица 8 – Сопоставление каталитических свойств перовскитных соединений в реакции разложения закиси азота

№	Концентрация N <sub>2</sub> O в газовой смеси, об. % (сопутствующие газы)	Скорость потока, мл/ч	Объемная скорость	Катализатор (метод приготовления)	Производительность, млн <sub>N2O</sub> ч <sup>-1</sup> г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup>	T <sub>10</sub> , °C	T <sub>50</sub> , °C	Ссылка
1	30 (Ar)	3000	6000 ч <sup>-1</sup>	LaFe <sub>3</sub> Al <sub>9</sub> O <sub>19</sub> (осаждение, прокаливание)	1800	550	630	[228]
2	30 (Ar)	3000	15000 ч <sup>-1</sup>	Ba <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>28</sub> O <sub>46</sub> (осаждение, прокаливание)	4500	450	580	[229]
3	0,15 (He)	1000	30000 ч <sup>-1</sup>	La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub> (золь-гель, прокаливание)	460	660	750	[230]
4	0,5 (He)	6000	120000 мл/ч • Г <sub>кат</sub>	LaFeO <sub>3</sub> (синтез в процессе горения)	600	530	750	[163]
5	0,1 (He)	37680	8000 ч <sup>-1</sup>	La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (золь-гель, прокаливание)	628	350	350	[231]
6	30 (Ar)	3000	30000 мл/ч • Г <sub>кат</sub>	BaZr <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> (золь-гель, прокаливание)	9000	420	530	[164]
7	30 (Ar)	6600	30000 ч <sup>-1</sup>	BaFe <sub>0,2</sub> Sn <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> (золь-гель, прокаливание)	9900	510	570	[232]
8	100	1000	10000 ч <sup>-1</sup>	LaFeO <sub>3</sub> (гидротермальный, СВЧ)	10000	520	590	Данная работа
9	100	1000	10000 ч <sup>-1</sup>	LaFeO <sub>3</sub> (гидротермальный)	10000	580	660	Данная работа



Ранее [233] был предложен эффективный способ увеличения поверхности перовскита  $\text{LaMnO}_3$  путем частичного вымывания лантана из его кристаллической структуры с помощью азотной кислоты. Авторами данной работы было продемонстрировано значительное увеличение каталитической активности синтезированных материалов в реакции окисления толуола (рисунок 41). Кроме того, авторы говорят о возможности повторного использования раствора, содержащего  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , что значительно сокращает расход ценных компонентов. В связи с этим, был проведен эксперимент по частичному вымыванию лантана из синтезированной в микроволновых условиях перовскитной системы  $\text{LaFeO}_3$ , который впоследствии был опробован в качестве катализатора процесса разложения закиси азота. Выщелачивание проводили в течение 12 часов в растворе разбавленной азотной кислоты, после чего промывали дистиллированной водой и сушили в течение 6 часов при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

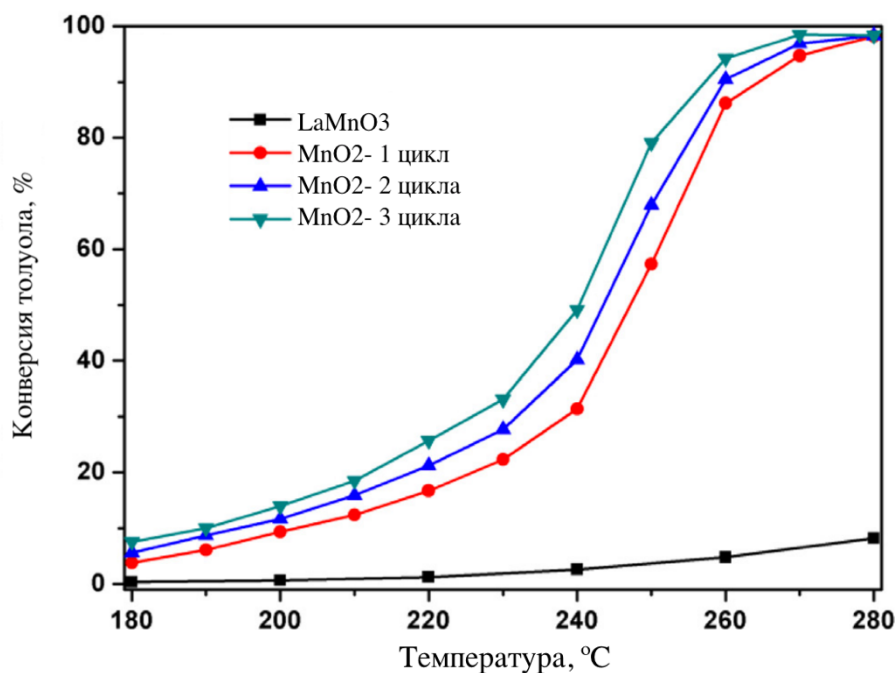


Рисунок 41 – Кинетические кривые окисления толуола на исходном образце  $\text{LaMnO}_3$  и парциально выщелоченных образцах  $\text{LaMnO}_3$  за несколько циклов кислотной обработки [233]

На рисунке 42 представлена рентгенограмма образца LFO-СВЧ-К, полученного после выщелачивания лантана из структуры  $\text{LaFeO}_3$ . На рентгеновском снимке хорошо различимы фазы перовскитной структуры  $\text{LaFeO}_3$  (кристаллографическая карточка PDF No. 37-1493) и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (кристаллографическая карточка PDF No. 89-0599), что подтверждает успешное частичное извлечение лантана из структуры перовскита.

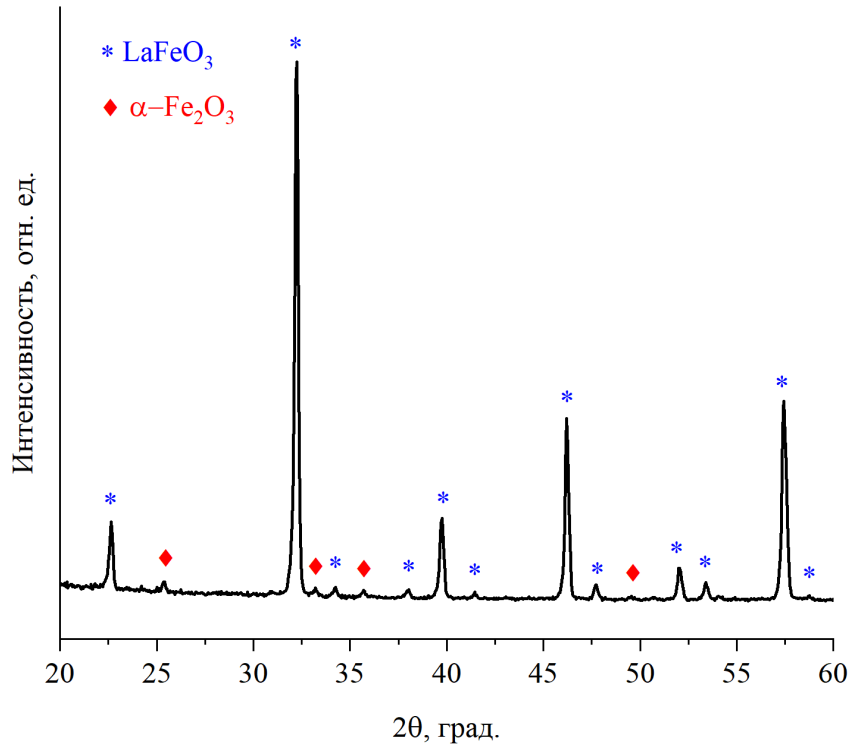


Рисунок 42 – Рентгенограмма образца LFO-СВЧ-К, полученного после частичного выщелачивания лантана из структуры  $\text{LaFeO}_3$

