

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова

На правах рукописи



ЯКУШКИН Станислав Сергеевич

**Исследование магнитоупорядоченной фазы в системах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
методом ферромагнитного резонанса**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2014

Оглавление

Список сокращений.....	3
Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	8
1.1. Размерные эффекты в гетерогенном катализе.....	8
1.2. Каталитические системы на основе дисперсных магнетиков.....	14
1.2.1. Катализаторы и сорбенты на основе соединений Co, Ni, Mn, обладающих магнитным порядком.....	14
1.2.2. Железосодержащие катализаторы и сорбенты.....	15
1.2.3. Системы на основе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	16
1.3. Применение метода ФМР для исследования каталитических систем.....	21
1.3.1. Общие положения.....	21
1.3.2. Электронный магнитный резонанс магнитных наночастиц. Суперпарамагнетизм.....	26
1.3.3. Возможности метода ФМР для исследования физико-химических процессов в режиме <i>in-situ</i>	30
1.3.4. Применение метода ФМР для исследования адсорбции.....	32
Глава 2. Методика эксперимента. Объекты исследований.....	35
2.1. Методика приготовления системы нанесенных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	35
2.2. Физические методы исследования.....	36
2.3. Исследование систем с использованием метода ФМР в режимах <i>in-situ</i> и <i>ex-situ</i>	36
Глава 3. Нанесенные наноразмерные частицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	39
3.1. Исследование исходных компонентов.....	39
3.2. Структура и свойства систем $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	44
3.3. Магнитные и магниторезонансные свойства системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	52
3.4. Стабильность системы нанесенных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	59
3.5. Исследование методом ФМР <i>in-situ</i> состояния железосодержащих систем в реакции алкилирования.....	66
Глава 4. Условия формирования системы нанесенных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, свободной от примеси других полиморфов.....	74
4.1. Формирование железоксидных частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе высокотемпературной обработки.....	74
4.2. Исследование методом ФМР <i>in-situ</i> начальных стадий формирования магнитоупорядоченной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	83
4.3. Размерные и структурные характеристики систем $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с различным содержанием железа.....	87

4.4. Магнитные свойства систем наночастиц ϵ -Fe ₂ O ₃ с различным содержанием магнитоупорядоченной фазы	91
Заключение.....	103
Благодарности.....	104
Список литературы.....	105

Список сокращений

В работе используются следующие сокращения:

ФМР — ферромагнитный резонанс

ЭМР — электронный магнитный резонанс

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

zfc — zero-field cooling охлаждение в нулевом поле

fc — field cooling охлаждение во внешнем магнитном поле

РФА — рентгенофазовый анализ

ПЭМ ВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

МС — Мёссбауэровская спектроскопия

Введение

Актуальность темы исследования

Изучение фазы ϵ -Fe₂O₃ началось сравнительно недавно. Полностью эта структурная модификация оксида железа (III) была охарактеризована лишь в 1998 г. Фаза ϵ -Fe₂O₃ имеет орторомбическую кристаллическую структуру, пространственная группа *Pna2₁*. Структура ϵ -Fe₂O₃ изоморфна структуре AlFeO₃. В структуре ϵ -Fe₂O₃ выделяют четыре неэквивалентные позиции ионов железа, три позиции FeO₆ в октаэдрическом окружении и одну в тетраэдрическом. В первую очередь внимание исследователей привлекают необычные магнитные свойства фазы ϵ -Fe₂O₃, в том числе высокая коэрцитивная сила при комнатной температуре (20 кЭ, максимальная для чистых оксидов).

В большей части работ, посвященных синтезу и исследованию фазы ϵ -Fe₂O₃, авторы преследуют цель получить наночастицы ϵ -Fe₂O₃ с наибольшим возможным размером (обычно от 30 до 200 нм) и по возможности в свободном виде (не на подложке). Такой подход обусловлен желанием исследователей свести к минимуму влияние поверхностных атомов и дефектов, что важно при исследовании физических свойств и структуры фазы ϵ -Fe₂O₃. К настоящему времени известно уже около десятка различных способов получения наночастиц ϵ -Fe₂O₃. При этом существуют расхождения в результатах исследований структуры и магнитных свойств синтезированных частиц. Такая ситуация часто является следствием различия исследуемых объектов, проистекающая из применения различных способов приготовления наночастиц ϵ -Fe₂O₃. Более того, до недавнего времени исследователям не удавалось разработать методику получения системы на основе ϵ -Fe₂O₃ без примесей других структурных полиморфов оксида железа. Из совокупности имеющихся данных можно сделать вывод, что процесс синтеза фазы ϵ -Fe₂O₃ не изучен в полном объеме. В частности одной из актуальных проблем является исследование начальных стадий образования наночастиц ϵ -Fe₂O₃, что позволит разобраться в механизме образования фазы ϵ -Fe₂O₃ и понять причины, приводящие к появлению примесных оксидных фаз.

Одним из уникальных методов исследования начальных стадий образования дисперсных систем, содержащих магнитоупорядоченную фазу, является метод ферромагнитного резонанса (ФМР). Применение метода ферромагнитного резонанса позволяет исследовать системы с низким содержанием активного компонента, наночастицы с размером несколько нанометров, а также химические процессы, происходящие как в объеме, так и на поверхности магнитоупорядоченных наночастиц.

Степень разработанности темы

Тема исследования фазы ϵ -Fe₂O₃ находится в стадии интенсивного развития в течение последних 15 лет. Основная часть опубликованных работ по исследованию данной фазы посвящена исследованию и уточнению параметров магнитной и кристаллической структуры, а также разработке оптимальных методов синтеза наночастиц ϵ -Fe₂O₃.

Вопрос влияния способа приготовления и размерных характеристик на физико-химические свойства (наличие примесей, магнитные характеристики) системы на основе ϵ -Fe₂O₃ на настоящий момент наиболее полно изучен в работах группы Охкоши¹. В первую очередь исследуется вопрос взаимной устойчивости различных полиморфных модификаций оксида железа. Основное внимание уделяется структуре и локальному окружению ионов железа; при этом строению образца с учетом размерных эффектов, вопросам стабильности фазы уделяется меньше внимания. Основными методами исследования, применяемыми для анализа систем на основе ϵ -Fe₂O₃, являются методы, чувствительные к локальной структуре вещества, в частности, Мёссбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый анализ и нейтронография.

Сопоставление структуры и магнитных свойств проводят, как правило, для частиц с размером >30 нм. Такой размер позволяет рассматривать перспективы применения наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в качестве элементов магнитной памяти, в различных инженерных приложениях. В то же время, исследованию систем на основе наночастиц ϵ -Fe₂O₃ с размером несколько нанометров не уделялось достаточно внимания, хотя изучение железоксидных магнитных наночастиц ультрамалых размеров является перспективной областью поиска новых функциональных материалов, обладающих уникальными свойствами, которые возникают при переходе в нанометровую область размеров.

Цель работы

Основной целью работы является изучение нанесенных систем ϵ -Fe₂O₃/SiO₂, особенностей строения и свойств магнитоупорядоченных наночастиц ϵ -Fe₂O₃, в том числе в процессе их синтеза, а также их изменения в ходе химических реакций.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

¹ First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase)/ S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi // J. . Am. Chem. Soc. — 2009. — №131. — т. 51. — С. 18299-18303

1. Исследовать строение и фазовый состав систем на основе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на всех стадиях приготовления, охарактеризовать магнитоупорядоченную фазу в сопоставлении с литературными данными;
2. Исследовать магнитные и магниторезонансные свойства наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в том числе при помощи метода ФМР, их связь с размерными характеристиками частиц, для однозначного сопоставления магнитных свойств и вида спектров ФМР системы с её фазовым составом;
3. Методом ФМР в режиме *in-situ* исследовать начальные стадии образования наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в условиях, когда применение других физических методов ограничено;
4. Изучить при помощи метода ФМР в режиме *in-situ* изменение магнитных свойств и состояние наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в условиях химической реакции и сопоставить полученные данные с данными других физико-химических методов.

Научная новизна

Впервые проведено исследование методом ФМР в режиме *in-situ* процесса образования фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, показана ключевая роль пространственной стабилизации наночастиц в ходе синтеза, для получения системы свободной от примесей других полиморфов. Применение метода ФМР позволило изучить устойчивость системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ к сульфидированию. В работе впервые исследованы магнитные и магниторезонансные свойства систем нанесенных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами <10 нм.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные в работе закономерности позволяют понять механизмы структурной перестройки, происходящие в ходе синтеза наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, условия взаимной устойчивости различных полиморфных модификаций оксида железа при стабилизации железосодержащих наночастиц на поверхности носителя, механизм формирования магнитного момента в наночастицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером менее 10 нм.

Применение метода ФМР позволило изучить устойчивость системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ к сульфидированию, что является важным параметром для железоксидных катализаторов селективного окисления сероводорода для доочистки выхлопных газов.

В ходе работы показано, что исследуемый метод синтеза приводит к получению систем наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним размером несколько нанометров, которые имеют перспективы использования в каталитических приложениях.

Методология и методы исследования

В качестве основного метода исследования в работе использовали метод электронного магнитного резонанса (ЭМР)² в режимах *ex-* и *in-situ* при температурах от 100 К до 900 К с привлечением дополнительных методов исследования: просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), рентгенофазового анализа (РФА), Мёссбауэровской спектроскопии (МС), метода магнитостатических измерений.

Положения, выносимые на защиту

1. Необходимым условием формирования системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ без примеси других полиморфов является пространственная стабилизация Fe-содержащих частиц предшественников, которая ограничивает процессы агломерации и переноса атомов железа между частицами на стадии прокалики;
2. При уменьшении размера наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до 2 нм наблюдается почти двукратное увеличение их удельной намагниченности по сравнению с частицами $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером более 10 нм, что связано с неполной компенсацией магнитного момента структурных фрагментов ферримагнетика;
3. Наночастицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ устойчивы к сульфидированию вплоть до 350 °С. Дальнейшее увеличение температуры в ходе реакции приводит к постепенному разрушению магнитной структуры оксидной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научно-практических конференциях: XI Международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения» (Екатеринбург, 2009), Всероссийская школа-конференция с международным участием «Магнитный резонанс в химической и биологической физике» (Новосибирск, 2010), Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010), German-Russian Conference on Fundamentals and Applications of Nanoscience, (2012, Berlin), The School for Young Scientists: Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics (Novosibirsk 2012), 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013).

² В русскоязычной литературе электронный магнитный резонанс традиционной подразделяют на ферромагнитный и парамагнитный (ЭПР) резонанс при исследовании соответственно магнитоупорядоченных систем и изолированных парамагнитных ионов.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Размерные эффекты в гетерогенном катализе

Успехи последних лет в области исследования строения и свойств наноразмерных систем открыли новые подходы к созданию наноструктурированных материалов и их применения в различных областях науки и технологии, от электроники до медицины. В гетерогенном катализе подходы к получению и изучению систем на основе наночастиц развиваются в течение долгого времени. Увеличение площади активной поверхности и уменьшение доли активного компонента, в роли которого зачастую выступают драгоценные металлы, является одной из важных задач оптимизации катализаторов. Становится ясно, что разработка и создание методов синтеза высокоэффективных и недорогих катализаторов является одной из крупнейших и старейших областей нанотехнологии [1].

Однако определяющим фактором для создания наноструктурированных материалов является все же не минимизация расходов, а появление при переходе в наноразмерную область новых физических свойств, не характерных для массивных материалов. С этой точки зрения, можно говорить, что для таких нанообъектов как квантовые точки или магнитные наночастицы, уменьшение размера обусловлено необходимостью подстроить размер частицы до масштабов, на которых возникают квантовые размерные эффекты. В то же время, для гетерогенных катализаторов наблюдается иная ситуация: в то время как длина связи в молекуле реагенте равна примерно 0,2 нм, размер наночастицы обычно составляет 2–6 нм, что более чем в 10 раз больше. В то время как разрыв и образование новых химических связей происходит на расстояниях меньше нанометра, процессы переноса энергии и вещества, которые контролируют процесс катализа [2], происходят на мезо- и макро масштабах в химическом реакторе, созданном для проведения процесса. С этой точки зрения, такой параметр как «размер» не определяет в полной мере функции катализатора, и для описания гетерогенного катализатора и процесса каталитической реакции скорее подходит понятие наноструктуры [3].

Ключевым моментом для понимания роли наноразмерных эффектов в катализе является зависимость реакционной способности от размера наночастиц. Наночастица отличается от массивного материала наличием большого числа структурно ненасыщенных атомов. Если воспользоваться этим параметром и определить пороговое значение в 20 % координационно ненасыщенных атомов в частице, тогда частицы,

содержащие около 8000 атомов, могут рассматриваться как нанобъекты, причем их размер будет составлять от 5 до 10 нм в зависимости от природы вещества [3].

Электронное состояние структурно ненасыщенных атомов отличается от зонной структуры ядра частицы. Следовательно, для электронной структуры наночастиц можно говорить о наличии энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Причем ширина этой щели зависит от числа валентных электронов нанобъекта [4]. Влияние этого размерного эффекта на интегральную электронную структуру при комнатной температуре существенно для малых кластеров, состоящих из нескольких атомов; для объекта с числом атомов более 300 этот размерный эффект при 300 К уже не существен. Так как каталитические реакции идут как раз при более высоких температурах, эффект энергетической щели в данном случае существенен лишь для очень малых объектов [5], размером порядка нескольких нанометров. Без дополнительной стабилизации, такие объекты в условиях химической реакции очень неустойчивы [6,7] и имеют тенденцию к спеканию. Таким образом, модификация основного состояния электронной структуры, что показано для малых кластеров [5,8] в большинстве случаев не имеют отношения к размерному эффекту, наблюдаемому в каталитических реакциях. Одной из причин размерного эффекта во многих каталитических системах является неравновесное метастабильное состояние активной фазы, которое возникает в условиях конкретной реакции из-за большой доли поверхностных атомов.

Принято считать, что впервые вопросом влияния размера частиц на каталитическую активность занимался Кобозев, в 1930 г. [9]. Авторы исследовали активность катализаторов, содержащих малые количества нанесенных металлических наночастиц, опираясь на теорию атомного распределения активных центров. Было показано, что в различных реакциях в образовании активного центра участвует различное количество атомов (один атом для окисления SO_2 , два – для гидрогенизации бензола, три – для синтеза аммиака и четыре для олигомеризации ацетилена). [10]. В работах Саморджая [11] и Беземера [12], ставшими классическими, показана возможность исследовать каталитическую активность на модельных катализаторах на основе нанесенных наночастиц переходных металлов. В работе [13] были исследованы нанесенные катализаторы процесса Фишера-Тропша на основе Co -содержащих наночастиц. Было показано, что в реальных условиях проведения процесса каталитическая активность увеличивается в четыре раза при изменении размера частиц Co от 5,6 до 10,4 нм. При дальнейшем увеличении размера частиц вплоть до 141 нм каталитическая активность остается неизменной.

Г.К. Борескову принадлежит ряд работ по систематическому исследованию роли размерных эффектов в каталитических процессах [14,15], что стало возможным благодаря разработке и развитию метода измерения поверхности нанесенных металлических катализаторов путем селективной хемосорбции кислорода. Было показано, что активность платины в реакциях окисления SO_2 и водорода при переходе от массивного образца к платинированному силикагелю (нанесенные наночастицы) отличается более чем на четыре порядка. В реакции окисления водорода было обнаружено увеличение удельной каталитической активности наночастиц платины почти втрое при уменьшении размеров наночастиц. В настоящее время в Институте катализа СО РАН ведутся работы по исследованию зависимости каталитической активности от размера частиц активной фазы в некоторых процессах полного окисления [16]. Авторы исследовали платиновый нанесенный катализатор $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полного окисления метана. Было показано, что зависимость каталитической активности от размера частиц Pt имеет ярко выраженный максимум, соответствующий среднему размеру частиц Pt ~ 2 нм.

Согласно [17] обычно рассматривают три типа зависимости реакционной способности катализатора от размера наночастиц. Прямая зависимость скорости реакции от размера частиц, когда уменьшение размеров приводит к падению скорости реакции, проявляется в процессах, лимитирующая стадия которых включает в себя разрыв или образование π -связей, например реакции диссоциации CO или N_2 . Зависимость скорости таких реакций от размера может иметь также выраженный максимум при некотором размере наночастиц, как это имеет место для процесса Фишера-Тропша [18]. Потеря металлических свойств при переходе к частицам с размером менее 10 нм приводит к ухудшению их каталитических свойств по сравнению с более крупными частицами, обладающими металлической электронной структурой.

Случаи, когда скорость реакции не зависит от размера частиц активного компонента, или эта зависимость имеет обратный характер, отвечают ситуации, когда лимитирующей стадией реакции является активация по σ -связи, например, активация метана (обратная зависимость) и обратная реакция ассоциации адсорбированного водорода и алкильных групп, скорость которой не зависит от размеров активной фазы. Действительно, согласно [19] стадия ассоциации адсорбированного водорода с адсорбированной алкильной группой является лимитирующей стадией.

Можно констатировать, что поиск и изучение размерных эффектов по-прежнему является актуальной задачей не только в связи с возможностью их использования в реальных каталитических процессах, но и с точки зрения понимания фундаментальных закономерностей поведения систем на сверхмалых масштабах.

Для того чтобы рассматривать современные гетерогенные катализаторы как наноструктурированные объекты, необходимо понимать, что для катализа необходимы наночастицы с наибольшей реакционной способностью, в отличие от большинства других областей науки, где наоборот добиваются наибольшей инертности наночастиц, во избежание изменения их свойств при контакте со средой. Задача создания системы с практически взаимоисключающими свойствами (стабильность в условиях химической реакции, высокая реакционная способность), для наибольшей эффективности которой должны быть учтены параметры активной фазы и строения на всех масштабах вплоть до размеров реального реактора является по настоящему сложной. Во многих случаях дальнейшие исследования невозможны без развития подходов к воспроизводимым методам синтеза охарактеризованных модельных образцов [3].

В настоящее время методы приготовления гетерогенных катализаторов далеки от детерминированного процесса синтеза, при котором имеется возможность заранее задавать параметры системы. Во многих случаях используются эмпирические рецепты, для которых не определены границы кинетических условий протекания реакции. В каждом случае необходимо последовательно охарактеризовать функциональные свойства образца (материала), которые сложно предсказать заранее. Исключением, только подтверждающим это правило, является довольно разработанная методология создания гетерогенных систем на основе цеолитов с заданными свойствами сразу на нескольких масштабах [20,21].

С другой стороны, в гомогенном катализе эта проблема не так существенна. Действительно, одним из важных преимуществ гомогенного катализа является возможность тонкой настройки каталитических свойств в ходе синтеза определенным и предсказуемым образом, исходя из концепции лигандов. Едва ли возможно задавать свойства гетерогенного катализатора и синтезировать образец с использованием набора реакций или определив рациональный путь при помощи ретросинтеза [22]. Весьма мало известно о состоянии, границах существования, и реакционной способности чистых неорганических синтонов [23], из-за того, что возникающие невероятно сложные структуры могут быть исследованы лишь небольшим числом структурно-чувствительных методов. Реакции молекулярных прекурсоров в большинстве практически значимых систем на основе водных растворов при высокой концентрации растворенных веществ являются быстрыми и идут по множеству маршрутов. Конечно, путем изменения условий реакции и использования «защитных» неводных лигандов можно получить модельные соединения и достичь изменения пути реакции. Однако их применимость, как правило,

ограничена низкой стабильностью и доступностью поверхности активных наночастиц [24].

Контроль изменений в наноструктурированных системах в ходе высокотемпературной обработки (куда входит сушка, прокалка или температурная активация) ещё более проблематичен. В то же время именно эти процессы в основном определяют структуру и протекают в области кинетического контроля [25]. Характерным примером является экзотермическая реакция, протекающая при синтезе сульфатированного циркониевого катализатора изомеризации бутана. В ходе прокалики выделяющееся тепло приводит к разогреву образца; в некоторых случаях образец даже начинает светиться. В то же время, для достижения оптимальных каталитических характеристик требуется прокалка при строго определенной температуре. Это возможно лишь при мониторинге всех параметров высокотемпературного процесса, наряду с точным контролем массы и плотности приготавливаемого образца. В работе [26] авторы обнаружили, что изменение размера закладки в печь (экстенсивного параметра, который к тому же не всегда контролируется достаточно строго) приводит к вариациям реальной температуры прокалики и как следствие, к вариациям каталитических свойств конечного продукта.

Принципиальным условием для разработки наноструктурированных и наноразмерных катализаторов является создание и изучение модельных систем с заданными свойствами. К сожалению, в ряде случаев эти требования едва ли выполняются при создании реальных катализаторов. Более того, при получении катализаторов часто не контролируются строение и свойства системы на различных (в том числе ранних) стадиях приготовления [25,27,28].

Существует два принципиально различных подхода к созданию гетерогенных катализаторов. Теоретически, идеальным решением было бы построение каталитической системы на основе базовых структурных единиц (активных центров), чьи свойства определяют, в том числе, и параметры системы на больших масштабах (кинетические и диффузные процессы), а также условия взаимодействия с реагентом и реактором. К сожалению, создание такого функционального материала на основе специально сконструированных супрамолекул лежит за пределами современных возможностей каталитической промышленности. Поэтому на практике применяется другой вариант: оптимизация каталитических систем происходит эмпирически на основании кинетических измерений. При повышении числа варьируемых параметров синтеза, таких как температура, состав активного компонента, параметры носителя, сложность такой экспериментальной работы возрастает в геометрической прогрессии.

Недостаток информации о состоянии катализатора *«in-situ»* в ходе его приготовления и в процессе химической реакции, а также разрыв между исследованиями, направленными на изучение процессов, происходящих на атомном уровне, и эффективностью катализатора, выливается в создание химически сложных, мультифазовых систем с различными каталитическими добавками и промоутерами. Например, в основной материал могут вводиться катионные добавки, причем предполагается, что функциональность катализатора напрямую зависит от количества соответствующих элементов. Ценой за возросшую каталитическую активность является неконтролируемое усложнение системы, так как получаемый композит является смесью различных фаз, а никак не гомогенным материалом.

Этот подход ещё более укрепился с появлением скрининговых экспериментов [29]. Сравнительно новый метод позволяет перевести проблему поиска оптимального катализатора на новый уровень по сравнению с традиционными методами. С другой стороны, даже такой мощный инструмент не является гарантией успеха и требует ещё более аккуратного контроля условий синтеза. Как сообщается в работе [29], возможные применения скрининговых исследований можно условно разделить на поиск новых решений и оптимизацию уже существующих. И если применение скрининга для оптимизации вполне оправдано, а привлечение методов вычислительной математики для поиска оптимума позволяет существенно упростить процесс исследования, то использование скрининговой техники для поиска принципиально новых решений опирается во многом на научную интуицию исследователя.

Методы исследования каталитических систем *in-situ* развиваются сравнительно медленно. Хотя исследование модельных систем структурно-чувствительными методами позволило далеко продвинуться в понимании природы активных центров и реакционной способности наносистем [30], исследование взаимосвязи строения и каталитических свойств сложных каталитических систем (содержащих до нескольких десятков различных элементов и добавок) в реальных каталитических процессах — все ещё задача будущего. Создание функциональных материалов на основе наночастиц, основным элементом которых будет определенная конфигурация атомов или активный центр, функционирующий в определенной химической реакции, требует развития методов исследования механизмов каталитических реакций и процесса синтеза катализатора в режиме *in-situ*.

1.2. Каталитические системы на основе дисперсных магнетиков

1.2.1. Катализаторы и сорбенты на основе соединений Co, Ni, Mn, обладающих магнитным порядком

Гетерогенные катализаторы на основе наночастиц Co, Ni и их соединений применяются в таких процессах как синтез Фишера-Тропша [31,32], в гидроочистке нефтяных фракций, при синтезе углеродных нанотрубок [33,34], в качестве основы для магнитоотделяемых компонентов каталитического или адсорбционного процесса [35,36].

Катализаторы на основе Co были первыми катализаторами, использованными при реализации синтеза Фишера-Тропша в промышленности (в Германии, а затем во Франции и Японии в 1930-1940-е годы) [37]. Основным преимуществом катализаторов на основе кобальта в процессах Фишера-Тропша является более высокая активность, и, несмотря на большую цену по сравнению с железом, катализаторы на основе кобальта считаются оптимальными для процессов Фишера-Тропша по соотношению цена/производительность [31].

Применение никеля в процессе Фишера-Тропша ограничено из-за преимущественного образования летучих карбониллов, что вызывает деактивацию и потери активной фазы, а также образование более легких продуктов по сравнению с железными и кобальтовыми катализаторами [32].

Наночастицы магнитных материалов открывают большие перспективы для создания магнитоотделяемых систем на основе наночастиц, обладающих ненулевым магнитным моментом и проявляющих активность в условиях каталитической реакции. Одна из основных моделей частиц — это модель «оболочка-ядро», где ядро представляет собой частицу с ненулевым магнитным моментом, а активные компоненты «пришиты» к инертной оболочке. Возможен вариант, когда сама оболочка является каталитически активным компонентом. Примером такой композитной системы являются Co-Ru катализаторы [38]. Для «магнитного ядра» таких наночастиц важным параметром является величина кристаллографической магнитной анизотропии, поскольку от неё зависит энергия магнитных межчастичных взаимодействий, которые могут вызывать агломерацию наночастиц, затрудняя протекание каталитической реакции. Таким образом, контроль магнитных межчастичных взаимодействий важен для обеспечения условий квазигомогенности реакций. Одним из оптимальных материалов, по мнению авторов [39] являются наночастицы на основе Fe_3O_4 или $MnFe_2O_4$, из-за низкой магнитной анизотропии, что способствует снижению энергии магнитных межчастичных взаимодействий. Магнитные свойства наночастиц могут существенно изменяться при

модификации их поверхности активным компонентом, что следует учитывать при синтезе магнитоотделяемых катализаторов или сорбентов с заданными свойствами.

1.2.2. Железосодержащие катализаторы и сорбенты

Гетерогенные системы, содержащие железо, широко применяются в различных каталитических процессах, таких как процесс Габера-Боша синтеза аммиака [40, 41], синтезе Фишера-Тропша [42,43,44], в процессах паровой конверсии углеводородов [45, 46], конверсии водяного пара [47, 48], дегидрирования этилбензола в стирол [49, 50], электролиза воды для производства водорода [51, 52], в процессах атмосферного окисления органических соединений для получения новых продуктов тонкого органического синтеза [53], в качестве катализаторов окисления органических соединений при очистке воды и для окисления производных дибензотиофена перекисью водорода, при тонкой очистке дизельных фракций от серы [54, 55, 56, 57, 58, 59].

Одним из возможных направлений применения железосодержащих катализаторов является модификация ионами железа молекулярных сит, что делает возможным применение мезопористых силикагелей, таких как МСМ-41 как в окислительном, так и в кислотном катализе [60].

Вместе с бурным ростом технологий, связанных с получением углеродных супрамолекул, развиваются каталитические методы синтеза углеродных нанотрубок. Наночастицы железа используются в качестве катализатора при пиролитическом синтезе углеродных нанотрубок. Как отмечается в [61] к частицам активной фазы предъявляются такие требования как способность взаимодействовать с веществом-предшественником (углеводородные соединения) и способность углерода к растворению в материале активной фазы. Согласно [62], наилучшие результаты по синтезу нанотрубок были получены на железных и никелевых наночастицах с размером менее 10 нм. Использование таких маленьких частиц позволяет синтезировать однослойные нанотрубки. Причем при использовании сплавов Fe-Co эффективность катализатора существенно увеличивается [63].

Сорбенты на основе оксидных соединений железа активно применяются в различных химических технологиях. Основное преимущество таких систем заключается в их доступности и возможности магнитной сепарации по завершению химического процесса. Например, в [64] предлагается использовать частицы магнетита для очистки сточных вод. Использование частиц магнетита в функциональном полимерном материале позволяет удалять радионуклеотиды из молока [65]. Магнитные адсорбенты на основе

композиционных материалов (активированный уголь/оксид железа) [66] или на основе вермикулита железа [67] применяются для удаления органических веществ из воды, в частности для борьбы с нефтяными загрязнениями. Не менее перспективным направлением использования материалов на основе железоксидных магнитоупорядоченных наночастиц является создание систем для адресной доставки лекарственных препаратов [68], для гипертермального лечения в качестве поглощающей среды для электромагнитного излучения и во многих других биомедицинских приложениях [69].

Известно шесть структурных модификаций оксида железа — FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наиболее широко применяются магнетит Fe_3O_4 , также известный как оксид железа (II, III) и маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Характер магнитного упорядочения спинов в кристаллической структуре этих оксидов — ферримагнитный. Магнитные моменты ионов Fe^{3+} , в структуре Fe_3O_4 находящихся в различном окружении (тетраэдрическом и октаэдрическом) формируют антиколлинеарные магнитные подрешетки, магнитные моменты которых взаимно уничтожают друг друга, так что магнитный момент структуры в целом определяется только ионами Fe^{2+} . Магнетит сохраняет магнитное упорядочение вплоть до температуры 858 К. Магнитная структура маггемита железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является более сложной, в ней также можно выделить две магнитные подсистемы, образованные ионами железа в различном окружении, магнитные моменты которых антипараллельны. Температура Кюри для маггемита составляет 948 К. Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляет антиферромагнитное упорядочение при температуре ниже 260 К и проявляет слабый ферромагнетизм в диапазоне температур 260÷950 К. Оксид железа (II) является парамагнитным при температурах выше 200 К. Наименее изученными с точки зрения структуры и магнитных свойств являются оксиды $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.2.3. Системы на основе $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Первое упоминание о фазе $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ относят к 1934 году [70], однако установить её структуру и магнитные характеристики удалось лишь в 1998 году [71]. Фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является уникальной во многих отношениях. Так, при нормальных условиях, системы на основе $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладают необычно большой коэрцитивной силой (~20 кЭ), которая при понижении температуры до ~120 К может уменьшаться практически до нулевых значений [72]. Как было показано, такое поведение связано с сильным уменьшением спин-орбитального взаимодействия, что связано с изменением электронного переноса между ионами Fe и O, и значительным изменением длины некоторых связей Fe-O [73].

Фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет орторомбическую кристаллическую структуру, с параметрами ячейки $a = 5.072 \text{ \AA}$, $b = 8.736 \text{ \AA}$, $c = 9.418 \text{ \AA}$, и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, пространственная группа $Pna2_1$. Структура $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ изоморфна структуре AlFeO_3 . В структуре $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ выделяют четыре неэквивалентные позиции ионов железа: три позиции FeO_6 в октаэдрическом окружении и одну — в тетраэдрическом. С точки зрения структуры, фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ занимает промежуточное место между $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [74]. Обычно прокалка дисперсного магнетика $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к агломерации частиц и образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В работе [71] исследовали превращение наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированных в силикатной матрице, при прокаливании образца. Было высказано предположение, что нанесение частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на подложку с целью предотвращения их спекания может приводить, при определенных условиях, к формированию $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что является типичным примером размерно-зависимого фазового перехода.