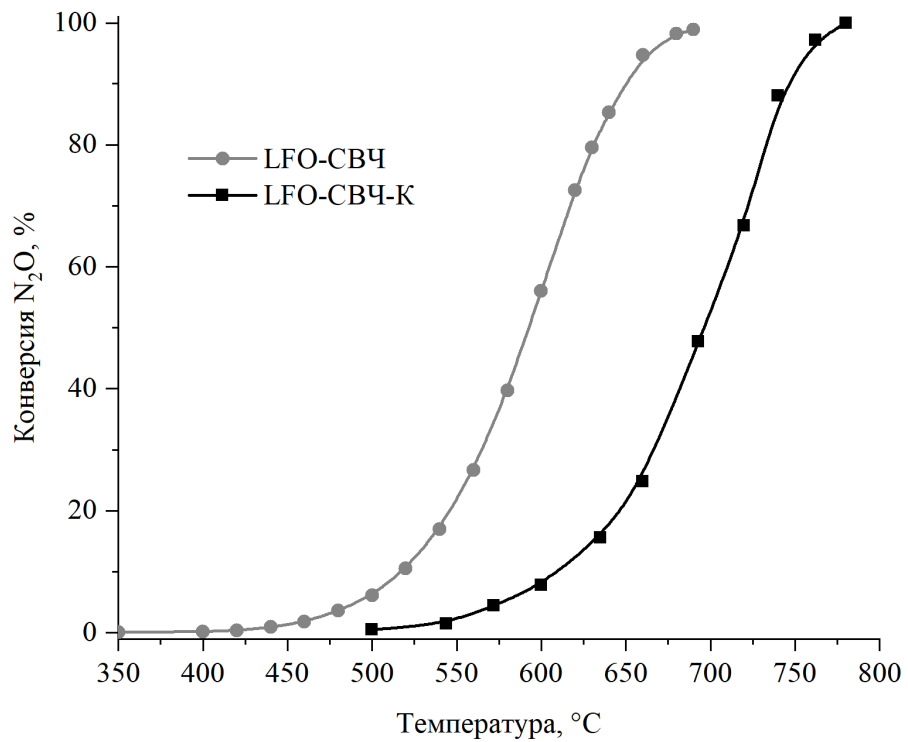


Рисунок 43 – Зависимость конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  от температуры в каталитическом процессе, проводимом на катализаторах  $\text{LaFeO}_3$ , полученных в результате микроволнового синтеза ( $\text{LaFeO}_3\text{-СВЧ}$ ) и с дополнительным выщелачиванием фазы  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{LaFeO}_3\text{-СВЧ-К}$ )

На рисунке 43 представлены кривые конверсии  $N_2O$  образцов LFO-СВЧ, полученного в микроволновых условиях при оптимальных параметрах синтеза, и LFO-СВЧ-К, полученного в результате последующей кислотной обработки. Из рисунка хорошо видно, что кривая конверсии  $N_2O$  в случае образца LFO-СВЧ-К сдвигается вправо, в сторону высоких температур. Данный факт показал, что предполагаемое увеличение активности катализатора в данной реакции не наблюдалось.

Тем не менее, в данной работе впервые были сопоставлены каталитические свойства перовскитов  $LaFeO_3$ , полученных в результате гидротермального синтеза в условиях микроволнового и термического нагрева. Образец, синтезированный при микроволновом нагреве, отличается смещением конверсионного профиля  $N_2O$  в область низких температур. Так, в случае использования образца LFO-СВЧ 100 %-ная конверсия закиси азота наблюдается при 700 °С, в то время как образец LFO-терм разлагает закись азота лишь на 60 %. Кроме того, при сопоставлении этих результатов с литературными данными, оказалось, что образец LFO-СВЧ обладает достаточно высокой активностью в сравнении с другими перовскитными структурами на основе железа. Данное наблюдение позволяет рассматривать СВЧ-индуцированный гидротермальный синтез перовскитных структур в качестве высокоэффективной альтернативы классическим синтетическим подходам к синтезу каталитически активных оксидных систем.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено сопоставление физико-химических свойств образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 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  $\text{LaFeO}_3$  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  $\text{LaFeO}_3$ . 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $740\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка;
- ГЦК – гранецентрированная кубическая плотнейшая упаковка;
- ДРС – динамическое рассеяние света;
- ИК-Фурье – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье;
- МРТ – магнитная резонансная томография;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- СВЧ-излучение – микроволновое излучение;
- СВЧ-индуцирование – воздействие СВЧ излучения на реакционную смесь;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ТГ-ДТА – термогравиметрический анализ
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- СБЭТ – удельная поверхность по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gubin S.P., Koksharov Y.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Y. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties // *Russian Chemical Reviews*. – 2005. – V. 74. – № 6. – P. 489–520.
2. Konsolakis M. Recent Advances on Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5. – № 11. – P. 6397–6421.
3. Liu Z., He F., Ma L., Peng S. Recent Advances in Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O on Noble Metal and Metal Oxide Catalysts // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2016. – V. 20. – № 3. – P. 121–132.
4. Tang S.C.N., Lo I.M.C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications // *Water Research*. – 2013. – V. 47. – № 8. – P. 2613–2632.
5. Giannakis S. A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – V. 248. – P. 309–319.
6. Pang Y.L., Lim S., Ong H.C., Chong W.T. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 1. – P. 9–34.
7. Labhassetwar N., Saravanan G., Kumar Megarajan S., Manwar N., Khobragade R., Doggali P., Grasset F. Perovskite-type catalytic materials for environmental applications // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – V. 16. – № 3. – P. 036002.
8. Huang X., Zhao G., Wang G., Irvine J.T.S. Synthesis and applications of nanoporous perovskite metal oxides // *Chemical Science*. – 2018. – V. 9. – № 15. – P. 3623–3637.
9. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114. – № 20. – P. 10292–10368.
10. Peña M.A., Fierro J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chemical Reviews*. – 2001. – V. 101. – № 7. – P. 1981–2018.
11. Sharma R.K., Dutta S., Sharma S., Zboril R., Varma R.S., Gawande M.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (iron oxide)-supported nanocatalysts: synthesis, characterization and applications in coupling reactions // *Green Chemistry*. – 2016. – V. 18. – № 11. – P. 3184–3209.

12. Schütz M.B., Xiao L., Lehnen T., Fischer T., Mathur S. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides // *International Materials Reviews*. – 2018. – V. 63. – № 6. – P. 341–374.
13. Parkinson G.S. Iron oxide surfaces // *Surface Science Reports*. – 2016. – V. 71. – № 1. – P. 272–365.
14. Cornell R.M., Schertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Occurrences and Uses*. – 2nd Edition. – John Wiley & Sons, 2003. – 664 p.
15. Bragg W.H. XXX. The structure of the spinel group of crystals // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1915. – V. 30. – № 176. – P. 305–315.
16. Hägg G. The Spinels and the Cubic Sodium-Tungsten Bronzes as New Examples of Structures with Vacant Lattice Points // *Nature*. – 1935. – V. 135. – № 3421. – P. 874–874.
17. Kefeni K.K., Msagati T.A.M., Mamba B.B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device // *Materials Science and Engineering: B*. – 2017. – V. 215. – P. 37–55.
18. Kubickova S., Vejpravova J., Holec P., Niznansky D. Correlation of crystal structure and magnetic properties of  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – V. 334. – P. 102–106.
19. Tanaka S., Kaneti Y.V., Septiani N.L.W., Dou S.X., Bando Y., Hossain M.S.A., Kim J., Yamauchi Y. A Review on Iron Oxide-Based Nanoarchitectures for Biomedical, Energy Storage, and Environmental Applications // *Small Methods*. – 2019. – V. 3. – № 5. – P. 1800512.
20. Li Z., Zhang W., Yuan C., Su Y. Controlled synthesis of perovskite lanthanum ferrite nanotubes with excellent electrochemical properties // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – № 21. – P. 12931–12937.
21. Xu J.-J., Wang Z.-L., Xu D., Meng F.-Z., Zhang X.-B. 3D ordered macroporous  $\text{LaFeO}_3$  as efficient electrocatalyst for  $\text{Li-O}_2$  batteries with enhanced rate capability and cyclic performance // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – № 7. – P. 2213.
22. Prasankumar T., Wiston B.R., Gautam C.R., Ilangovan R., Jose S.P. Synthesis and enhanced electrochemical performance of PANI/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite as supercapacitor electrode // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 757. – P. 466–475.
23. Ling W., Wang M., Xiong C., Xie D., Chen Q., Chu X., Qiu X., Li Y., Xiao X. Synthesis, surface modification, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // *Journal of Materials Research*. – 2019. – V. 34. – № 11. – P. 1828–1844.



24. Hasanzadeh M., Shadjou N., de la Guardia M. Iron and iron-oxide magnetic nanoparticles as signal-amplification elements in electrochemical biosensing // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2015. – V. 72. – P. 1–9.

25. Ismail R.A., Sulaiman G.M., Abdulrahman S.A., Marzoog T.R. Antibacterial activity of magnetic iron oxide nanoparticles synthesized by laser ablation in liquid // *Materials Science and Engineering: C*. – 2015. – V. 53. – P. 286–297.

26. Lu W., Ling M., Jia M., Huang P., Li C., Yan B. Facile synthesis and characterization of polyethylenimine-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superparamagnetic nanoparticles for cancer cell separation // *Molecular Medicine Reports*. – 2014. – V. 9. – № 3. – P. 1080–1084.

27. Xu H., Aguilar Z.P., Yang L., Kuang M., Duan H., Xiong Y., Wei H., Wang A. Antibody conjugated magnetic iron oxide nanoparticles for cancer cell separation in fresh whole blood // *Biomaterials*. – 2011. – V. 32. – № 36. – P. 9758–9765.

28. Zengin A., Yildirim E., Tamer U., Caykara T. Molecularly imprinted superparamagnetic iron oxide nanoparticles for rapid enrichment and separation of cholesterol // *The Analyst*. – 2013. – V. 138. – № 23. – P. 7238.

29. Riahi R., Tamayol A., Shaegh S.A.M., Ghaemmaghami A.M., Dokmeci M.R., Khademhosseini A. Microfluidics for advanced drug delivery systems // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2015. – V. 7. – P. 101–112.

30. Thomas L.A., Dekker L., Kallumadil M., Southern P., Wilson M., Nair S.P., Pankhurst Q.A., Parkin I.P. Carboxylic acid-stabilised iron oxide nanoparticles for use in magnetic hyperthermia // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – V. 19. – № 36. – P. 6529.

31. Iv M., Telischak N., Feng D., Holdsworth S.J., Yeom K.W., Daldrup-Link H.E. Clinical applications of iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging of brain tumors // *Nanomedicine*. – 2015. – V. 10. – № 6. – P. 993–1018.

32. Hu J., Lo I.M.C., Chen G. Removal of Cr(VI) by magnetite // *Water Science and Technology*. – 2004. – V. 50. – № 12. – P. 139–146.

33. Hu J., Chen G., Lo I.M.C. Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms // *Journal of Environmental Engineering*. – 2006. – V. 132. – № 7. – P. 709–715.

34. Yantasee W., Warner C.L., Sangvanich T., Addleman R.S., Carter T.G., Wiacek R.J., Fryxell G.E., Timchalk C., Warner M.G. Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles // *Environmental Science & Technology*. – 2007. – V. 41. – № 14. – P. 5114–5119.

35. de Vicente I., Merino-Martos A., Cruz-Pizarro L., de Vicente J. On the use of magnetic nano and microparticles for lake restoration // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 181. – № 1–3. – P. 375–381.
36. Hoffmann C., Franzreb M. A Novel Repulsive-Mode High Gradient Magnetic Separator—I. Design and Experimental Results // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2004. – V. 40. – № 2. – P. 456–461.
37. Hoffmann C., Franzreb M. A Novel Repulsive-Mode High-Gradient Magnetic Separator—II. Separation Model // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2004. – V. 40. – № 2. – P. 462–468.
38. Singh S., Barick K.C., Bahadur D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 192. – № 3. – P. 1539–1547.
39. Feng L., Cao M., Ma X., Zhu Y., Hu C. Superparamagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V. 217–218. – P. 439–446.
40. Lee D., Lee J., Lee H., Jin S., Hyeon T., Kim B.M. Filtration-Free Recyclable Catalytic Asymmetric Dihydroxylation Using a Ligand Immobilized on Magnetic Mesoporous Silica // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2006. – V. 348. – № 1–2. – P. 41–46.
41. Jin M.-J., Lee D.-H. A Practical Heterogeneous Catalyst for the Suzuki, Sonogashira, and Stille Coupling Reactions of Unreactive Aryl Chlorides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – V. 49. – № 6. – P. 1119–1122.
42. Kalantari F., Ramazani A., Heravi M.R.P. Recent Advances in the Applications of Hybrid Magnetic Nanomaterials as Magnetically Retrievable Nanocatalysts // *Current Organic Chemistry*. – 2019. – V. 23. – № 2. – P. 136–163.
43. Enders D., Niemeier O., Henseler A. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – № 12. – P. 5606–5655.
44. Tursunov O., Kustov L., Kustov A. A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol Over Copper and Iron Based Catalysts // *Oil & Gas Sciences and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*. – 2017. – V. 72. – № 5. – P. 30.
45. Khadzhiev S.N., Krylova A.Y. Fischer-tropsch synthesis in a three-phase system over nanocatalysts (review) // *Petroleum Chemistry*. – 2011. – V. 51. – № 2. – P. 74–85.
46. de Smit E., Weckhuysen B.M. The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – V. 37. – № 12. – P. 2758.

47. Torres Galvis H.M., de Jong K.P. Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review // *ACS Catalysis*. – 2013. – V. 3. – № 9. – P. 2130–2149.
48. Zhu M., Wachs I.E. Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water–Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6. – № 2. – P. 722–732.
49. Vedin J.C. Heterogeneous catalytic partial oxidation of lower alkanes ( $C_1$ – $C_6$ ) on mixed metal oxides // *Journal of Energy Chemistry*. – 2016. – V. 25. – № 6. – P. 936–946.
50. Theofanidis S., Galvita V., Konstantopoulos C., Poelman H., Marin G. Fe-Based Nanomaterials in Catalysis // *Materials*. – 2018. – V. 11. – № 5. – P. 831.
51. Belleville P., Jolivet J.-P., Tronc E., Livage J. Crystallization of ferric hydroxide into spinel by adsorption on colloidal magnetite // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1992. – V. 150. – № 2. – P. 453–460.
52. Mohammed L., Gomaa H.G., Ragab D., Zhu J. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review // *Particuology*. – 2017. – V. 30. – P. 1–14.
53. Wysocka I., Kowalska E., Trzciński K., Łapiński M., Nowaczyk G., Zielińska-Jurek A. UV-Vis-Induced Degradation of Phenol over Magnetic Photocatalysts Modified with Pt, Pd, Cu and Au Nanoparticles // *Nanomaterials*. – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 28.
54. Banazadeh A., Salimi H., Khaleghi M., Shafiei-Haghighi S. Highly efficient degradation of hazardous dyes in aqueous phase by supported palladium nanocatalyst—A green approach // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – V. 4. – № 2. – P. 2178–2186.
55. Sharifi R., Hassani A.H., Ahmad Panahi H., Borghei M. Performance of silver nanoparticle fixed on magnetic iron nanoparticles ( $Fe_3O_4$  – Ag) in water disinfection // *Micro & Nano Letters*. – 2018. – V. 13. – № 4. – P. 436–441.
56. Xing Y., Bai X.-H., Peng M.-L., Ma X.-R., Buske N., Cui Y.-L. Recyclable  $Fe_3O_4$  /Au Nanocomposites for Oxidation Degradation of Methylene Blue in Near Neutral Solution // *Nano*. – 2019. – V. 14. – № 10. – P. 1950122.
57. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications // *Chemical Reviews*. – 2008. – V. 108. – № 6. – P. 2064–2110.
58. Alp E., Aydogan N. A comparative study: Synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in air and  $N_2$  atmosphere // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – V. 510. – P. 205–212.
59. Karaagac O., Kockar H. A simple way to obtain high saturation magnetization for superparamagnetic iron oxide nanoparticles synthesized in air atmosphere: Optimization by

experimental design // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 409. – P. 116–123.