При прокаливании образцов, содержащих наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ идет процесс структурной перестройки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ через промежуточную стадию $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [74]. Авторы сообщают о термоиндуцированном переходе наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных прокалкой железосодержащих соединений (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$), в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако при исследовании полученных систем методом Мёссбауэровской спектроскопии, авторы наблюдали сигнал с параметрами, соответствующими фазе $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что указывает на наличие пути превращения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Согласно [75], существование полиморфной модификации $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде наночастиц становится возможным из-за низкой поверхностной энергии этого соединения. В работе [76] авторы предлагают механизм существования переходов при различных размерах между полиморфными модификациями оксида железа Fe_2O_3 при изменении доли поверхностных атомов. В последующих работах авторы приводят примеры сосуществования в одном образце (с учетом распределения по размерам) трех полиморфных фаз $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и предлагают оценку границ переходов от одной фазы к другой [77].

Способы получения.

Способы получения наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ условно можно отнести к нескольким группам. В первую очередь, это способы, основанные на прокалке иммобилизованных на носителе наночастиц другой модификации оксида железа. Например, ставшие классическими работы Элизабет Тронк [71] основывались на прокалке наночастиц другой кристаллической модификации, предварительно помещенных в матрицу силикагеля в

ходе золь-гель синтеза. Таким же способом воспользовались и авторы работы [75]. Сюда же следует отнести и другие работы, где процессы получения наночастиц предшественников $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ совмещены с температурной обработкой [76,77]. Хотя некоторые из исследователей сообщали о получении высокочистого образца наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без примеси других полиморфов, дальнейшие измерения обычно показывали, что подобный подход не позволяет получать образец, содержащий более 70% фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [78].

Кроме наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в синтезе могут использоваться также и наночастицы других оксидов железа. В работе [79] сообщается, что при прокаливании системы наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами ~ 4 нм, изолированных в силикатной матрице, образуется фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Авторы указывают на наличие прямого перехода фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без образования промежуточных фаз, что кроме прочего указывает на термическую нестабильность наноразмерных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако этот результат не был принят большинством исследователей как неоспоримый [80].

Известен прямой путь образования $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из Fe_3O_4 [81]. В ходе эксперимента авторы применяли метод импульсного лазерного разложения (PLD), используя порошок Fe_3O_4 в качестве исходного материала. Под действием лазерного излучения, происходил переход $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Различное стехиометрическое содержание кислорода в исходном оксиде Fe_3O_4 и фазе $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в данном случае не является препятствием, поскольку большая удельная поверхность наночастиц делает возможным адсорбцию необходимого кислорода из атмосферы.

В работах [76, 82, 83] была предложена методика синтеза фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в присутствии ионов щелочноземельных металлов (в частности Sr^{2+} и Ba^{2+}). Сообщалось, что взаимодействие ионов Ba^{2+} с наночастицами $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе синтеза заключается в увеличении скорости роста и увеличении термической стабильности наночастиц, что уменьшает в конечном образце долю других кристаллических модификаций оксида железа. Другими словами, присутствие ионов щелочноземельных металлов способствует контролю скорости роста и размерных характеристик наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в матрице силикагеля. С другой стороны, ионы Ba^{2+} взаимодействуют по-разному с различными гранями кристалла $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что позволяет синтезировать наноиголки $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с характерной длиной до 2 мкм и толщиной 10÷50 нм [84]. Однако, если добавить слишком много ионов Ba^{2+} , будет формироваться в основном фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [83].

Ещё одним способом синтеза фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является пропитка силикагеля с заданными размерами пор ионными соединениями железа с последующей прокалкой.

Этот подход, в отличие от использования других оксидных фаз в качестве прекурсоров, позволяет уменьшить долю других полиморфных модификаций, образующихся в процессе синтеза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [82, 85]. Как оказалось, использование силикагеля в качестве носителя позволяет ограничить процессы агломерации частиц, что предотвращает образование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и увеличивает термическую стабильность нанесенных наночастиц. Таким образом, для образования фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ важна не только природа предшественника, но и возможность стабилизации железо-оксидной фазы в наноразмерном виде.

Анализ большого количества опубликованных методов получения фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показывает, что в настоящее время отсутствуют воспроизводимые подходы к синтезу систем наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером несколько нанометров без примеси других полиморфов оксида железа. Синтез монодисперсной фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ очень чувствителен к внешним условиям [83]. Содержание примесей других полиморфов в конечном материале может сильно меняться при незначительном изменении параметров синтеза. Таким образом, процесс синтеза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ требует более детального изучения.

Анализ литературных данных позволяет также сделать вывод, что условия стабилизации и размер железо-оксидных частиц являются одними из основных параметров, определяющих их структуру. Формирование активного компонента при нанесении на силикагель или в процессе золь-гельного синтеза при разложении соединений-предшественников активной фазы на ранних стадиях термообработки может приводить к образованию различных форм гидроксидов и оксидов с разными свойствами. Именно поэтому, для создания железооксидных катализаторов на основе $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, необходима информация о начальных стадиях образования активного компонента.

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

Наиболее интересными, с точки зрения возможных применений, являются магнитные свойства $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В первую очередь это коэрцитивная сила, составляющая 20 кЭ. До того, как были охарактеризованы магнитные свойства $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [71], наиболее магнито жесткими оксидными материалами считались гексагональные магнетоплюмбиты, и кобальтовые ферриты, коэрцитивная сила которых составляет около 8 кЭ. И хотя невысокая остаточная намагниченность делает $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ бесперспективным материалом для создания постоянных магнитов, применение этой фазы в магнито записывающих устройствах вполне возможно, учитывая уровень чувствительности современных датчиков.

Кроме необычайно высокой коэрцитивной силы, фаза ϵ -Fe₂O₃ имеет магнитный переход в области температур ~ 110 К. Впервые эффект изменения магнитной структуры ϵ -Fe₂O₃ при пониженных температурах был открыт в работе [86]. Авторы использовали метод нейтронографии для анализа структуры наночастиц ϵ -Fe₂O₃ при различных температурах, вместе с магнитостатическими измерениями. Для объяснения магнитной структуры ϵ -Fe₂O₃ при температурах ниже 110 К была предложена модель «квадратных волн» [86], когда магнитные моменты соседних атомов являются коллинеарными в пределах одного полупериода, и направление намагниченности чередуется с периодом около 10 структурных ячеек.

Более полно этот структурный переход второго порядка был исследован в работе [72]. Авторы указывают на наличие в температурном диапазоне 80–150 К трех последовательных магнитных переходов, в процессе которых спиновая компонента магнитного момента ионов железа Fe³⁺ остается неизменной, в то время как орбитальная компонента резко уменьшается при температуре около 120 К и затем восстанавливается до значений, наблюдаемых при 200 К. Это приводит к потере сильной связи между спиновым магнитным моментом и локальным электрическим полем анионной подрешетки [72]. Такое поведение орбитального момента связано с изменением параметров решетки (ось *c* испытывает повышенное сжатие, по сравнению с осями *b* и *a*). Это проявляется в резком уменьшении коэрцитивной силы и константы магнитной анизотропии.

В то время как данные различных исследователей о магнитной структуре ϵ -Fe₂O₃ при комнатной температуре согласуются между собой, природа формирования магнитного момента оксида железа ϵ -Fe₂O₃ при температурах ниже 150 К все ещё является предметом споров. Некоторые исследователи считают, что переход при температуре 110 К происходит не между коллинеарной ферромагнитной структурой и структурой «квадратных волн» [86], а между двумя скошенными антиферромагнитными решетками, отличающимися углами наклона плоскостей [73,87].

Причиной такого расхождения во мнениях может быть различие в составе исследуемых образцов. Сложности в получении хорошо охарактеризованного образца наночастиц ϵ -Fe₂O₃ не позволяют надеяться на создание системы с заранее заданными параметрами. Небольшие отклонения от условий синтеза фазы ϵ -Fe₂O₃ являются причиной появления примесей других полиморфов. В то же время различия в размерных и структурных характеристиках частиц на сверхмалых масштабах и в способе их получения приводят к различным результатам при исследовании магнитных свойств образцов даже с

малым содержанием примесей. Влияние формы и размера наночастиц на магнитные свойства дисперсного образца может существенно затруднить сравнение результатов различных исследовательских групп.

1.3. Применение метода ФМР для исследования каталитических систем

Традиционно для исследования каталитических систем и реакций с их участием широко применяется метод электронного парамагнитного резонанса. При исследовании методом ЭПР катализаторов, содержащих магнитоупорядоченную фазу, возникают принципиальные трудности, связанные с сильным обменным взаимодействием между ионами магнитной подсистемы. В таких системах наблюдается ферромагнитный резонанс.

В общем случае, ферромагнитный резонанс — это резонансное поглощение внешнего электромагнитного излучения в магнитоупорядоченных веществах. При ферромагнитном резонансе величина квантов энергии $h\nu$, которая определяется значением частоты, лежащей в области сверхвысоких частот ($\nu \sim 10^9 \div 10^{11}$ Гц), мала по сравнению с другими методами исследования. Этот факт делает ферромагнитный резонанс уникальным неразрушающим методом для получения информации о внутренних свойствах обменно-связанных систем, как структуры электронной оболочки отдельных атомов, так и структуры сложных электронно-ионных кристаллов.

1.3.1. Общие положения

Традиционной классической моделью для описания явления ферромагнитного резонанса является следующая схема: полный магнитный момент частицы прецессирует вокруг направления некоторого локального магнитного поля с ларморовской частотой; если частота микроволнового излучения (малого по величине, с магнитной компонентой, направленной перпендикулярно локальному полю) совпадает с частотой прецессии — наблюдается резонансное поглощение. Классическая картина резонанса в ферромагнетике во многом схожа с электронным парамагнитным или ядерным магнитным резонансом с учетом того, что различные взаимодействия в ферромагнетике учтены феноменологически, путем введения некоторого локального поля $\mathbf{H}_{\text{лок}}$, в котором прецессируют ответственные за ферромагнетизм спины.

Уравнение движения для вектора намагниченности \mathbf{M} идеализированного изотропного ферромагнетика вблизи своего равновесия без учета диссипации, предложенное Ландау и Лифшицем, имеет вид:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \times [\mathbf{M}, \mathbf{H}_{\text{лок}}] \quad (1)$$

где $\gamma = g \cdot e / (2m_e \cdot c)$ с – скорость света, m_e – масса покоя электрона, e – заряд электрона, g – фактор Ланде или спектроскопический фактор расщепления. Отметим, что величина определяемого методом ФМР g -фактора не совпадает со значениями для свободного электрона/парамагнитного кристалла, так как, в случае ФМР понятие g -фактора относится к коллективному движению магнитных моментов ионов, сильно взаимодействующих друг с другом. При условии постоянного магнитного поля решение уравнения (1) описывает свободную прецессию вектора намагниченности вокруг этого магнитного поля с ларморовской частотой $\omega_{\text{рез}} = \gamma \cdot H$. Отличие эффективного локального магнитного поля от внешнего H_0 обуславливает смещение резонансной частоты относительно g -фактора свободного электрона.

Для определения условий магнитного резонанса в ферромагнетике необходимо знать внутренние магнитные поля, которые в совокупности с внешним магнитным полем определяют резонансную частоту. Решение уравнения (1), исходя из общих принципов квантовой механики, позволяет, когда это необходимо, рассчитать поведение системы на малых масштабах времени, например, процессы релаксации и тепловой флуктуации [88]. В то же время, данный подход не применим для изучения и моделирования сложных систем, сколько-нибудь приближенных к реальным. Это происходит из-за возрастающей сложности системы уравнений при введении новых факторов, что исключает возможность точного решения.

Для решения уравнения (1) часто применяется упрощенный подход. В его основе состоит исследование характеристик системы, находящейся в термодинамическом равновесии. В этом случае направление вектора намагниченности \mathbf{M} ферромагнетика совпадает с направлением некоторого усредненного внутреннего локального поля $\mathbf{H}_{\text{лок}}$, величина которого определяется через свободную энергию единицы объема образца F :

$$\mathbf{H}_{\text{лок}} = \partial F / \partial \mathbf{M} \quad (2)$$

Равновесная ориентация вектора \mathbf{M} определяется из условия минимизации свободной энергии, и в системе сферических координат с углами θ и φ , её можно найти, воспользовавшись уравнениями:

$$F_{\theta} \equiv \frac{\partial F}{\partial \theta} = 0; \quad F_{\varphi} \equiv \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0, \quad (3)$$

при условии минимизации свободной энергии. В общем случае процедура поиска минимума на поверхности свободной энергии (при условии однородности) может быть достаточно сложной, однако в нескольких предельных случаях решение удается получить аналитически. В первом приближении, ограничиваясь линейными членами разложения F_0

и F_ϕ при малом отклонении вектора намагниченности от положения равновесия, можно найти собственную частоту колебаний намагниченности [89]:

$$\omega_{рез} = \gamma \cdot H_{эфф} = \frac{\gamma}{M \cdot \sin \theta_0} (F_{\theta\theta} \cdot F_{\phi\phi} - F_{\theta\phi}^2)^{1/2} \quad (4)$$

Таким образом, для нахождения $\omega_{рез}$ необходимо располагать полным выражением для части свободной энергии единицы объема кристалла, зависящей от ориентации намагниченности. Взаимодействия, определяющие эту часть свободной энергии, также будут определять положение резонансной линии ферромагнитного резонанса.

В общем случае зависящую от ориентации намагниченности свободную энергию единицы объема кристалла F можно представить в виде следующей суммы [90]:

$$F_a = F_0 + F_\phi + F_{кр} + F_{упр} + F_{обм} + F_{дом}, \quad (5)$$

в которой F_0 — энергия взаимодействия с внешним магнитным полем, которая зависит от угла между намагниченностью и полем, F_ϕ — энергия размагничивающего поля, связанного с анизотропией формы образца, $F_{кр}$ — энергия магнитной кристаллографической анизотропии, зависящая от углов между намагниченностью и главными осями кристалла, $F_{упр}$ — магнитно-упругая энергия, являющаяся функцией направления намагниченности и механических напряжений, $F_{обм}$ — обменная энергия, связанная с пространственной неоднородностью намагниченности, $F_{дом}$ — энергия междоменных граничных слоев.

Роль различных взаимодействий, определяющих внутреннее локальное магнитное поле, может различаться в зависимости от исследуемого вещества и условий эксперимента. Так, если при исследовании методом ФМР внешнее магнитное поле достаточно велико для того, чтобы намагнитить образец до состояния близкого к насыщению, в (5) можно не вводить энергию $F_{дом}$ границ между областями. В таком случае границы области намагниченности совпадают с границами кристалла, и следует рассматривать энергию F_ϕ , возникающую из-за конечных размеров ферромагнетика. Конечность размеров образца, как правило, приводит к неоднородностям намагниченности и, следовательно, к неоднородностям условий резонанса в объеме.

С одной стороны, разница в энергии, связанная с изменением направления намагниченности, или, другими словами, энергия анизотропии, является, по сравнению с полной энергией кристалла, достаточно малой величиной $\sim 10^{-6}$ эВ/атом, на несколько порядков меньшей, чем энергия обменного взаимодействия или энергия химической связи [91]. Однако именно энергия анизотропии определяет важнейшие макроскопические характеристики магнетика, такие как существование остаточной намагниченности,

направление магнитного момента в пространстве, коэрцитивную силу и доменную структуру. При уменьшении размеров ферромагнитных частиц, роль энергии анизотропии в формировании магнитного момента становится определяющей.

Исторически, открытие метода ФМР относят к 1911-1913 году [92], когда В.К. Аркадьев изучал скорость намагничивания железных стержней. В своих экспериментах Аркадьев обнаружил предел скорости намагничивания железа и для объяснения обнаруженных эффектов развил теорию магнитной дисперсии. Несмотря на то, что идея применения этого явления для изучения строения вещества была высказана Я.Г. Дорфманом в 1923 г. [93], развитие метода ФМР начинается в середине XX века, после открытия Е.К. Завойским явления электронного парамагнитного резонанса [94].