60. Alibeigi S., Vaezi M.R. Phase Transformation of Iron Oxide Nanoparticles by Varying the Molar Ratio of  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  // *Chemical Engineering & Technology*. – 2008. – V. 31. – № 11. – P. 1591–1596.

61. Saxena N., Singh M. Efficient synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles under air for biomedical applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 429. – P. 166–176.

62. Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S., Montero M.I., Serna C.J., Roig A., Casas L., Martínez B., Sandiumenge F. Surface and Internal Spin Canting in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11. – № 11. – P. 3058–3064.

63. Govan J., Gun'ko Y. Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts // *Nanomaterials*. – 2014. – V. 4. – № 2. – P. 222–241.

64. Ahn T., Kim J.H., Yang H.-M., Lee J.W., Kim J.-D. Formation Pathways of Magnetite Nanoparticles by Coprecipitation Method // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – № 10. – P. 6069–6076.

65. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – V. 72. – № 11. – P. 4847–4854.

66. Noqta O.A., Aziz A.A., Usman I.A., Bououdina M. Recent Advances in Iron Oxide Nanoparticles (IONPs): Synthesis and Surface Modification for Biomedical Applications // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2019. – V. 32. – № 4. – P. 779–795.

67. Singh P., Upadhyay C. Fine tuning of size and morphology of magnetite nanoparticles synthesized by microemulsion // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – P. 030051.

68. Palanisamy S., Wang Y.-M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticulate system: synthesis, targeting, drug delivery and therapy in cancer // *Dalton Transactions*. – 2019. – V. 48. – № 26. – P. 9490–9515.

69. Caruntu D., Caruntu G., O'Connor C.J. Magnetic properties of variable-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – V. 40. – № 19. – P. 5801–5809.

70. Sathish S., Balakumar S. Influence of physicochemical interactions of capping agent on magnetic properties of magnetite nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 173. – P. 364–371.

71. Fei Y., Iqbal M., Kong S.D., Xue Z., McFadden C.P., Guillet J.L., Doerrer L.H., Alp E.E., Bi W., Lu Y., Dandamudi C.B., Ranganath P.J., Javier K.J., Ahmadian M., Ellison C.J.,

Johnston K.P. Aqueous Superparamagnetic Magnetite Dispersions with Ultrahigh Initial Magnetic Susceptibilities // *Langmuir*. – 2018. – V. 34. – № 2. – P. 622–629.

72. Majidi S., Zeinali Sehrig F., Farkhani S.M., Soleymani Goloujeh M., Akbarzadeh A. Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles // *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*. – 2016. – V. 44. – № 2. – P. 722–734.

73. Wan J., Yuan R., Zhang C., Wu N., Yan F., Yu S., Chen K. Stable and Biocompatible Colloidal Dispersions of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Minimum Aggregation for Biomedical Applications // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – № 41. – P. 23799–23806.

74. Patsula V., Kosinová L., Lovrić M., Ferhatovic Hamzić L., Rabyk M., Konefal R., Paruzel A., Šlouf M., Herynek V., Gajović S., Horák D. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis by Thermal Decomposition of Iron(III) Glucuronate and Application in Magnetic Resonance Imaging // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8. – № 11. – P. 7238–7247.

75. Munjal S., Khare N. Transforming single domain magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from hydrophobic to hydrophilic by novel mechanochemical ligand exchange // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – V. 19. – № 1. – P. 18.

76. Muscas G., Concas G., Cannas C., Musinu A., Ardu A., Orrù F., Fiorani D., Laureti S., Rinaldi D., Piccaluga G., Peddis D. Magnetic Properties of Small Magnetite Nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – № 44. – P. 23378–23384.

77. Yang J., Kou Q., Liu Y., Wang D., Lu Z., Chen L., Zhang Y., Wang Y., Zhang Y., Han D., Xing S.G. Effects of amount of benzyl ether and reaction time on the shape and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals // *Powder Technology*. – 2017. – V. 319. – P. 53–59.

78. Guardia P., Labarta A., Batlle X. Tuning the Size, the Shape, and the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – № 2. – P. 390–396.

79. Wang D., Yang P., Zhu Y. Growth of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with tunable sizes and morphologies using organic amine // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – V. 49. – P. 514–520.

80. Hu F., MacRenaris K.W., Waters E.A., Liang T., Schultz-Sikma E.A., Eckermann A.L., Meade T.J. Ultrasmall, Water-Soluble Magnetite Nanoparticles with High Relaxivity for Magnetic Resonance Imaging // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 49. – P. 20855–20860.

81. Ge S., Shi X., Sun K., Li C., Uher C., Baker J.R., Banaszak Holl M.M., Orr B.G. Facile Hydrothermal Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 31. – P. 13593–13599.

82. Stojanović Z., Otoničar M., Lee J., Stevanović M.M., Hwang M.P., Lee K.H., Choi J., Uskoković D. The solvothermal synthesis of magnetic iron oxide nanocrystals and the preparation of hybrid poly(l-lactide)–polyethyleneimine magnetic particles // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2013. – V. 109. – P. 236–243.
83. Hernández-Hernández A.A., Álvarez-Romero G.A., Castañeda-Ovando A., Mendoza-Tolentino Y., Contreras-López E., Galán-Vidal C.A., Páez-Hernández M.E. Optimization of microwave-solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Coating, modification, and characterization // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 205. – P. 113–119.
84. Sun X., Liu Z., Yu H., Zheng Z., Zeng D. Facile synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by modified microwave-assisted hydrothermal method as visible light driven photocatalysts // *Materials Letters*. – 2018. – V. 219. – P. 225–228.
85. Goldman A.R., Fredricks J.L., Estroff L.A. Exploring reaction pathways in the hydrothermal growth of phase-pure bismuth ferrites // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – V. 468. – P. 104–109.
86. Hu L., Percheron A., Chaumont D., Brachais C.-H. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2011. – V. 60. – № 2. – P. 198–205.
87. González-Carreño T., Morales M.P., Gracia M., Serna C.J. Preparation of uniform  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with nanometer size by spray pyrolysis // *Materials Letters*. – 1993. – V. 18. – № 3. – P. 151–155.
88. Tartaj P., Morales M. a del P., Veintemillas-Verdaguer S., González-Carreño T., Serna C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – V. 36. – № 13. – P. R182–R197.
89. Veintemillas-Verdaguer S., Morales M. del P., Bomati-Miguel O., Bautista C., Zhao X., Bonville P., Alejo R.P. de, Ruiz-Cabello J., Santos M., Tendillo-Cortijo F.J., Ferreirós J. Colloidal dispersions of maghemite nanoparticles produced by laser pyrolysis with application as NMR contrast agents // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2004. – V. 37. – № 15. – P. 2054–2059.
90. Florini N., Barrera G., Tiberto P., Allia P., Bondioli F. Nonaqueous Sol-Gel Synthesis of Magnetic Iron Oxides Nanocrystals // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013.
91. Kabir H., Nandyala S.H., Rahman M.M., Kabir M.A., Pikramenou Z., Laver M., Stamboulis A. Polyethylene glycol assisted facile sol-gel synthesis of lanthanum oxide nanoparticles: Structural characterizations and photoluminescence studies // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 1. – P. 424–431.

92. Ismael M., Wark M. Perovskite-type LaFeO<sub>3</sub>: Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation // *Catalysts*. – 2019. – V. 9. – № 4. – P. 342.
93. Javed Y., Akhtar K., Anwar H., Jamil Y. MRI based on iron oxide nanoparticles contrast agents: effect of oxidation state and architecture // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – V. 19. – № 11. – P. 366.
94. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2010. – V. 7. – № 1. – P. 1–37.
95. Hee Kim E., Sook Lee H., Kook Kwak B., Kim B.-K. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V. 289. – P. 328–330.
96. Zhu N., Ji H., Yu P., Niu J., Farooq M., Akram M., Udego I., Li H., Niu X. Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles // *Nanomaterials*. – 2018. – V. 8. – № 10. – P. 810.
97. Abbas M., Parvatheeswara Rao B., Nazrul Islam M., Naga S.M., Takahashi M., Kim C. Highly stable- silica encapsulating magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) synthesized using single surfactantless- polyol process // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 1. – P. 1379–1385.
98. Lim Y.S., Lai C.W., Abd Hamid S.B. Porous 3D carbon decorated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite electrode for highly symmetrical supercapacitor performance // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – № 37. – P. 23030–23040.
99. Wang J., Zhou H., Zhuang J., Liu Q. Magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Fe nanoparticles confined within ordered mesoporous carbons as efficient microwave absorbers // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – № 5. – P. 3802–3812.
100. He C., Wu S., Zhao N., Shi C., Liu E., Li J. Carbon-Encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as a High-Rate Lithium Ion Battery Anode Material // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7. – № 5. – P. 4459–4469.
101. Xu C., Sun S. New forms of superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2013. – V. 65. – № 5. – P. 732–743.
102. Chen H., Qi F., Zhou H., Jia S., Gao Y., Koh K., Yin Y. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles as a means of signal enhancement in surface plasmon resonance spectroscopy for thrombin detection // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – V. 212. – P. 505–511.
103. Li C., Chen T., Ocsoy I., Zhu G., Yasun E., You M., Wu C., Zheng J., Song E., Huang C.Z., Tan W. Gold-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoroses with Five Unique Functions for Cancer Cell

Targeting, Imaging, and Therapy // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. 24. – № 12. – P. 1772–1780.

104. Du J., Jing C. Preparation of Thiol Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag Magnetic SERS Probe for PAHs Detection and Identification // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – № 36. – P. 17829–17835.

105. Satvekar R.K., Tiwari A.P., Rohiwal S.S., Tiwale B.M., Pawar S.H. A DNA-Assembled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag Nanorod in Silica Matrix for Cholesterol Biosensing // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2015. – V. 24. – № 12. – P. 4691–4695.

106. Chen J., Liu Y., Zhu G., Yuan A. Ag@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire: fabrication, characterization and peroxidase-like activity // *Crystal Research and Technology*. – 2014. – V. 49. – № 5. – P. 309–314.

107. Shete P.B., Patil R.M., Thorat N.D., Prasad A., Ningthoujam R.S., Ghosh S.J., Pawar S.H. Magnetic chitosan nanocomposite for hyperthermia therapy application: Preparation, characterization and in vitro experiments // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 288. – P. 149–157.

108. Mohammadi A., Daemi H., Barikani M. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2014. – V. 69. – P. 447–455.

109. Anbarasu M., Anandan M., Chinnasamy E., Gopinath V., Balamurugan K. Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by chemical coprecipitation method for biomedical applications // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2015. – V. 135. – P. 536–539.

110. Ma Y., Zhang X., Zeng T., Cao D., Zhou Z., Li W., Niu H., Cai Y. Polydopamine-Coated Magnetic Nanoparticles for Enrichment and Direct Detection of Small Molecule Pollutants Coupled with MALDI-TOF-MS // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – V. 5. – № 3. – P. 1024–1030.

111. Wu W., Wu Z., Yu T., Jiang C., Kim W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – V. 16. – № 2. – P. 023501.

112. Bisht G., Rayamajhi S., KC B., Paudel S.N., Karna D., Shrestha B.G. Synthesis, Characterization, and Study of In Vitro Cytotoxicity of ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Composite Nanoparticles in Human Breast Cancer Cell Line (MDA-MB-231) and Mouse Fibroblast (NIH 3T3) // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – V. 11. – № 1. – P. 537.

113. Zeng Q., Jiang D., Yang S. Enhancement of magnetic properties in hard/soft CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 52. – P. 46143–46148.



114. Yi F. Magnetic properties of hard (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)–soft (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) composite ceramics // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 6. – P. 7837–7840.

115. Kitchen H.J., Vallance S.R., Kennedy J.L., Tapia-Ruiz N., Carassiti L., Harrison A., Whittaker A.G., Drysdale T.D., Kingman S.W., Gregory D.H. Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114. – № 2. – P. 1170–1206.

116. Kustov L.M., Sinev I.M. Microwave activation of catalysts and catalytic processes // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – V. 84. – № 10. – P. 1676–1694.

117. Hayes B.L. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. – Cem Publishing, U.S.A., 2002.

118. Gabriel C., Gabriel S., H. Grant E., H. Grant E., S. J. Halstead B., Michael P. Mingos D. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating // *Chemical Society Reviews*. – 1998. – V. 27. – № 3. – P. 213.

119. Robinson J., Kingman S., Irvine D., Licence P., Smith A., Dimitrakis G., Obermayer D., Kappe C.O. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities—theory and experiment // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – № 18. – P. 4750.

120. Sutton W.N. Microwave processing of ceramic materials // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1989. – V. 68. – № 2. – P. 376–386.

121. Liu S.W., Wightman J.P. Decomposition of simple alcohols, ethers and ketones in a microwave discharge // *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. – 1971. – V. 21. – № 6. – P. 168–172.

122. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis // *Tetrahedron Letters*. – 1986. – V. 27. – № 3. – P. 279–282.

123. Giguere R.J., Bray T.L., Duncan S.M., Majetich G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis // *Tetrahedron Letters*. – 1986. – V. 27. – № 41. – P. 4945–4948.

124. Gawande M.B., Shelke S.N., Zboril R., Varma R.S. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – V. 47. – № 4. – P. 1338–1348.

125. Katsuki H., Shiraishi A., Komarneni S., Moon W.J., Toh S., Kaneko K. Rapid Synthesis of Monodispersed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles from Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Solution by Microwave Irradiation // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2004. – V. 112. – № 1307. – P. 384–387.

126. Katsuki H., Choi E.-K., Lee W.-J., Hwang K.-T., Cho W.-S., Huang W., Komarneni S. Ultrafast microwave-hydrothermal synthesis of hexagonal plates of hematite // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 205. – P. 210–216.
127. Kijima N., Yoshinaga M., Awaka J., Akimoto J. Microwave synthesis, characterization, and electrochemical properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 192. – № 1. – P. 293–297.
128. Katsuki H., Komarneni S. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Nanophase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 84. – № 10. – P. 2313–2317.
129. Bhattacharya S., Mallik D., Nayar S. Comparative Study of Biomimetic Iron Oxides Synthesized Using Microwave Induced and Conventional Method // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2011. – V. 47. – № 6. – P. 1647–1652.
130. Riaz S., Ashraf R., Akbar A., Naseem S. Microwave Assisted Iron Oxide Nanoparticles—Structural and Magnetic Properties // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2014. – V. 50. – № 8. – P. 1–4.
131. Abbasi A., Ghanbari D., Salavati-Niasari M., Hamadani M. Photo-degradation of methylene blue: photocatalyst and magnetic investigation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanocomposites // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – V. 27. – № 5. – P. 4800–4809.
132. Hong R.Y., Pan T.T., Li H.Z. Microwave synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 303. – № 1. – P. 60–68.
133. Dhage S., Kholam Y., Potdar H., Deshpande S., Bakare P., Sainkar S., Date S. Effect of variation of molar ratio (pH) on the crystallization of iron oxide phases in microwave hydrothermal synthesis // *Materials Letters*. – 2002. – V. 57. – № 2. – P. 457–462.
134. Li C., Wei Y., Liivat A., Zhu Y., Zhu J. Microwave-solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles // *Materials Letters*. – 2013. – V. 107. – P. 23–26.
135. Kholam Y., Dhage S., Potdar H., Deshpande S., Bakare P., Kulkarni S., Date S. Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) powders // *Materials Letters*. – 2002. – V. 56. – № 4. – P. 571–577.
136. Qian Y., Xie Y., He C., Li J., Chen Z. Hydrothermal preparation and characterization of ultrafine magnetite powders // *Materials Research Bulletin*. – 1994. – V. 29. – № 9. – P. 953–957.