Впервые метод ферромагнитного резонанса был применен для исследования структуры никелевых катализаторов, полученных разложением формиата Ni в подсолнечном масле при продувании водорода, в 1964 г. согласно [95]. Наряду со спектрами ферромагнитного резонанса было проведено рентгенографическое и магнитное исследование тех же катализаторов. Было показано, что g-фактор, рассчитанный без учета поправок на кристаллографическую магнитную анизотропную и анизотропию формы, равен 2,22, т. е. частицы имеют сферическую форму [95]. В работе было исследовано влияние процессов прокалики и обезвоживания катализатора на форму линии ФМР, были сделаны выводы о природе анизотропии линии и структуре частиц Ni.

Метод ФМР может применяться для анализа структуры и состава катализаторов, активная фаза которых обладает магнитным порядком. Типичным примером такого катализатора является катализатор пиролизического синтеза углеродных нанотрубок. Метод ФМР может дать полезную информацию о характерных размерах и форме наночастиц катализатора. Так в работе [96] методом ФМР были исследованы образцы на основе наночастиц Co, используемые в качестве катализатора для синтеза углеродных нанотрубок. Авторами было обнаружено появление магнитной анизотропии в слоях наночастиц, нанесенных на силикагель в ходе высокотемпературной обработки, что, как было показано авторами работы, может использоваться для контроля над изменениями формы наночастиц катализатора.

Другим интересным фактом является то, что в ходе синтеза ферромагнитные частицы активной фазы катализатора могут попадать внутрь синтезируемой нанотрубки, что, во-первых, может быть использовано для защиты металлических наночастиц от агрессивной химической среды, а во-вторых, приводит к изменениям свойств самих наночастиц из-за взаимодействия со структурой нанотрубки. Так, в работе [97] исследовали наноиголки железа, находящиеся внутри многослойных углеродных

нанотрубок. При помощи метода ФМР авторам удалось определить наличие в образцах трех различных фаз карбида FeC_3 а также наличие парамагнитных атомов железа на поверхности нанотрубок. Кроме того, авторам удалось показать наличие в образце суперпарамагнитных частиц. Полученные результаты свидетельствуют о широких возможностях метода ФМР при исследовании подобных систем.

В работе [98] также сообщается об исследовании ферромагнитных частиц железного катализатора в однослойных углеродных трубках. Авторы обнаружили, что в ходе синтеза, кроме нанотрубок диаметром $1.5 \div 2$ нм, образуются частицы железа диаметром $5 \div 40$ нм покрытые слоем графена. Такие системы могут найти применение в ряде областей технологии, объединяя в себе уникальные свойства углеродных нанотрубок и возможность магнитной сепарации.

Ещё одним интересным объектом, обладающим магнитным порядком, с точки зрения гетерогенного катализа являются перовскиты. Термин перовскиты объединяет большое число соединений, со структурой, аналогичной структуре CaTiO_3 , обладающих уникальными свойствами, среди которых высокотемпературные сверхпроводники, сегнетоэлектрики и магнитные полупроводники. Как катализаторы перовскиты применяются для очистки выхлопных газов, в реакциях беспламенного сжигания, а также для создания топливных элементов.

В работе [99] исследовали перовскит со структурой $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0.1$). Авторы обнаружили зависимость между спектрами электронного магнитного резонанса (ЭПР и ФМР) и активностью катализатора. При одних и тех же стехиометрических коэффициентах, те образцы, в спектре которых имелся вклад от парамагнитных ионов, показывали меньшую активность. При этом в ходе дезактивации катализатора появлялся парамагнитный вклад. В спектрах некоторых образцов после регенерации наблюдалось появление широкой ферромагнитной составляющей, указывающей на формирование ферромагнитных доменов, связанных, по мнению авторов, с образованием кластеров O_{ads}^- в присутствии кислородных вакансий во внутренних областях, где невозможны реакции с адсорбируемыми веществами.

При исследовании каталитических систем методом ФМР, перед исследователями встаёт нетривиальная задача по анализу формы линии поглощения, ширина которой из-за неоднородного уширения может достигать нескольких килоэрстед. Для извлечения полезной информации широко применяется метод моделирования формы линии поглощения. Авторы работы [100] исследовали железосодержащие катализаторы на основе оксида и карбида железа, с частицами различного размера. Моделирование линий

поглощения позволило разделить составляющие резонансного сигнала от различных наночастиц и вычислить их соотношения.

Метод ФМР успешно применяется вместе с другими методами для комплексного анализа соединений [101,102]. Среди объектов, сложность структуры которых требует привлечения широкого круга методов исследования — системы на основе слоистых двойных гидроксидов. Помещение в слоистые двойные гидроксиды магнитных наночастиц позволяет рассматривать эти системы в качестве потенциальных агентов доставки лекарств и магнитоотделяемых катализаторов. Примером исследования таких систем может служить работа [103] в которой авторы исследовали системы на основе биметаллических частиц Co-Ni, помещенные в слоистые двойные гидроксиды. Исследование методом ФМР позволило авторам определить средние размеры магнитных наночастиц, основываясь на явлении суперпарамагнитного сужения линии при повышении температуры.

1.3.2. Электронный магнитный резонанс магнитных наночастиц.

Суперпарамагнетизм

Ферромагнитный резонанс является уникальным неразрушающим методом исследования дисперсных магнетиков с характерным размером частиц от одного до нескольких сот нанометров, находящихся в частности, в пористой матрице, что является дополнительной трудностью при изучении таких систем другими методами. Метод ФМР имеет высокую чувствительность (при прочих равных условиях примерно на 3 порядка выше чувствительности метода ЭПР) и позволяет исследовать системы в режиме *in-situ*, т.е. непосредственно в ходе физико-химического процесса.

Одной из особенностей поведения магнетика, проявляющейся при уменьшении размеров частиц, является суперпарамагнетизм. Это явление возникает в системах, состоящих из однодоменных наночастиц. Наличие магнитного упорядочения не означает, что частица обязательно имеет остаточную намагниченность, равную намагниченности насыщения при заданной температуре. Дело в том, что направление магнитного момента частицы определяется как внешним магнитным полем, так и внутренними полями магнитной анизотропии (кристаллографической, анизотропии формы и др.). Энергию такой системы описывает сложная многомерная поверхность, которая имеет множество локальных минимумов. Под действием тепловых флуктуаций магнитный момент частицы как целое может изменять направление, переходить из одного метастабильного состояния в другое. Это приводит к изменению фундаментальных свойств частиц, определяющих их области применения.

Ярким примером служит изменение гистерезисных свойств малой магнитной частицы, находящейся в метастабильном состоянии, которые можно рассматривать как эволюцию намагниченности в зависимости от внешнего магнитного поля. Например, принципиальным ограничением на размер индивидуальных элементов для систем магнитной памяти является достаточно большой энергетический барьер, который позволил бы системе находиться в определенном метастабильном состоянии в течение большого периода времени.

Суперпарамагнитные наночастицы могут, в частности, применяться в качестве носителей для адресной доставки лекарственных препаратов. Действительно, в отличие от частиц, обладающих ненулевой остаточной намагниченностью, использование в качестве носителей суперпарамагнитных частиц исключает образование агломератов из-за магнитных межчастичных взаимодействий и, таким образом, не вызывает нарушения кровотока в организме [68].

Для малых (нанометровых) частиц основной вклад в энергию магнитной анизотропии F_a (5) вносят кристаллографическая анизотропия и анизотропия поверхности. При уменьшении размера ферромагнитной частицы анизотропная часть магнитной энергии в определенный момент сравнивается с тепловой энергией $k_B T$. Это приводит к тому, что магнитный момент частицы начинает спонтанно изменять свое направление в пространстве. Такое поведение называется суперпарамагнитным, поскольку в его процессе устанавливается термодинамически равновесная величина намагниченности ансамбля частиц, аналогично ситуации наблюдаемой в парамагнетике, с той лишь разницей, что полный магнитный момент частицы, много больше магнитного момента атома или иона.

Аналогично с вводимым в теории спектроскопии электронного парамагнитного резонанса параметром «времени релаксации», можно определить характерное время релаксации τ для суперпарамагнитной частицы, как время, в течение которого остаточная намагниченность частицы из-за тепловых флуктуаций ее магнитного момента уменьшается в e раз. Зависимость времени релаксации от отношения величины энергии анизотропии и энергии тепловых флуктуаций $k_B T$ можно записать следующим образом [104]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a^{cluster}}{kT}\right), \quad (6)$$

где $\tau_0 \sim 10^{-9} \div 10^{-13}$ сек.

Если время τ меньше характерного времени регистрации применяемого метода исследования, то наблюдается суперпарамагнитное поведение частиц. При этом температуру, равную $T = \ln^{-1}(\tau/\tau_0) E_a^{cluster}/k$ называют температурой блокировки. Такое описание явления суперпарамагнетизма называется барьерным подходом, который впервые был предложен Неелем в 1949 г. [105].

Например, если частица заданного объема при исследовании методом ФМР на определенной частоте и при заданной температуре обнаруживает суперпарамагнитные свойства, то при другой частоте или температуре она может вести себя как однодоменная частица с постоянным магнитным моментом, который практически не испытывает термических флуктуаций. При использовании радиоспектрометра X-диапазона ($\nu_{с.в.ч.} \approx 10$ ГГц) при комнатной температуре суперпарамагнитное поведение наблюдается, как правило, для частиц размером $\sim 1 \div 50$ нм в зависимости от магнитных характеристик и величины магнитной анизотропии частицы. Несмотря на очевидную упрощенность модели и отсутствие описания переходного процесса, данный подход является достаточно удобным способом для оценки параметров распределения частиц дисперсного магнетика по размерам путем сравнения температур блокировки — параметра легко определяемого из зависимости характеристик спектра поглощения ФМР (в первую очередь ширины и интенсивности) от температуры.

Таким образом, ферромагнитный резонанс является одним из немногих методов исследования, позволяющих получать информацию о структуре и магнитных свойствах наночастиц на всех стадиях процесса приготовления, в том числе и в режиме *in-situ*, и о границах их устойчивости при дальнейшей термической обработке.

Теоретическая модель суперпарамагнитных наночастиц одного размера и формы в диамагнитной матрице впервые предложена де Биаси в работе [106]. Авторы воспользовались приближенным условием резонанса, которое можно записать в виде:

$$h\nu/g\beta = H + \alpha H_A + H_S \quad (7)$$

где H — внешнее магнитное поле, H_A — внутреннее поле кристаллической анизотропии формы и H_S — размагничивающее поле. Параметр α соответствует углу между направлением внешнего поля и осью кристаллографической анизотропии.

Для флуктуирующего момента суперпарамагнитной частицы необходимо проводить усреднение по всем направлениям магнитного момента. Поэтому для слагаемого кристаллографической анизотропии можно записать среднюю энергию кристаллографической анизотропии как:

$$F_A = \alpha \langle K \rangle = \alpha H_A \langle M \rangle, \quad (8)$$

где K – константа кристаллографической анизотропии. Тогда среднее поле кристаллографической анизотропии суперпарамагнитной частицы:

$$H_A = \frac{\langle K \rangle}{\langle M \rangle} = \frac{K \langle P_n(\cos \theta) \rangle}{I_S \langle \cos \theta \rangle} = H_A^0 \frac{\langle P_n(\cos \theta) \rangle}{\langle \cos \theta \rangle}, \quad (9)$$

где H_A^0 – поле кристаллографической анизотропии массивного материала, P_n – полином Лежандра, степень n которого зависит от типа кристаллической решетки (2 — для аксиальной симметрии, 4 — для кубической), угол θ — угол между кристаллографической осью и направлением внешнего магнитного поля.

Так как магнитный момент типичной суперпарамагнитной частицы (более 1000 атомов) существенно превышает магнетон Бора, усреднение по статистически равновесному распределению направлений вектора намагниченности, можно проводить простым интегрированием, пренебрегая дискретностью разрешенных уровней, что даст выражение:

$$H_A = H_A^0 \frac{1-3x^{-1} \coth x + 3x^{-2}}{\coth x - x^{-1}} \quad (10)$$

для аксиальной симметрии и:

$$H_A = H_A^0 \frac{1-10x^{-1} \coth x + 45x^{-2} - 105x \coth x^{-3} + 105x^{-4}}{\coth x - x^{-1}} \quad (11)$$

для кубической, где $x = I_S V H / kT$ — безразмерный параметр, отражающий отношение полной магнитной энергии частицы к энергии тепловых флуктуаций (6).

Расчет размагничивающего поля ведется аналогичным образом с использованием уравнения:

$$H_S = -\Delta N \langle M \rangle \quad (12)$$

следовательно, получаем:

$$H_S = H_S^0 (\coth x - x^{-1}), \quad (13)$$

где $H_S^0 = \Delta N \cdot M$.

В дальнейшем данная модель была развита и применена для анализа и расчета спектров суперпарамагнитных наночастиц в боратном стекле [107]. Авторам удалось достичь достаточно высокого совпадения теоретических расчетов с экспериментом. Следует отметить, что аналитическое решение указанных уравнений возможно только для случая слабой кристаллографической анизотропии. В этом случае, динамика магнитного момента отдельной частицы хорошо известна и может быть рассчитана с применением уравнений Ландау-Лившица, Блоха-Блюмберга, Гильберта или Каллена [108]. Решение этих уравнений для случая парамагнитных ионов в твердом теле даст линию поглощения Лоренца, однако для случая ферромагнитных частиц, реальная форма линии, в особенности в низких магнитных полях, будет сильно отличаться от лоренцевской, так

как в области низких магнитных полей намагниченность ферромагнитной частицы не равна намагниченности насыщения [108].

1.3.3. Возможности метода ФМР для исследования физико-химических процессов в режиме *in-situ*

В последнее время в мире возрос интерес к возможностям метода ФМР для исследования физико-химических процессов. Во многом это связано с развитием аппаратных возможностей, в том числе для регистрации спектров ферромагнитного резонанса в режиме *in-situ*. Метод ФМР в настоящее время является одним из основных методов исследования магнитных свойств материалов. При исследовании функциональных материалов на основе магнитных наночастиц метод ФМР выходит на первый план как неразрушающий метод, обладающий чрезвычайно высокой чувствительностью.

Одной из основных проблем при исследовании начальных стадий образования систем, содержащих парамагнитные ионы, является уширение линий поглощения при повышенных температурах, что приводит к наложению или полному исчезновению резонансного поглощения [109]. Для преодоления этих трудностей для записи спектра поглощения образец часто охлаждается до температур ниже комнатной. В то же время, для таких ферромагнитных материалов как Co, Ni, Fe и оксиды железа, при температурах ниже температуры Кюри, ферромагнитное резонансное поглощение слабо зависит от температуры.

Даже малые изменения структуры наночастиц могут приводить к радикальным изменениям их магнитных свойств. Ферромагнетизм — это объемное свойство вещества, но благодаря большому значению отношения поверхности к объему, магнитные свойства наночастиц крайне чувствительны ко многим процессам, происходящим на поверхности [110,111].

Спектроскопия ФМР является перспективным методом для исследования процессов *in-situ* образования магнитных наночастиц, полученных путем молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности монокристалла. Перспективы применения таких систем в спинтронике требуют создания метода контролируемого синтеза систем с заранее заданным набором параметров. Примером такой работы могут служить исследования в режиме *in-situ* наночастиц железа, образующихся при нанесении малых количеств атомов Fe (объем, эквивалентный нескольким монослоям) на поверхность монокристалла арсенида индия. [112]. В данном случае использование метода ФМР позволило получить информацию о магнитных свойствах, вычислить параметры

магнитной анизотропии образующихся систем непосредственно в ходе синтеза. В частности, было обнаружено значительное различие в значениях константы кристаллографической анизотропии измеренной в экспериментах в режиме *in-situ* и полученной ранее для *ex-situ* экспериментов. Как указывают авторы, это связано с нанесением на конечном этапе синтеза на образец тонкой пленки золота или серебра для защиты от окисления. Данный результат убедительно показывает необходимость *in-situ* исследований для правильной интерпретации данных.