137. Sciancalepore C., Rosa R., Barrera G., Tiberto P., Allia P., Bondioli F. Microwave-assisted nonaqueous sol–gel synthesis of highly crystalline magnetite nanocrystals // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – V. 148. – № 1–2. – P. 117–124.
138. Sciancalepore C., Bondioli F., Manfredini T., Gualtieri A. Quantitative phase analysis and microstructure characterization of magnetite nanocrystals obtained by microwave assisted non-hydrolytic sol–gel synthesis // *Materials Characterization*. – 2015. – V. 100. – P. 88–97.
139. Wang H.-W., Lin H.-C., Yeh Y.-C. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays Via Precipitation in Templates and Microwave Hydrothermal Process // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2009. – V. 7. – P. E33–E38.
140. Tang P., Tong Y., Chen H., Cao F., Pan G. Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite LaFeO<sub>3</sub> as a high active visible-light photocatalyst // *Current Applied Physics*. – 2013. – V. 13. – № 2. – P. 340–343.
141. Radpour M., Masoudpanah S.M., Alamolhoda S. Microwave-assisted solution combustion synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 17. – P. 14756–14762.
142. Manikandan A., Vijaya J.J., Kennedy L.J. Structural, Optical and Magnetic Properties of Porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures Prepared by Rapid Combustion Method // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – V. 13. – № 4. – P. 2986–2992.
143. Javadi S., Masoudpanah S.M., Zakeri A. Conventional versus microwave combustion synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2016. – V. 79. – № 1. – P. 176–183.
144. Farhadi S., Momeni Z., Taherimehr M. Rapid synthesis of perovskite-type LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles by microwave-assisted decomposition of bimetallic La[Fe(CN)<sub>6</sub>]·5H<sub>2</sub>O compound // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 471. – № 1–2. – P. L5–L8.
145. Sadaoka Y., Aono H., Traversa E., Sakamoto M. Thermal evolution of nanosized LaFeO<sub>3</sub> powders from a heteronuclear complex, La[Fe(CN)<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – V. 278. – № 1–2. – P. 135–141.
146. Komova O.V., Simagina V.I., Mukha S.A., Netskina O.V., Odegova G.V., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Pochtar' A.A. A modified glycine–nitrate combustion method for one-step synthesis of LaFeO<sub>3</sub> // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – V. 27. – № 2. – P. 496–503.
147. Majid F., Riaz S., Naseem S. Microwave-assisted sol–gel synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2015. – V. 74. – № 2. – P. 310–319.

148. Qi X., Zhou J., Yue Z., Gui Z., Li L. A simple way to prepare nanosized LaFeO<sub>3</sub> powders at room temperature // *Ceramics International*. – 2003. – V. 29. – № 3. – P. 347–349.
149. Wang Y., Zhu J., Zhang L., Yang X., Lu L., Wang X. Preparation and characterization of perovskite LaFeO<sub>3</sub> nanocrystals // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – № 13–14. – P. 1767–1770.
150. Striker T., Ruud J.A. Effect of Fuel Choice on the Aqueous Combustion Synthesis of Lanthanum Ferrite and Lanthanum Manganite // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – V. 93. – № 9. – P. 2622–2629.
151. Prado-Gonjal J., Arévalo-López Á.M., Morán E. Microwave-assisted synthesis: A fast and efficient route to produce LaMO<sub>3</sub> (M=Al, Cr, Mn, Fe, Co) perovskite materials // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – V. 46. – № 2. – P. 222–230.
152. Galal A., Atta N.F., Ali S.M. Investigation of the catalytic activity of LaBO<sub>3</sub> (B=Ni, Co, Fe or Mn) prepared by the microwave-assisted method for hydrogen evolution in acidic medium // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – № 16. – P. 5722–5730.
153. Stokal M., Kroeze C. Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emissions from human waste in 1970–2050 // *Current Opinion in Environmental Sustainability*. – 2014. – V. 9–10. – P. 108–121.
154. MacFarling Meure C., Etheridge D., Trudinger C., Steele P., Langenfelds R., van Ommen T., Smith A., Elkins J. Law Dome CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O ice core records extended to 2000 years BP // *Geophysical Research Letters*. – 2006. – V. 33. – № 14. – P. L14810.
155. United Nations Environment Programme. Drawing Down N<sub>2</sub>O to Protect Climate and the Ozone Layer. A UNEP Synthesis Report. – 2013.
156. Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S., Chikama K., Inoue M. Alkali-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts for direct decomposition of N<sub>2</sub>O in the presence of oxygen // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 120. – № 2. – P. 145–150.
157. Gaidei T.P., Kokorin A.I., Pillet N., Srukova M.E., Khaustova E.S., Shmurak G.G., Yaroshenko N.T. The catalytic activity of metallic and deposited oxide catalysts in the decomposition of nitrous oxide // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – V. 81. – № 6. – P. 895–900.
158. Satsuma A., Maeshima H., Watanabe K., Suzuki K., Hattori T. Effects of methane and oxygen on decomposition of nitrous oxide over metal oxide catalysts // *Catalysis Today*. – 2000. – V. 63. – № 2–4. – P. 347–353.
159. Amrousse R., Tsutsumi A., Bachar A., Lahcene D. N<sub>2</sub>O catalytic decomposition over nano-sized particles of Co-substituted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> substrates // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – V. 450. – P. 253–260.

160. Amrousse R., Chang P.-J., Choklati A., Friche A., Rai M., Bachar A., Follet-Houttemane C., Hori K. Catalytic decomposition of  $N_2O$  over Ni and Mg-magnetite catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2013. – V. 3. – № 9. – P. 2288.
161. Yan L. Catalytic decomposition of  $N_2O$  over  $MxCo_{1-x}Co_2O_4$  ( $M = Ni, Mg$ ) spinel oxides // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 45. – № 2. – P. 85–90.
162. Franken T., Palkovits R. Investigation of potassium doped mixed spinels  $Cu_xCo_{3-x}O_4$  as catalysts for an efficient  $N_2O$  decomposition in real reaction conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 176–177. – P. 298–305.
163. Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V.  $N_2O$  Decomposition over Perovskite Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – V. 46. – № 12. – P. 4226–4231.
164. Liu S., Cong Y., Kappenstein C., Zhang T. Effect of Zirconium in  $La(Ba)Zr_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$  Perovskite Catalysts for  $N_2O$  Decomposition // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2012. – V. 33. – № 4–6. – P. 907–913.
165. Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Isupova L.A., Sadovskaya E.M., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Yakovleva I.S. Effect of surface decoration with  $LaSrFeO_4$  on oxygen mobility and catalytic activity of  $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$  in high-temperature  $N_2O$  decomposition, methane combustion and ammonia oxidation // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – V. 457. – P. 42–51.
166. Wu Y., Cordier C., Berrier E., Nuns N., Dujardin C., Granger P. Surface reconstructions of  $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$  at high temperature during  $N_2O$  decomposition in realistic exhaust gas composition: Impact on the catalytic properties // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 140–141. – P. 151–163.
167. Dacquin J.P., Lancelot C., Dujardin C., Da Costa P., Djega-Mariadassou G., Beaunier P., Kaliaguine S., Vaudreuil S., Royer S., Granger P. Influence of preparation methods of  $LaCoO_3$  on the catalytic performances in the decomposition of  $N_2O$  // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 91. – № 3–4. – P. 596–604.
168. Kartha K.K., Pai M.R., Banerjee A.M., Pai R.V., Meena S.S., Bharadwaj S.R. Modified surface and bulk properties of Fe-substituted lanthanum titanates enhances catalytic activity for  $CO+N_2O$  reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2011. – V. 335. – № 1–2. – P. 158–168.
169. Alini S., Basile F., Blasioli S., Rinaldi C., Vaccari A. Development of new catalysts for  $N_2O$ -decomposition from adipic acid plant // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – V. 70. – № 1–4. – P. 323–329.

170. Hou C., Feng W., Yuan L., Huang K., Feng S. Crystal facet control of  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ , and  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  // *CrystEngComm*. – 2014. – V. 16. – № 14. – P. 2874.
171. Scardi P., Ortolani M., Leoni M. WPPM: Microstructural Analysis beyond the Rietveld Method // *Materials Science Forum*. – 2010. – V. 651. – P. 155–171.
172. Stingaciu M., Andersen H.L., Granados-Miralles C., Mamakhel A., Christensen M. Magnetism in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles produced at sub- and near-supercritical conditions of water // *CrystEngComm*. – 2017. – V. 19. – № 28. – P. 3986–3996.
173. Leoni M., Confente T., Scardi P. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling // *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*. – 2006. – V. 23. – P. 249–254.
174. Kachala V. V., Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N. V., Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P. Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – V. 82. – № 7. – P. 648–685.
175. Kashin A.S., Ananikov V.P. A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – V. 60. – № 12. – P. 2602–2607.
176. Chernavskii P.A., Pankina G. V., Lunin V. V. Magnetometric methods of investigation of supported catalysts // *Russian Chemical Reviews*. – 2011. – V. 80. – № 6. – P. 579–604.
177. Abramenko N.B., Demidova T.B., Abkhalimov E. V., Ershov B.G., Krysanov E.Y., Kustov L.M. Ecotoxicity of different-shaped silver nanoparticles: Case of zebrafish embryos // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V. 347. – P. 89–94.
178. Kirichenko O.A., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Nissenbaum V.D., Mishin I.V., Davshan N.A., Redina E.A., Kustov L.M. Synthesis and characterization of novel  $\text{Au}/\theta\text{-Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  nanomaterials with high thermal stability in catalytic oxidation of carbon monoxide // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – V. 80. – P. 139–149.
179. Клячко-Гурвич А.Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха // *Известия академии наук СССР, Серия химическая*. – 1961. – № 10. – P. 1884.
180. Namduri H., Nasrazadani S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry // *Corrosion Science*. – 2008. – V. 50. – № 9. – P. 2493–2497.

181. Belin T., Guigue-Millot N., Caillot T., Aymes D., Niepce J.. Influence of Grain Size, Oxygen Stoichiometry, and Synthesis Conditions on the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Vacancies Ordering and Lattice Parameters // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 163. – № 2. – P. 459–465.

182. Obaidat I., Issa B., Haik Y. Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia // *Nanomaterials*. – 2015. – V. 5. – № 1. – P. 63–89.

183. Hedayatnasab Z., Abnisa F., Daud W.M.A.W. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application // *Materials & Design*. – 2017. – V. 123. – P. 174–196.

184. Polyakov A.Y., Lebedev V.A., Shirshin E.A., Rumyantsev A.M., Volikov A.B., Zhrebker A., Garshev A. V., Goodilin E.A., Perminova I. V. Non-classical growth of water-redispersible spheroidal gold nanoparticles assisted by leonardite humate // *CrystEngComm*. – 2017. – V. 19. – № 5. – P. 876–886.

185. Jung B., O'Carroll D., Sleep B. The influence of humic acid and clay content on the transport of polymer-coated iron nanoparticles through sand // *Science of The Total Environment*. – 2014. – V. 496. – № Supplement C. – P. 155–164.

186. Polyakov A.Y., Goldt A.E., Sorkina T.A., Perminova I. V, Pankratov D.A., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D. Constrained growth of anisotropic magnetic  $\delta$ -FeOOH nanoparticles in the presence of humic substances // *CrystEngComm*. – 2012. – V. 14. – № 23. – P. 8097.

187. Chekanova A.E., Sorkina T.A., Dubov A.L., Nikiforov V.N., Davydova G.A., Selezneva I.I., Goodilin E.A., Trusov L.A., Korolev V. V, Aref'ev I.M., Perminova I. V, Tretyakov Y.D. New environmental nontoxic agents for the preparation of core-shell magnetic nanoparticles // *Mendelev Communications*. – 2009. – V. 19. – № 2. – P. 72–74.

188. Polyakov A.Y., Sorkina T.A., Goldt A.E., Pankratov D.A., Perminova I. V., Goodilin E.A. Mössbauer spectroscopy of frozen solutions as a stepwise control tool in preparation of biocompatible humic-stabilized ferroxhyte nanoparticles // *Hyperfine Interactions*. – 2013. – V. 219. – № 1–3. – P. 113–120.

189. Li Y., Yang C., Guo X., Dang Z., Li X., Zhang Q. Effects of humic acids on the aggregation and sorption of nano-TiO<sub>2</sub> // *Chemosphere*. – 2015. – V. 119. – № Supplement C. – P. 171–176.

190. Mert E.H., Yıldırım H., Üzümcü A.T., Kavas H. Synthesis and characterization of magnetic polyHIPEs with humic acid surface modified magnetic iron oxide nanoparticles // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – V. 73. – № 1. – P. 175–181.

191. Illés E., Tombácz E. The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – V. 230. – № 1–3. – P. 99–109.

192. Illés E., Tombácz E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 295. – № 1. – P. 115–123.

193. Tombácz E., Tóth I.Y., Nesztor D., Illés E., Hajdú A., Szekeres M., L.Vékás. Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – V. 435. – № Supplement C. – P. 91–96.

194. Chekli L., Phuntsho S., Tijing L.D., Zhou J.L., Kim J.H., Shon H.K. Stability of Fe-oxide nanoparticles coated with natural organic matter under relevant environmental conditions // *Water Science and Technology*. – 2014. – V. 70. – № 12. – P. 2040–2046.

195. Hajdú A., Illés E., Tombácz E., Borbáth I. Surface charging, polyanionic coating and colloid stability of magnetite nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2009. – V. 347. – № 1–3. – P. 104–108.

196. Zhang X., Zhang P., Wu Z., Zhang L., Zeng G., Zhou C. Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – V. 435. – № Supplement C. – P. 85–90.

197. Niu H., Zhang D., Zhang S., Zhang X., Meng Z., Cai Y. Humic acid coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 190. – № 1–3. – P. 559–565.

198. Koesnarpadi S., Santosa S.J., Siswanta D., Rusdiarso B. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticle Coated Humic Acid (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA) // *Procedia Environmental Sciences*. – 2015. – V. 30. – P. 103–108.

199. Chen Y.H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 553. – P. 194–198.

200. Kandasamy G., Maity D. Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for in vitro and in vivo cancer nanotheranostics // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2015. – V. 496. – № 2. – P. 191–218.

201. Kandasamy G., Surendran S., Chakrabarty A., Kale S.N., Maity D. Facile synthesis of novel hydrophilic and carboxyl-amine functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 102. – P. 99948–99959.

202. Cîrcu M., Nan A., Borodi G., Liebscher J., Turcu R. Refinement of Magnetite Nanoparticles by Coating with Organic Stabilizers // *Nanomaterials*. – 2016. – V. 6. – № 12. – P. 228.