При исследовании наноразмерных частиц, благодаря большой доле поверхностных атомов, использование ФМР позволяет изучать процессы адсорбции, взаимодействие нанесенных частиц с носителем, химическую модификацию частиц, которая может быть связана с гетерогенной реакцией. Важной характеристикой каталитических систем является их термическая стабильность. Причем, кроме спекания частиц, т.е. перераспределения атомов между частицами при повышенных температурах, важны процессы перестройки и перегруппировки атомов самой частицы, например, кристаллизация [113].

Высокая чувствительность метода ФМР позволяет проводить эксперименты в режиме *in-situ*, связанные с изучением начальных стадий формирования и эволюции магнитных частиц. Использование метода ФМР позволяет преодолеть ограничения, обусловленные сравнительно низкой концентрацией активного компонента и проводить исследования в широком интервале концентраций.

Использование метода ФМР в режиме *in-situ* для анализа состояния катализатора непосредственно в ходе протекания химической реакции, позволило авторам работы [114], исследовавшим катализатор $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ димеризации бутена, определить, что наночастицы никеля, которые, как считалось, являются активными центрами для процесса олигомеризации, в этом процессе не играют никакой роли, хотя на их долю приходится наибольшее количество никеля в катализаторе. Как предполагают авторы, каталитической активностью, по-видимому, обладают ионные соединения никеля, хотя следует отметить, что неопровержимых доказательств их существования получено не было. Это произошло потому, что из-за очень малого времени релаксации для Ni^+ и Ni^{2+} их регистрация методом ЭПР невозможна в условиях реакции. Данная ситуация является примером принципиальных ограничений метода электронного парамагнитного резонанса, с которыми сталкиваются исследователи при исследовании каталитических систем на основе Co, Ni, Fe и химических реакций с их участием в режиме *in-situ*.

Важным вопросом при исследовании катализаторов является взаимодействие частиц активной фазы между собой. При проведении температурных исследований метод

ФМР позволяет наблюдать за процессами спекания и разрушения частиц активной фазы, магнитными переходами в частицах, вызванными изменением температуры. Из анализа линии ФМР можно получить данные о степени влияния магнитных частиц друг на друга. Условия резонанса для наночастицы определяются не только внутренними параметрами — магнитной анизотропией и формой частицы, но также и взаимодействием с окружающими частицами. Это взаимодействие может проявляться в изменении локального магнитного поля, в котором находится частица, в изменении результирующего магнитного момента частицы из-за диполь-дипольного взаимодействия, и даже приводить к скачкообразному изменению направления магнитного момента частицы без изменения направления внешнего магнитного поля. Последнее явление приводит к появлению в спектре ФМР шумоподобной составляющей, получившей название тонкой структуры спектров ФМР [115].

Таким образом, метод ФМР в режиме *in-situ* является мощным инструментом для исследования каталитических систем при повышенных температурах, в контролируемой атмосфере, в условиях реальной каталитической реакции.

1.3.4. Применение метода ФМР для исследования адсорбции

Первыми работами по исследованию катализаторов при помощи метода ФМР является ряд работ Селвуда по исследованию хемосорбции, описанные в его монографии [116]. Применение магнитных методов для исследования процессов хемосорбции возможно только в том случае, если отношение числа поверхностных атомов к объемным, составляет значительную величину ($>0.1 \div 0.2$). Это условие соблюдается для кристаллов Ni, размер которых меньше 5 нм, т. е. для кристаллов в магнитном отношении, ведущих себя как суперпарамагнетики. Такие размеры позволяют проводить исследование хемосорбции методом ферромагнитного резонанса. Так в работе Селвуда по исследованию хемосорбции H₂ методом ФМР изучали катализаторы на основе нанесенных на SiO₂ или алюмосиликат наночастиц Ni, средний размер которых составлял 10 ÷ 50 Å.

Катализаторы с содержанием 1 ÷ 50% Ni были получены пропиткой SiO₂ раствором Ni(NO₃)₂ с последующим высушиванием и восстановлением при 350⁰ С. Хемосорбированный в процессе восстановления водород откачивали при 350⁰ С, спектр ферромагнитного резонанса записывали до и после напуска водорода. Наиболее подробно был исследован катализатор, содержащий 10% Ni. Было обнаружено, что ширина линии в пределах ошибки эксперимента не изменяется при напуске водорода и остается равной

470±30 Э, при этом амплитуда сигнала уменьшается на 15-25%. Не изменяется при пуске водорода и g-фактор, который в данном случае был равен 2,22. Как и следовало ожидать, уменьшение амплитуды зависело от размера частиц Ni. Так, для промышленного катализатора со средним размером частиц Ni 4 нм уменьшение амплитуды составляло только 6%, а для упомянутого выше катализатора с 10% Ni, содержащего частицы Ni со средним размером 1,5 нм, уменьшение амплитуды составляло ~18%.

Селвуд показал, что уменьшение амплитуды происходило линейно с увеличением количества хемосорбированного водорода. Таким образом, качественно метод ферромагнитного резонанса подтверждает данные, полученные статическими или низкочастотными магнитными методами. Однако Селвуд указывает, что основным преимуществом метода ферромагнитного резонанса по сравнению с другими магнитными методами является его высокая чувствительность. Он полагает, что используя катализаторы с малым содержанием Ni, можно получить очень маленькие кристаллы Ni, содержащие подавляющее число атомов Ni на поверхности частиц, что приведет к резкому изменению интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса.

Как отмечается в работе [95], метод ФМР при исследовании процессов хемосорбции не имеет преимуществ в отношении количественных результатов. Вопрос о чувствительности метода ФМР довольно сложен, кроме того при измерении методом ФМР используются небольшие количества исследуемого вещества (0,1-10 мг), что делает невозможным получение количественных адсорбционных данных.

В работе [117] авторы исследовали катализаторы Ni/Silica с различными размерами частиц методами статических магнитных измерений и ФМР. Как было показано, изменение размеров частиц не оказывало влияния на температуру Кюри, в то время как хемосорбция кислорода и частичное окисление Ni приводило к существенным сдвигам температуры Кюри.

Достоинством метода ФМР является также возможность получения принципиально новой информации о структуре и свойствах исследуемого катализатора, которую невозможно получить другими методами. В работе Андреева и Селвуда [118] приводятся данные исследований процесса хемосорбции различных газов на поверхности частиц Ni, нанесенных на силикагель, методом ФМР. Как сообщается, авторам не только удалось достичь чувствительности на несколько порядков выше, чем в классическом методе, но и получить принципиально новые данные о влиянии магнитной анизотропии частиц на процессы адсорбции.

В работе [119] методом ФМР проведено исследование магнитных характеристик наночастиц Co, нанесенных на Al₂O₃, и их поведения при адсорбции CO. Было

обнаружено, что адсорбция CO приводит к уменьшению интегральной интенсивности спектра ФМР, однако резонансное поглощение не исчезает полностью. Это объясняется тем, что атомы Co, расположенные на поверхности наночастицы и участвующие в процессе адсорбции CO, уже не участвуют в формировании результирующего магнитного момента частицы, в то время как атомы, находящиеся в объеме частицы, сохраняют свои магнитные свойства.

Анализ большого количества литературных данных, опубликованных в последнее время, свидетельствует о том, что создание и исследование каталитических систем на основе наночастиц по-прежнему является актуальной задачей. Определяющим фактором при использовании активного компонента в виде наночастиц является не столько увеличение эффективной поверхности, сколько возникновение новых свойств, не характерных для массивного материала. Согласно [3] одной из причин изменения каталитических свойств при переходе в наноразмерную область является способность наноразмерного материала находиться в метастабильном состоянии в условиях каталитической реакции. Кроме того некоторые структурные модификации вещества стабильны только в наноразмерном виде, как например ϵ -Fe₂O₃. Исследования фазы ϵ -Fe₂O₃ начались сравнительно недавно [71] и до недавнего времени исследователям не удавалось получить этот материал без примеси других структурных полиморфов, что может быть связано с недостатком информации о начальных стадиях образования фазы ϵ -Fe₂O₃. Это ограничение имеет принципиальный характер, так как исследование дисперсных систем с размером наночастиц <10 нм структурными методами (РФА и Мёссбауэровская спектроскопия) затруднено из-за принципиальных ограничений, связанных с малым размером области когерентного рассеяния и усреднением магнитного момента из-за явления суперпарамагнетизма.

В то же время, одним из способов исследования структуры магнитоупорядоченных частиц является исследование их магнитных свойств. Одним из современных методов исследования магнитных свойств является метод ФМР, сочетающий высокую чувствительность и возможность проведения экспериментов в режиме *in-situ* в условиях контролируемой атмосферы при повышенных температурах. Данная работа посвящена исследованию систем на основе ϵ -Fe₂O₃, начальных стадий образования магнитных наночастиц в этих системах, изменению свойств наночастиц в ходе химической реакции и особенностей магнитной структуры наночастиц ϵ -Fe₂O₃ с размером <10 нм методом ферромагнитного резонанса в сопоставлении с данными других методов.

Глава 2. Методика эксперимента. Объекты исследований

2.1. Методика приготовления системы нанесенных наночастиц ϵ -Fe₂O₃/SiO₂

Для приготовления катализаторов использовали силикагель марки КСКГ с удельной поверхностью 287 м²/г, средним диаметром пор 14 нм, объемом пор 0.81 см³/г (ООО «ХромАналит») и гептагидрат сульфата Fe(II), FeSO₄×7H₂O (Acros Organics). Гранулы силикагеля (фракция 0.25-0.5 мм) пропитывали по влагоемкости водным раствором сульфата Fe(II), сушили в течение суток при комнатной температуре и затем в течение 4-х часов при температуре 110 °С. Отдельные пробы образца FeSO₄/SiO₂ прокаливали при разной температуре (400, 500, 600, 700 и 900 °С) в воздушной атмосфере в течение 4-х часов. Полученные образцы обозначены: nFS400, nFS500, nFS600 и т.д. Трехзначное число в конце обозначения соответствует температуре прокаливания образцов (°С), число n в начале обозначения приблизительно соответствует расчетной концентрации железа в образце в массовых процентах после процедуры пропитки по влагоемкости. Приготовление образцов проводилось в группе гидрогенизационных процессов Института катализа СО РАН под руководством Г.А. Бухтияровой.

При исследовании методом Мёссбауэровской спектроскопии использовали образцы обогащенные изотопом железа ⁵⁷Fe, содержание ионов железа ⁵⁷Fe составляло около 10% от общего числа. В качестве примера в табл. 1 приведены данные по химическому составу образца на различных стадиях приготовления.

Таблица 1 Химический состав образца 4FS на различных стадиях приготовления.

Т термообработки, °С	Содержание, масс.%		SO ₄ ²⁻ /Fe, мольное
	Fe	SO ₄ ²⁻	
110	4.18	5.61	0.78
400	4.35	5.4	0.73
500	4.27	3.06	0.42
600	4.28	2.43	0.33
700	4.47	0.21	0.03
900	4.60	< 0.21	< 0.03

В образцах с другим содержанием железа химический состав изменяется аналогичным образом — в зависимости от вариаций температуры прокалики может

меняться содержание сульфатных групп в образце, и как следствие, относительное содержание ионов железа.

2.2. Физические методы исследования.

Статические магнитные измерения проводили с помощью вибрационного магнетометра (температурный диапазон 4.2÷300 К) и установки PPMS-6000 (Quantum Design) (температурный диапазон 300÷1000 К), в лаборатории сильных магнитных полей Института физики СО РАН

Спектры рентгенофазового анализа измеряли с помощью установки: XTRA (Швейцария) с использованием излучения $\text{Cu } K_{\alpha}$ (длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с шагом сканирования по 2θ равным 0.05° и временем накопления в точке 3 сек. Из дифракционных данных рассчитывали межплоскостные расстояния (d_{hkl}), относительные интенсивности дифракционных пиков (I_{hkl}), которые сравнивали с данными для предполагаемых фаз из банка данных ICDD. Точность определения d_{hkl} составляла 0.005 – 0.001 \AA , интенсивность дифракционных линий $\Delta \approx 5\text{-}10\%$, от определяемых значений.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм. При подготовке образцов для проведения экспериментов ПЭМ ВР, частицы катализаторов наносили диспергированием взвеси образца в спирте на медную сетку с использованием ультразвукового диспергатора. Измерения проводили в лаборатории структурных методов исследования Института катализа СО РАН.

Мёссбауэровские исследования выполнены при комнатной температуре с источником ^{57}Co (Cr) – на порошковых поглотителях толщиной 0.5мм. Изомерные химические сдвиги измеряли относительно металлического железа $\alpha\text{-Fe}$. Измерения проводили в Институте физики СО РАН.

2.3. Исследование систем с использованием метода ФМР в режимах *in-situ* и *ex-situ*

Регистрацию спектров поглощения ЭМР проводили при помощи радиоспектрометра электронного парамагнитного резонанса Bruker ELEXSYS 500, оснащенного электромагнитом, который позволяет проводить измерения во внешнем магнитном поле от -14000 Э до 14000 Э, и генератором СВЧ излучения в диапазонах 9,8 ГГц (X-band) и 34 ГГц (Q-band). Для проведения экспериментов при повышенной температуре использовали высокотемпературный резонатор ER4114НТ для работы в диапазоне температур 300÷1300 К. Измерения при пониженных температурах проводили

при помощи температурной приставки ER4131VT (диапазон рабочих температур 100÷550 К) для работы со стандартным прямоугольным резонатором ER4102ST с модой TE₁₀₂.

Применение популярного в ЯМР спектроскопии метода импульсной регистрации спектра в случае исследования систем электронных спинов, связанных сильным обменным взаимодействием (в случае ферромагнитных наночастиц), не дает заметного выигрыша в чувствительности из-за короткого времени релаксации и широких линий поглощения (характерная ширина ~1000 Э). Поэтому в данной работе использовался спектрометр, работающий в режиме непрерывной развертки по полю.

В ходе исследований образец контролируемой массы помещали в кварцевую ампулу в центр СВЧ резонатора спектрометра. Для контроля интенсивности поглощения и точного определения g-фактора использовали эталон на основе Mn²⁺ в MgO.

Известно, что точность определения абсолютной интенсивности сигнала поглощения методом электронного магнитного резонанса, не может превышать 30 % при сравнении двух образцов различной природы. Это обусловлено наличием систематической приборной ошибки (изменение параметров резонансного поглощения в зависимости от конфигурации СВЧ поля) и различием в нерезонансном поглощении электрической компоненты СВЧ поля в зависимости от природы образца, в том числе содержания адсорбированной воды — хорошего поглотителя СВЧ.

Все сравнения интенсивности поглощения в экспериментах *ex-situ* проводили с учетом этой погрешности. В отдельных случаях, для исключения влияния адсорбированной воды образцы прокаливали при повышенной температуре непосредственно до начала эксперимента в идентичных условиях. Это относится и к проведению экспериментов *in-situ* в области повышенных температур.

Для проведения *in-situ* исследований при повышенных температурах в условиях контролируемой атмосферы использовали высокочастотный резонатор специальной конструкции. Типичная схема эксперимента *in-situ* ФМР приведена на рис. 1.