203. Salafranca J., Gazquez J., Pérez N., Labarta A., Pantelides S.T., Pennycook S.J., Batlle X., Varela M. Surfactant Organic Molecules Restore Magnetism in Metal-Oxide Nanoparticle Surfaces // *Nano Letters*. – 2012. – V. 12. – № 5. – P. 2499–2503.

204. Veisheh O., Gunn J.W., Zhang M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2010. – V. 62. – № 3. – P. 284–304.

205. Hu Y., Mignani S., Majoral J.-P., Shen M., Shi X. Construction of iron oxide nanoparticle-based hybrid platforms for tumor imaging and therapy // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – V. 47. – № 5. – P. 1874–1900.

206. Vega-Chacón J., Arbeláez M.I.A., Jorge J.H., Marques R.F.C., Jafelicci M. pH-responsive poly(aspartic acid) hydrogel-coated magnetite nanoparticles for biomedical applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – V. 77. – P. 366–373.

207. Kozakova Z., Kuritka I., Kazantseva N.E., Babayan V., Pastorek M., Machovsky M., Bazant P., Saha P. The formation mechanism of iron oxide nanoparticles within the microwave-assisted solvothermal synthesis and its correlation with the structural and magnetic properties // *Dalton Transaction*. – 2015. – V. 44. – № 48. – P. 21099–21108.

208. Zhao S., Asuha S. One-pot synthesis of magnetite nanopowder and their magnetic properties // *Powder Technology*. – 2010. – V. 197. – № 3. – P. 295–297.

209. Muthukumar T., Philip J. Effect of phosphate and oleic acid capping on structure, magnetic properties and thermal stability of iron oxide nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 689. – P. 959–968.

210. Lobato N.C.C., Ferreira Â. de M., Mansur M.B. Evaluation of magnetic nanoparticles coated by oleic acid applied to solvent extraction processes // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – V. 168. – P. 93–100.

211. Mosafer J., Abnous K., Tafaghodi M., Jafarzadeh H., Ramezani M. Preparation and characterization of uniform-sized PLGA nanospheres encapsulated with oleic acid-coated magnetic-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for simultaneous diagnostic and therapeutic applications // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – V. 514. – P. 146–154.

212. Williams M.J., Sánchez E., Aluri E.R., Douglas F.J., MacLaren D.A., Collins O.M., Cussen E.J., Budge J.D., Sanders L.C., Michaelis M., Smales C.M., Cinatl J., Lorrio S., Krueger D., de Rosales R.T.M., Corr S.A. Microwave-assisted synthesis of highly crystalline, multifunctional iron oxide nanocomposites for imaging applications // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 87. – P. 83520–83528.

213. Sciancalepore C., Bondioli F., Messori M., Barrera G., Tiberto P., Allia P. Epoxy nanocomposites functionalized with in situ generated magnetite nanocrystals: Microstructure,

magnetic properties, interaction among magnetic particles // *Polymer*. – 2015. – V. 59. – P. 278–289.

214. Gómez-Cuaspad J.A., Vera-López E., Carda-Castelló J.B., Barrachina-Albert E. One-step hydrothermal synthesis of  $\text{LaFeO}_3$  perovskite for methane steam reforming // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2017. – V. 120. – № 1. – P. 167–179.

215. Ogunniran K.O., Murugadoss G., Thangamuthu R., Periasamy P. All inorganic based  $\text{Nd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{FeO}_3$  perovskite for Li-ion battery application: Synthesis, structural and morphological investigation // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 766. – P. 1014–1023.

216. Zheng W., Liu R., Peng D., Meng G. Hydrothermal synthesis of  $\text{LaFeO}_3$  under carbonate-containing medium // *Materials Letters*. – 2000. – V. 43. – № 1–2. – P. 19–22.

217. Pinho S.L.C., Amaral J.S., Wattiaux A., Duttine M., Delville M.-H., Geraldes C.F.G.C. Synthesis and Characterization of Rare-Earth Orthoferrite  $\text{LnFeO}_3$  Nanoparticles for Bioimaging // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 2018. – № 31. – P. 3570–3578.

218. Wang Z., Gao R., Deng X., Chen G., Cai W., Fu C. Dielectric and ferroelectric properties of  $\text{LaFeO}_3$  particles derived from metal organic frameworks precursor // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 2. – P. 1825–1830.

219. Ponzoni C., Cannio M., Boccaccini D.N., Bahl C.R.H., Agersted K., Leonelli C. Ultrafast microwave hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  micronized particles // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 162. – P. 69–75.

220. Yuan L., Huang K., Wang S., Hou C., Wu X., Zou B., Feng S. Crystal Shape Tailoring in Perovskite Structure Rare-Earth Ferrites  $\text{REFeO}_3$  (RE = La, Pr, Sm, Dy, Er, and Y) and Shape-Dependent Magnetic Properties of  $\text{YFeO}_3$  // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – V. 16. – № 11. – P. 6522–6530.

221. Ozawa M., Onoe R., Kato H. Formation and decomposition of some rare earth (RE=La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 408–412. – P. 556–559.

222. Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P.D., Kappe C.O. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50. – № 48. – P. 11312–11359.

223. Thirumalairajan S., Girija K., Ganesh I., Mangalaraj D., Viswanathan C., Balamurugan A., Ponpandian N. Controlled synthesis of perovskite  $\text{LaFeO}_3$  microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 209. – P. 420–428.

224. Ajmal M., Ali T., Adil Khan M., Ahmad S., Ahmad Mian S., Waheed A., Ali S. Structural and optical properties of  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Ho}^{3+}$  crystalline particles // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – V. 4. – № 3. – P. 4900–4905.

225. Abdul Talib N.N., Abu Bakar N.H.H., Bakar M.A., Iqbal A., Yusof N.. Depolymerisation of liquid epoxidized natural rubber (LENR) using lanthanum hydroxide ( $\text{La}(\text{OH})_3$ )-HNT Catalyst // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 509. – P. 012104.

226. Kaczmarczyk J., Zasada F., Janas J., Indyka P., Piskorz W., Kotarba A., Sojka Z. Thermodynamic Stability, Redox Properties, and Reactivity of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Model Catalysts for  $\text{N}_2\text{O}$  Decomposition: Resolving the Origins of Steady Turnover // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6. – № 2. – P. 1235–1246.

227. Stelmachowski P., Ciura K., Grzybek G. Morphology-dependent reactivity of cobalt oxide nanoparticles in  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – V. 6. – № 14. – P. 5554–5560.

228. Zhang Y., Wang X., Zhu Y., Liu X., Zhang T. Thermal Evolution Crystal Structure and Fe Crystallographic Sites in  $\text{LaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$  Hexaaluminates // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – № 20. – P. 10792–10804.

229. Ul-ain B., Zafar A., Ahmed S. To explore a new class of material (X-type hexaferrites) for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – V. 5. – № 2. – P. 1076–1083.

230. Ivanov D. V., Pinaeva L.G., Isupova L.A., Nadeev A.N., Prosvirin I.P., Dovlitova L.S. Insights into the Reactivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0 \div 0.7$ ) in High Temperature  $\text{N}_2\text{O}$  Decomposition // *Catalysis Letters*. – 2011. – V. 141. – № 2. – P. 322–331.

231. Pan K.L., Yu S.J., Yan S.Y., Chang M.B. Direct  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition over  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -based perovskite-type oxides // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2014. – V. 64. – № 11. – P. 1260–1269.

232. Huang C., Zhu Y., Wang X., Liu X., Wang J., Zhang T. Sn promoted  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  catalysts for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition: Optimization of Fe active centers // *Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 347. – P. 9–20.

233. Wei Y., Ni L., Li M., Zhao J. A template-free method for preparation of  $\text{MnO}_2$  catalysts with high surface areas // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 297. – № SI. – P. 188–192.