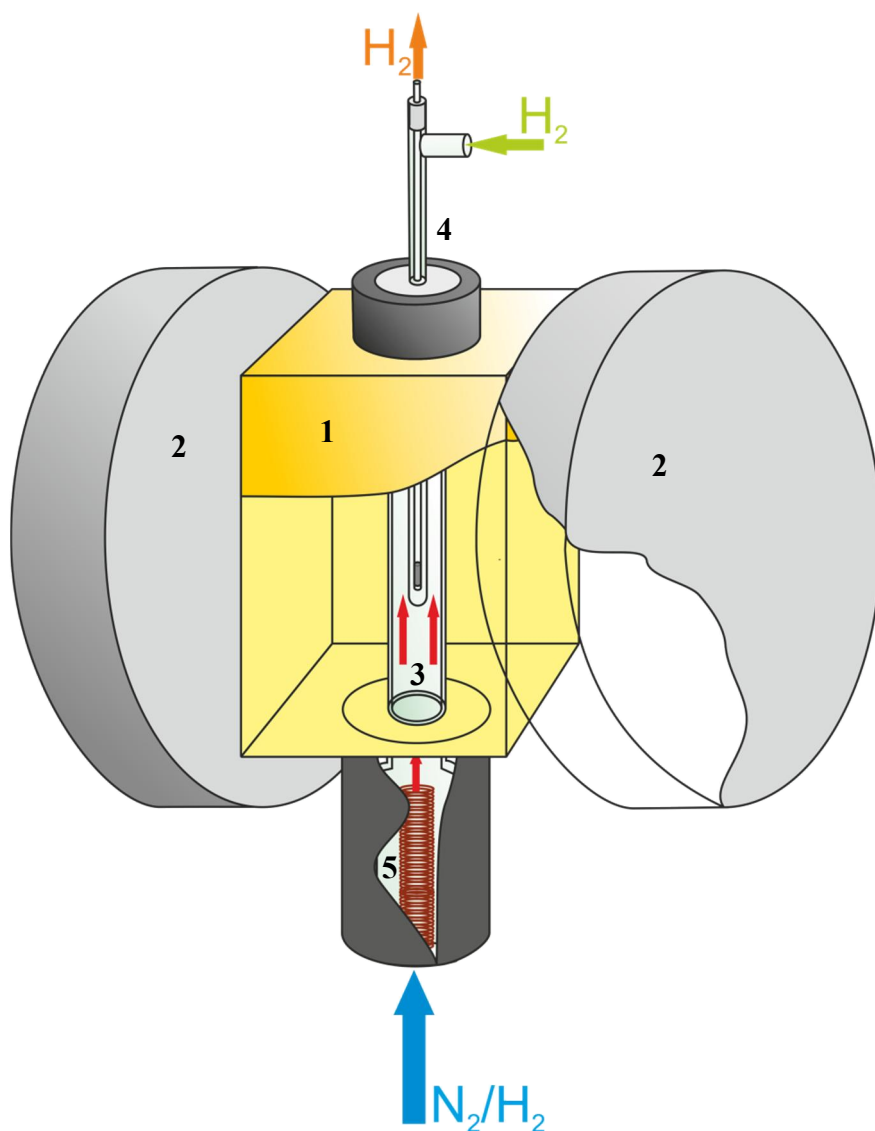


Рис. 1 Схема эксперимента *in-situ* ФМР по восстановлению нанесенного катализатора в токе водорода. 1 – резонатор спектрометра; 2 – полюса постоянного электромагнита; 3 – кварцевая дьюаровская трубка; 4 – кварцевый проточный реактор с образцом и термопарой; 5 – нагревательный элемент (находится в токе смеси газов N_2/H_2 (93 % / 7 %) для предотвращения окисления нагревательного элемента).

В ходе эксперимента ампула с исследуемым образцом помещали в кварцевую дьюаровскую трубку, находящуюся в резонаторе радиоспектрометра. Нагревательный элемент находился также в дьюаровской трубке вне резонатора, в связи с потерей чувствительности метода при помещении в резонатор токопроводящих элементов. Нагрев осуществляли током горячего газа внутри дьюара, температура образца контролировали при помощи термопары, находящейся непосредственно вблизи исследуемого образца. Для экспериментов, проводимых в контролируемой атмосфере, использовали кварцевый реактор, через который пропускали газовый поток определенного состава.

Глава 3. Нанесенные наноразмерные частицы ϵ -Fe₂O₃/SiO₂.

Как было отмечено в главе 1, в литературе описано большое количество различных подходов к синтезу систем наночастиц ϵ -Fe₂O₃. Главным образом известные методы основаны на прокалке исходных наночастиц оксидов железа γ -Fe₂O₃ [71,74], Fe₃O₄ [81], и даже α -Fe₂O₃ [79]; или на температурной обработке мезопористой матрицы носителя, содержащей ионные соединения-предшественники [82]. Часто целью авторов является получение наиболее крупных частиц ϵ -Fe₂O₃. Известны примеры синтеза частиц с размером ~200 нм (сферической формы) или в виде иголок с характерной длиной около 2 мкм [84]. В указанных случаях используются добавки ионов Ba²⁺ и Sr²⁺ [83], которые приводят к модификации поверхности и изменению термодинамически равновесной структуры частицы.

Для изучения роли размерных эффектов в формировании как магнитных свойств наночастиц оксида железа ϵ -Fe₂O₃, так и каталитических свойств фазы ϵ -Fe₂O₃, необходимо исследовать систему наночастиц с характерным размером <10 нм и желательно узким распределением частиц по размерам. Однако до недавнего времени в открытой литературе отсутствовало описание метода синтеза систем на основе ϵ -Fe₂O₃ с размерами наночастиц <10 нм без примеси других полиморфов. Отсюда вытекает необходимость развития, как способов синтеза таких систем, так и методов исследования наночастиц с характерным размером <10 нм, прежде всего в режиме *in-situ* для исследования начальных стадий образования наночастиц.

3.1. Исследование исходных компонентов.

В качестве исходного сырья для пропитки силикагеля раствором Fe²⁺ использовали реактив гептагидрат сульфата Fe(II), FeSO₄×7H₂O (Acros Organics) (ACS, 99+%, CAS 7782-63-0). Учитывая высокую чувствительность метода синтеза систем ϵ -Fe₂O₃, к наличию примесей в исходных реагентах, в ходе работы реактив, используемый для синтеза Fe-содержащих частиц предшественников, исследовали различными методами. В спектрах поглощения электронного магнитного резонанса было обнаружено наличие нескольких примесей на уровне, недоступном для рентгенофлюоресцентного анализа.

На рис. 2 приведен спектр ЭПР сульфата Fe(II). Большая величина спин-орбитального взаимодействия в случае иона Fe²⁺ приводит к короткому времени релаксации и сильному уширению спектра ЭПР. В связи с этим, регистрация резонансного спектра поглощения иона Fe²⁺ становится возможной лишь при температуре ~10 К [120]. Хорошо известно, что сульфат Fe(II) легко переходит в сульфат Fe(III) [121].

Поэтому наблюдаемые при комнатной температуре в спектре FeSO_4 достаточно широкие линии в области g-факторов 2 и 3.8 (рис. 2), можно отнести к ионам Fe^{3+} , которые неизбежно присутствуют в образце.

На фоне широкого поглощения в диапазоне от ~ 2000 до 5000 Э наблюдается большое количество менее интенсивных линий с шириной $\sim 40\div 60$ Э. При изменении положения образца относительно внешнего магнитного поля сохраняется общий вид спектра, в то же время на любом участке спектра наблюдается смена положения и формы индивидуальных линий меньшей интенсивности (рис. 2(б, в)). При неизменном положении образца в резонаторе спектрометра наблюдается строгая воспроизводимость структуры спектра в независимых экспериментах.

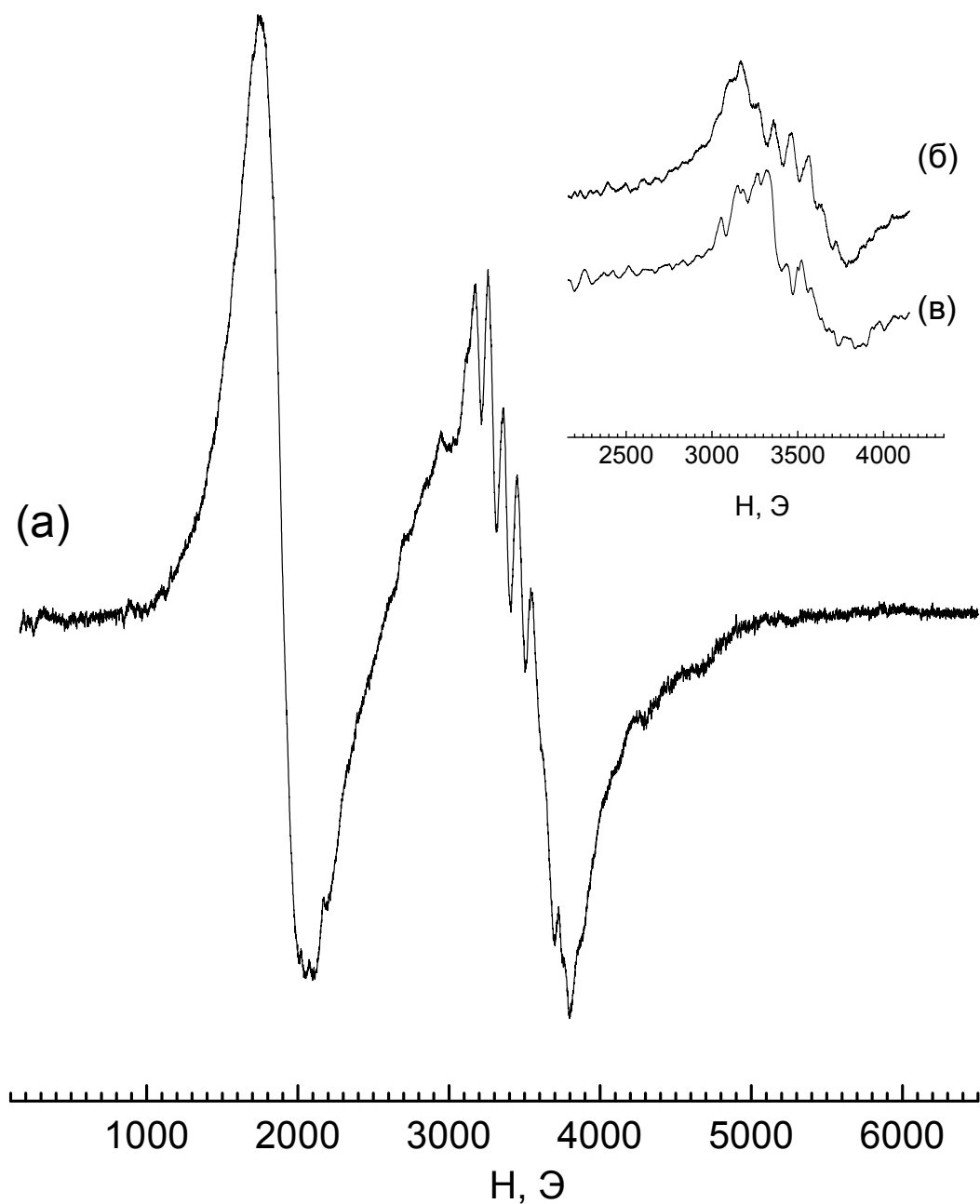


Рис. 2 Общий вид спектра электронного магнитного резонанса поликристаллического образца сульфата Fe(II) гептагидрата, ACS, 99+%, CAS 7782-63-0 – (а). Последовательность спектров, полученных при различных ориентациях образца относительно внешнего магнитного поля – (б, в). Температура регистрации комнатная.

Подобное поведение является весьма необычным для спектроскопии ЭПР дисперсных образцов, содержащих большое количество ($>10^6$) хаотически ориентированных парамагнитных центров, и характерно для спектров тонкой структуры ФМР (ТС ФМР), которая обусловлена наличием в образце дисперсной ферромагнитной фазы [122,123].

Среди множества наблюдаемых линий обращает на себя внимание присутствие в спектре нескольких эквидистантно расположенных линий с шириной ~ 50 Э, которые отчетливо регистрируются в области $g \sim 2$ (рис. 2). Для надежной идентификации анизотропно-уширенного спектра ЭПР, необходимо чтобы его интенсивность на порядок превосходила интенсивность спектра тонкой структуры ФМР. Следовательно, объем образца необходимо увеличить в ~ 100 раз, что в данном случае не представляется возможным.

Оказалось, что в описанной ситуации для выделения спектра ЭПР изолированных парамагнитных центров, недостаточно представительный объем образца можно эффективно компенсировать сложением необходимого количества спектров, зарегистрированных при различных произвольных ориентациях образца относительно внешнего магнитного поля. На рис. 3 (б) приведен результат суммирования 9 спектров, зарегистрированных при различных ориентациях образца относительно внешнего магнитного поля. Переход к каждой следующей ориентации осуществлялся путем поворота ампулы вокруг относительно ее оси на угол $\sim 5^\circ$. Видно, что в результате данной операции происходит эффективное усреднение линий тонкой структуры ФМР, положение которых зависит от ориентации образца. В то же время растет относительная интенсивность анизотропно-уширенных линий ЭПР (рис. 3 (б)). При увеличении количества суммируемых спектров в 8 раз (рис. 3 (в)) происходит практически полное усреднение спектра, зависящего от ориентации образца относительно внешнего магнитного поля. Дальнейшее увеличение слагаемых уже не приводит к изменениям в наблюдаемой картине, что качественно согласуется с приведенными выше оценками объема образца, необходимого для эффективного усреднения спектров тонкой структуры.

Спектр, полученный в результате данной операции, состоит из шести линий примерно равной интенсивности, которые наблюдаются на фоне более широкого поглощения. Сравнение спектральных характеристик полученного спектра с известными литературными данными позволяет отнести его к спектру парамагнитных ионов Mn^{2+} (рис. 3 (г)), которые, по всей видимости, присутствуют в образце в качестве примесей. Действительно, методом РФА было обнаружено содержание примесей Mn в исследуемом веществе на уровне $\sim 10^{-3}$ масс %.

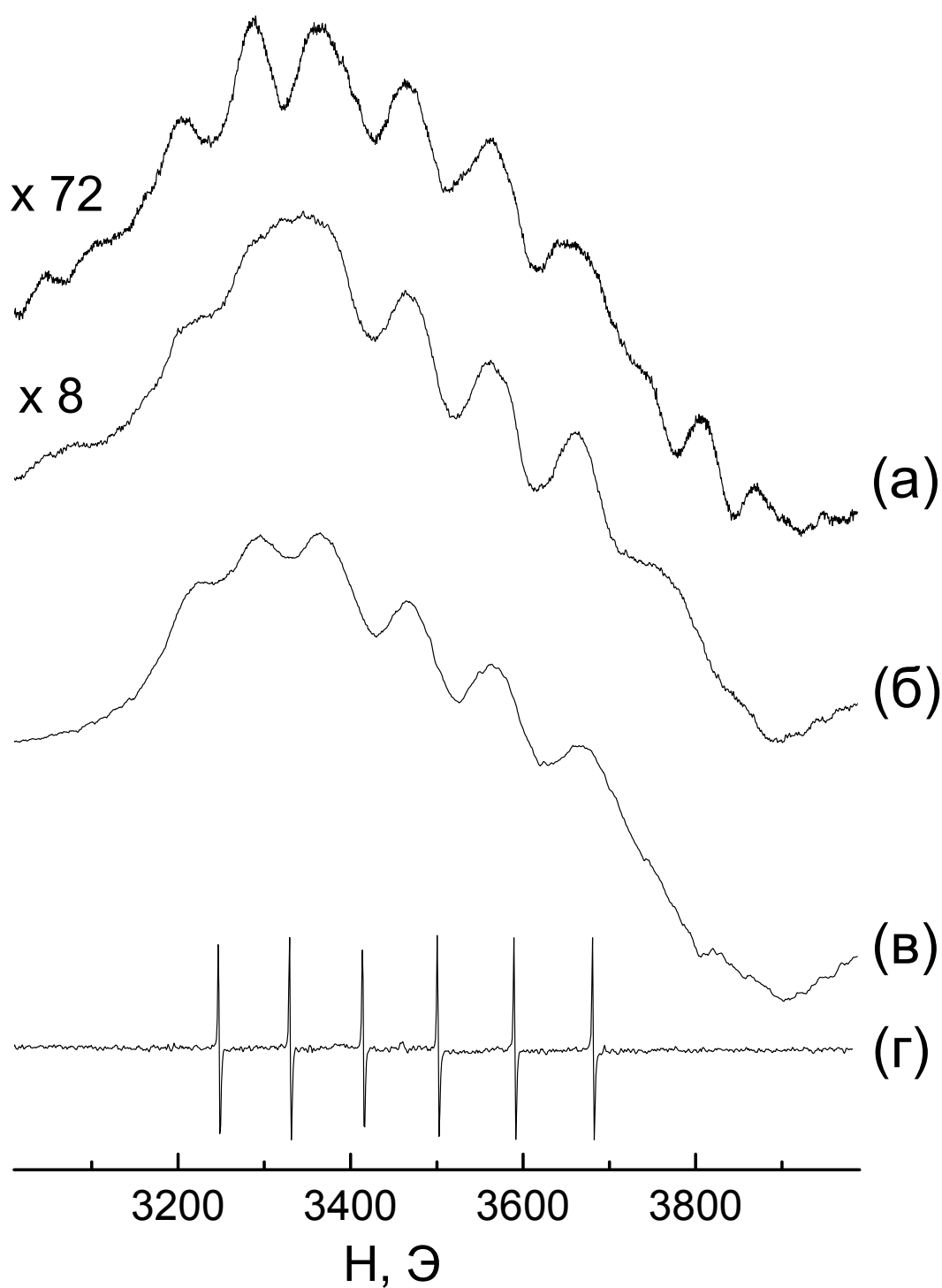


Рис. 3 Спектры электронного магнитного резонанса сульфата Fe(II), зарегистрированные при произвольной ориентации поликристаллического образца относительно внешнего магнитного поля – (а). Результат суммирования 9 – (б) и 72 – (в) спектров ЭПР сульфата Fe(II), зарегистрированных при различных ориентациях поликристаллического образца относительно магнитного поля. Переход к каждой следующей ориентации осуществлялся путем поворота ампулы вокруг ее оси на угол $\sim 5^\circ$. (г) – спектр ЭПР эталона Mn^{2+} в MgO.

Таким образом, исследование исходных компонентов показало, что в используемом реактиве содержатся примеси трех различных типов: ионы железа Fe^{3+} , по-видимому, находящиеся на поверхности кристаллитов $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и образовавшиеся в результате окисления Fe^{2+} при контакте с атмосферой, парамагнитные ионы Mn^{2+} , которые, как известно, часто являются сопутствующей примесью железа, и ферромагнитные наночастицы, которые можно отнести к микропримесям, вероятно, попавшим в образец на стадии хранения реактива или подготовки эксперимента. Полученные результаты указывают на эффективность использования электронного магнитного резонанса для анализа систем, содержащих одновременно парамагнитные ионы и ферромагнитные примеси, что крайне важно для исследования железосодержащих каталитических систем.

3.2. Структура и свойства систем $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Исследовали образцы систем наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, полученных однократной пропиткой гранул силикагеля раствором сульфата Fe (II) с последующей сушкой при температуре 110°C и прокаливанием при температуре 900°C . Структура и фазовый состав образцов исследовали при помощи методов РФА и ПЭМ ВР. Локальное окружение ионов железа и магнитную структуру оксида железа исследовали при помощи метода Мёссбауэровской спектроскопии. Магниторезонансные свойства системы наночастиц оксида железа исследовали методом ФМР.

На рис. 4 приведен спектр поглощения ФМР образца 3FS900. В спектре системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наблюдается одиночная интенсивная узкая линия поглощения с g-фактором равным 1,99 (см. рис. 4). Линия характеризуется малой величиной пиковой ширины (reacto-peak) ($\Delta H_{p-p}=97 \text{ Э}$) при достаточно большой общей ширине ($dH \sim 500 \text{ Э}$). Характерная форма сигнала (узкая интенсивная линия с затянутыми крыльями) указывает на образование в системе суперпарамагнитных наночастиц [124].

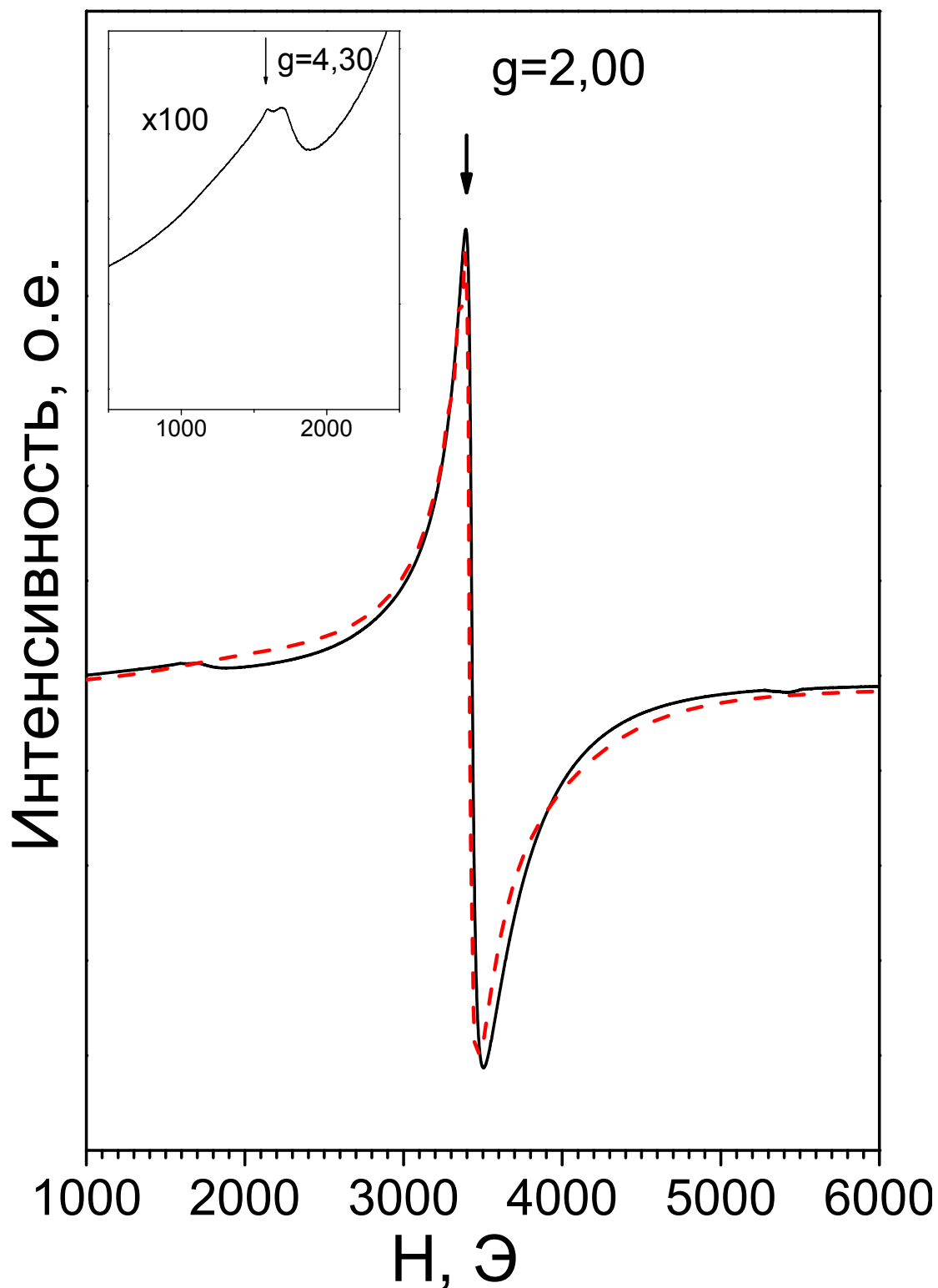


Рис. 4 Сигнал резонансного поглощения ФМР суперпарамагнитных частиц в образце 3FS900, g -фактор равен 2.00. Температура регистрации комнатная. Пунктирной линией обозначен результат моделирования спектра. На вставке — сигнал в области $g=4.3$, соответствующий парамагнитным ионам Fe^{3+} .

Действительно, анализ формы линии с использованием статистической обработки, основанной на модели, предложенной де Биаси [106] и расширенной в работах [107,108] позволяет оценить размер частиц магнитной фазы около $d \sim 3$ нм, основываясь на параметрах магнитной фазы ϵ -Fe₂O₃ известных из литературных данных.

Для более точного моделирования был выбран метод, предложенный в работе [108], на основе решения уравнения Ландау-Лившица. Форма линии суперпарамагнитного резонанса в общем случае может быть представлена в виде интеграла:

$$I(H) = \int_{\vartheta} \int_{\varphi} \int_D F(H, H_0(\vartheta, \varphi, D), \Delta_H) \times f_V(D) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dD, \quad (14)$$

где $F(H, H_0(\vartheta, \varphi, D), \Delta_H)$ — форма линии индивидуальной частицы, $f_V(D)$ — функция распределения по размерам, H_0 — резонансное поле, зависящее от направления внешнего магнитного поля и размера частицы, Δ_H — ширина линии индивидуальной частицы.

Классическим приближением для распределения наночастиц, полученных в ходе высокотемпературной прокали, по размерам является логнормальное распределение:

$$f_V(D) = \frac{\exp(-\sigma^2/2)}{\sqrt{2\pi}D_{max}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2 \frac{D}{D_{max}}\right), \quad (15)$$

где σ — стандартное отклонение для $\ln D$, а D_{max} — соответствует максимуму функции $f_V(D)$.

В качестве индивидуальной формы линии была выбрана предложенная авторами [108] форма, которая удовлетворяет уравнению Ландау-Лившица:

$$LL(H, H_0, \Delta_H) = \frac{H_0^2 \Delta_H [(H_0^2 + \Delta_H^2)H^2 + H_0^4]}{\pi [H_0^2 (H-H)^2 + \Delta_H^2 H^2] [H_0^2 (H+H)^2 + \Delta_H^2 H^2]}, \quad (16)$$

и для которой результат аппроксимации получается наилучшим.

Учет тепловых флуктуаций проводили в приближении частиц круглой формы с кубической симметрией, что достаточно хорошо соответствует данным электронной микроскопии (см. ниже). Поэтому размагничивающим полем, связанным с анизотропией формы образца, в первом приближении можно пренебречь. Таким образом, необходимо учитывать изменение усредненного внутреннего поля кристаллографической анизотропии:

$$H_A = \frac{2K_1}{M} (L^{-1}(x) - 10x^{-1} + 35x^{-2}L^{-1}(x) - 105x^{-3}) \times [5(\sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \sin^4 \vartheta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi) - 1], \quad (17)$$

где $L(x) = \coth x - 1/x$ — функция Ланжевена, x — безразмерный параметр равный MVH_{eff}/kT .

Ширина индивидуальной линии суперпарамагнитной частицы, как правило, зависит от температуры. Эта зависимость возникает из-за усреднения магнитного момента

суперпарамагнитной частицы по различным направлениям в результате тепловых флуктуаций, и в случае достаточно быстрых переориентаций (по сравнению с характерным временем регистрации) носит тот же характер, что и усреднение магнитного момента представительного ансамбля частиц. Исходя из этих соображений, зависимость можно описать как:

$$\Delta_H = \Delta_0 L(MVH_{eff}/kT), \quad (18)$$

где Δ_0 некоторая характерная ширина линии, например ширина линии для наиболее крупной наночастицы в образце.

Моделирование спектров вели с варьированием параметров константы кристаллографической анизотропии и намагниченности насыщения. В качестве параметра Δ_0 была использована ширина спектра ФМР образца при температуре -150°C , которая составила 1200 Э. Параметры распределения наночастиц по размерам были получены из данных ПЭМ ВР (см. рис. 5), параметр $D_{max} = 3$ нм, $\sigma = 0.4$.

Моделирование показало хорошее совпадение теоретической модели с экспериментом для намагниченности насыщения 25 emu/g и значения константы кристаллографической анизотропии $K_1 = 2 \cdot 10^6$ erg/cm³ (рис.4). Эти значения соответствуют известным из литературы значениям для фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($J_s = 15 \div 25$ emu/g, $K_1 \sim 2 \cdot 10^6$ erg/cm³ [80]).

В области $g=4,3$ наблюдается слабый сигнал (вставка на рис. 4) (интегральная интенсивность $\sim 1\%$ от основного сигнала поглощения), который можно отнести, согласно [125], к парамагнитным ионам железа Fe^{3+} в тетраэдрической координации. Этот сигнал может соответствовать как парамагнитным ионам на поверхности наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, так и изолированным ионам железа в матрице силикагеля.

Образцы нанесенных наночастиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 5). Согласно данным метода ПЭМ ВР, в образце после прокалики при температуре 900°C наблюдается образование на поверхности силикагеля частиц оксида железа со средним размером 4 нм и узким распределением по размерам, (рис. 6), что подтверждает данные метода ФМР. Распределение частиц по размерам строилось статистически на основании нескольких снимков различных областей образца. Измерение межплоскостных расстояний методом ПЭМ ВР дало значения, соответствующие структурным параметрам фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 5 (б)). Таким образом, можно сопоставить сигнал поглощения ФМР с образующимися в образце в ходе прокалики суперпарамагнитными частицами $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

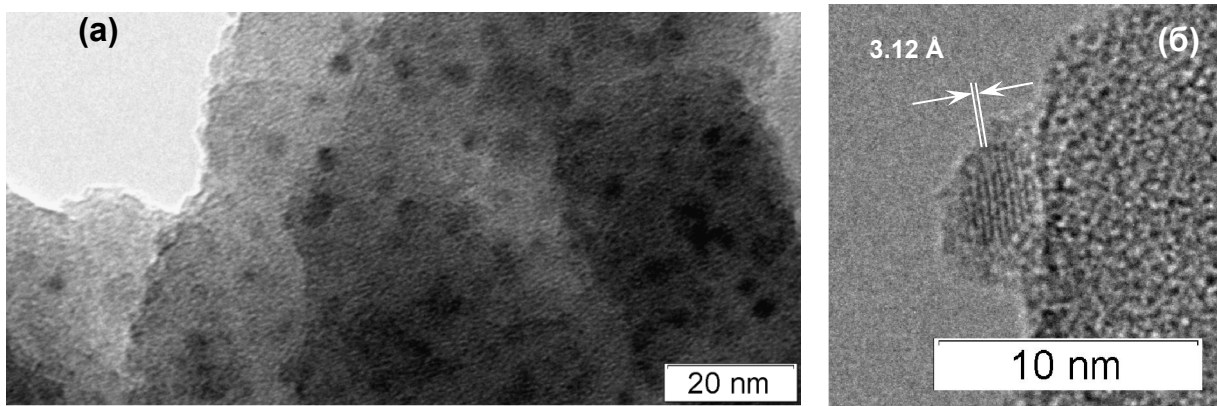


Рис. 5 Снимки ПЭМ ВР образца 3FS900.

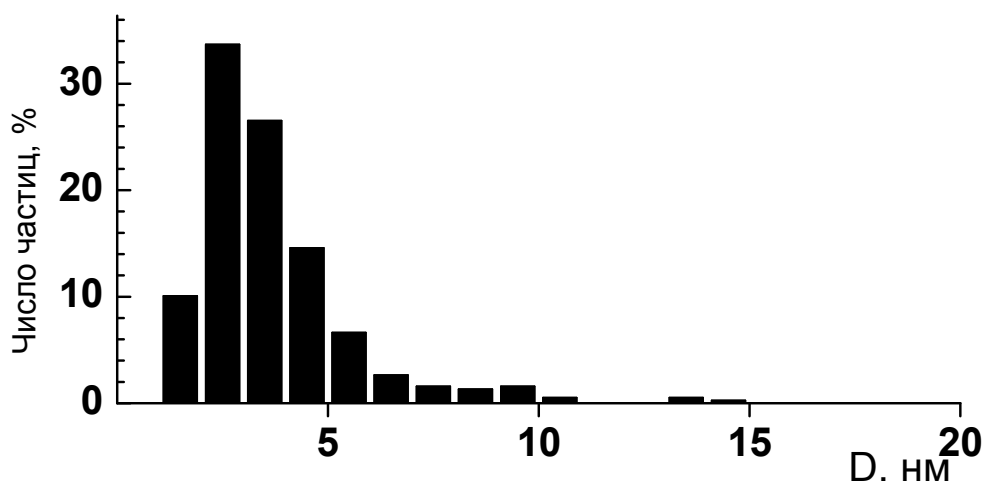


Рис. 6 Распределение по размерам наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образце 3FS900 по данным метода ПЭМ ВР.

Образец исследовали методом рентгеновской дифракции, рис. 7. На спектрах РФА образца 3FS900 наблюдается широкое гало соответствующее аморфному SiO_2 , и слабые уширенные линии, которые предположительно можно отнести к частицам фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером <10 нм. Полагаясь только на данные РФА в данном случае трудно однозначно охарактеризовать фазовый состав системы. Исследование фазового состава нанесенных наночастиц с размером <10 нм методом рентгеновской дифракции затруднено из-за сильного уширения линий, на фоне сигнала подложки (аморфного SiO_2)

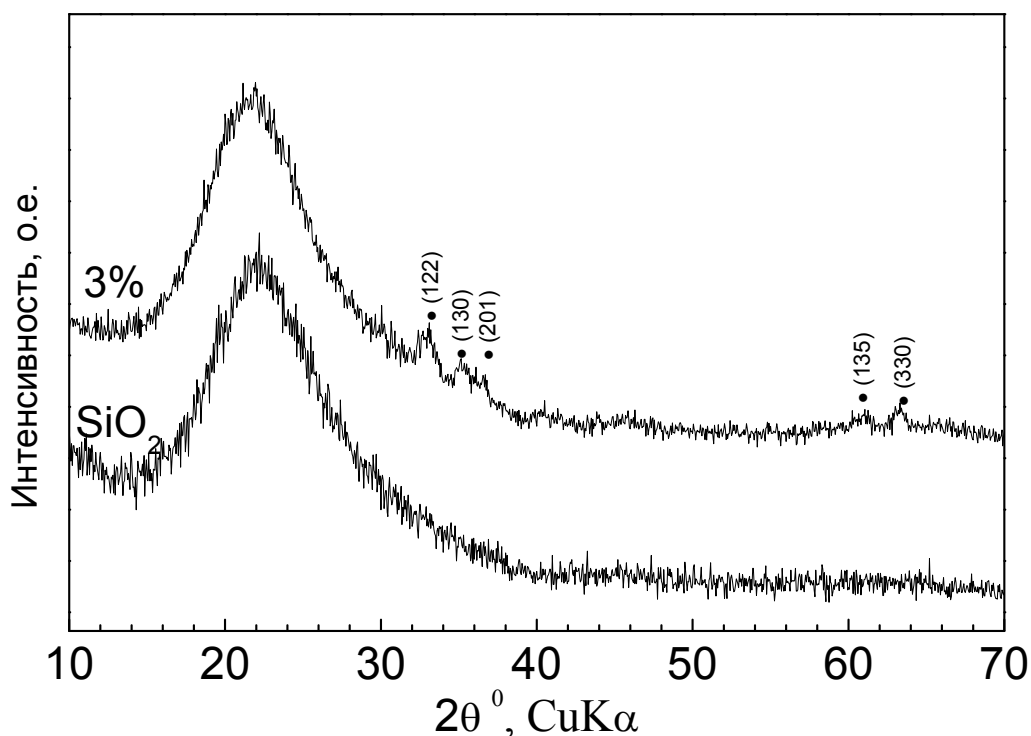


Рис. 7 Спектры РФА образца 3FS900 и исходного силикагеля. Индексами обозначены предположительные рефлексы кристаллической фазы ϵ - Fe_2O_3 .

С целью получения дополнительной информации, которая позволила бы определить фазовый состав железосодержащих частиц, использовали метод Мёссбауэровской спектроскопии. Исходя из данных, получаемых с помощью Мёссбауэровской спектроскопии, можно определить локальное окружение ионов железа и их распределение по различным кристаллографическим позициям в образце, а также характер магнитного упорядочения в кристаллической решетке.

На рис. 8 приведен Мёссбауэровский спектр образца 3FS900. В спектре наблюдается квадрупольный дублет и зеемановский секстет линий, с параметрами, близкими к описываемым в литературе [71,126] (см табл. 2) для наночастиц ϵ - Fe_2O_3 . Таким образом, исследование методом МС показало образование наночастиц со структурой ϵ - Fe_2O_3 , при этом в исследуемых системах не наблюдается присутствия других полиморфов оксида железа.

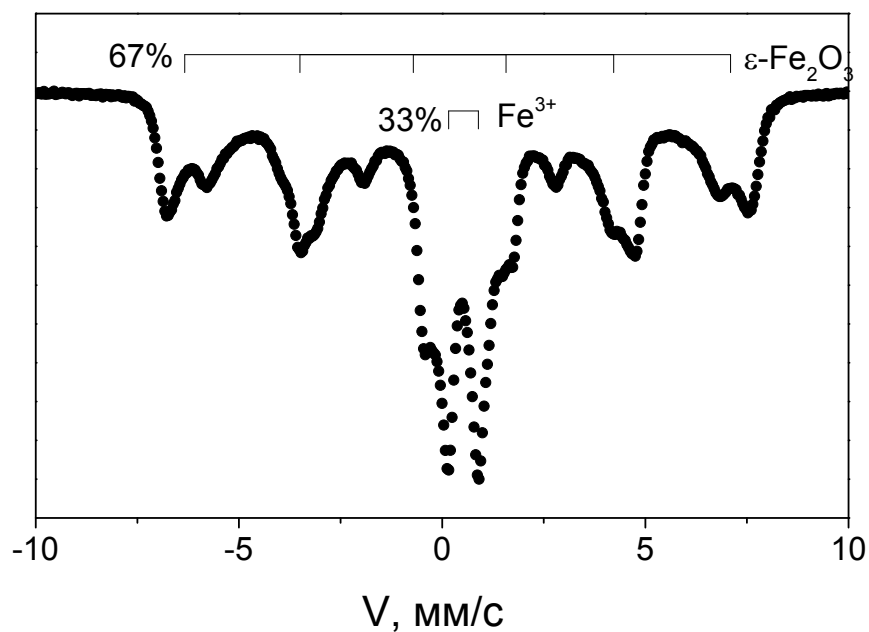


Рис. 8 Мёссбауэровский спектр образца 3FS900. Температура регистрации комнатная.

Таблица 2 Параметры Мёссбауэровского спектра образца 3FS900

IS мм/с	H, кЭ	QS мм/с	W_{34-16} мм/с	A, %	
0.360	442	-0.47	0.26-0.54	18	ϵ -Fe ₂ O ₃ (окт)
0.369	392	-0.23	0.36-0.82	21	ϵ -Fe ₂ O ₃ (окт)
0.304	343	-0.19	0.79	6	ϵ -Fe ₂ O ₃ (окт)
0.187	256	-0.30	0.40-1.21	22	ϵ -Fe ₂ O ₃ (тетр)
0.355	-	0.73	0.36	11	
0.320	-	1.23	1.25	22	
0.37	450	-0.19	0.24	24	ϵ -Fe ₂ O ₃ [71]
0.39	452	-0.06	0.24	24	
0.38	395	0	0.37	27	
0.21	262	-0.07	0.42	25	
0.38	448	-0.05		19	ϵ -Fe ₂ O ₃ [126]
0.36	446	-0.19		21	
0.37	391	-0.02		35	
0.21	258	-0.05		25	

В Мёссбауэровском спектре магнитоупорядоченной фазе соответствуют четыре неэквивалентные кристаллографические позиции. Позиции с изомерным сдвигом $>0,3$ можно отнести к трем неэквивалентным октаэдрическими позициям железа в решетке $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, позицию с изомерным сдвигом $0,187$ мм/сек — к тетраэдрической позиции. В нижней части таблицы приведены для сравнения литературные данные параметров фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Из сравнения с литературными данными видно, что наиболее близки параметры для тетраэдрической позиции. В то же время, существенным отличием является увеличение ширины линий. Уширение внешних линий секстета по сравнению с внутренними линиями для первой октаэдрической позиции обусловлено разбросом величин сверхтонких полей на ядрах ионов Fe^{3+} . В данном случае, большие ширины линий свидетельствуют о разбросе величин электронной плотности и градиента электрического поля. Можно предположить, что это происходит из-за существенных различий в размере частиц в исследуемом образце по сравнению с используемыми в цитируемых работах. В наночастице с размером ~ 4 нм, значительная доля атомов находится на поверхности, в координационно ненасыщенном состоянии, что может приводить к отличной от массивного материала конфигурации локального окружения для таких атомов.

В спектрах МС также наблюдается дублет линий, соответствующий нескольким кристаллографическим позициям в магнитно неупорядоченном состоянии. Их можно отнести к ионам Fe^{3+} , которые находятся в частицах с малым размером и большим количеством дефектов, и в которых магнитное упорядочение не наблюдается при комнатной температуре из-за явления суперпарамагнетизма. Суперпарамагнитное поведение магнитных наночастиц в образце приводит к усреднению локального магнитного поля для ионов железа, что выражается в исчезновении магнитного расщепления в Мёссбауэровских спектрах.

Таким образом, исследование методом МС указывает наличие позиций, характерных для системы наночастиц фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и размером порядка нескольких нанометров. Данные метода МС и РФА свидетельствуют об образовании суперпарамагнитных наночастиц со структурой $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Методами РФА и МС не удалось обнаружить присутствия других структурных полиморфов в исследуемой системе.

3.3. Магнитные и магниторезонансные свойства системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Магнитные свойства веществ неразрывно связаны с их структурой. Даже небольшие изменения строения и фазового состава системы приводят к существенным изменениям магнитных свойств. При исследовании дисперсных систем на основе частиц с размером несколько нанометров, методы РФА и МС сталкиваются с ограничением, связанным с их чувствительностью. В такой ситуации целесообразно применение методов исследования магнитных свойств, которые непосредственно связаны со структурой и строением систем. При исследовании магнитных систем на основе частиц с размером порядка нескольких нанометров, становится возможным изучать состояние поверхности магнитных наночастиц, так как на её долю приходится значительная (до 50 %) доля атомов в частице. Чувствительность метода ФМР при исследовании суперпарамагнитных наночастиц можно оценить как 10^7 магнетонов Бора. Такая высокая чувствительность позволяет проводить исследования систем с низким содержанием ферромагнитной фазы, изучать процессы зародышеобразования, формирования магнитной структуры, в том числе и в режиме *in-situ*.

На рис. 9 приведены графики зависимости $M(H)$ при различных температурах для образца 3FS900. Видно, что при увеличении температуры от -269°C (4.2 К) до -173°C (100 К) происходит существенное сужение гистерезиса. На вставке рис. 9 хорошо заметна характерная форма гистерезиса в области низких температур (перетяжка). Такое поведение гистерезисной функции указывает на сложную магнитную структуру образца (например, наличие двух магнитоупорядоченных фаз).

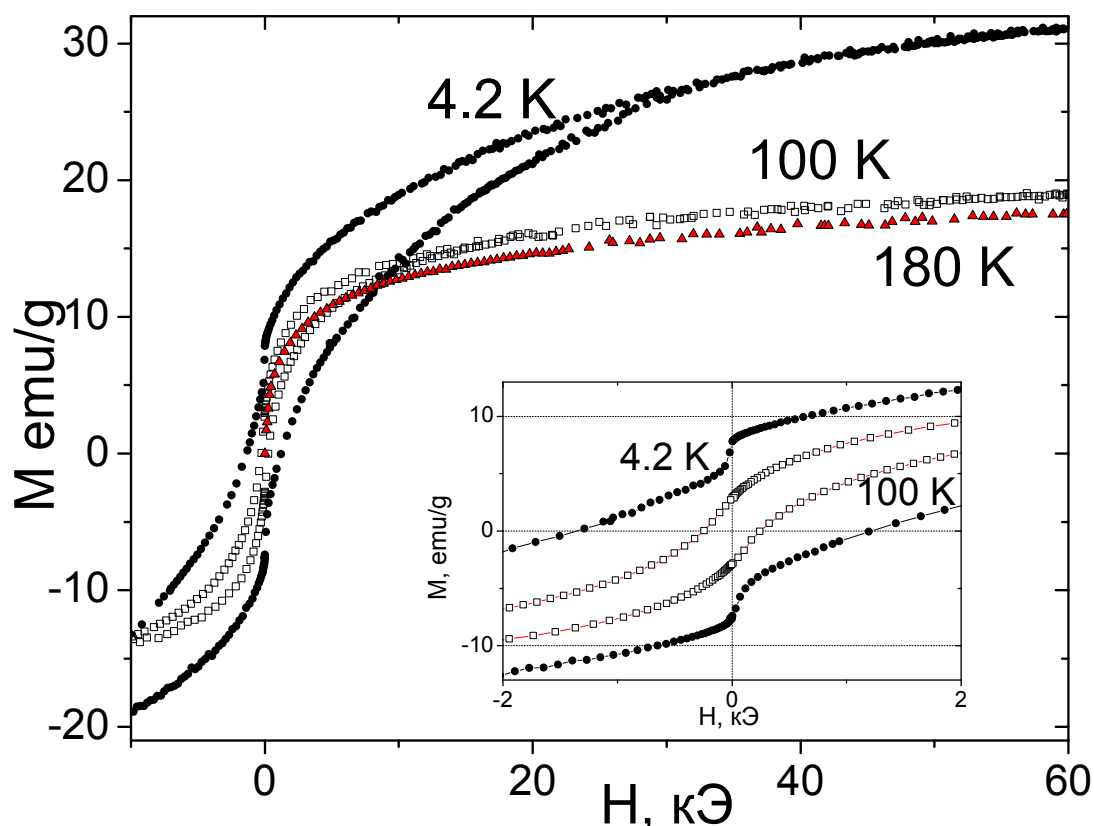


Рис. 9 Вид зависимости намагниченности от величины внешнего поля для образца 3FS900, при различных температурах регистрации. На вставке – вид гистерезисной зависимости в области небольших полей. Температура регистрации указана на рисунке.

Из литературных данных известно, что наночастицы фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляют необычно большую коэрцитивную силу (H_c) при комнатной температуре (20 кЭ). В исследуемых образцах наночастицы при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии и явление гистерезиса не наблюдается. При охлаждении образцов до температуры жидкого гелия значение коэрцитивной силы составляет 1,3 кЭ, что хорошо согласуется с данными, представленными в литературе [86].

Магнитные свойства системы на основе магнитоупорядоченных наночастиц отражают не только фазовый состав наночастиц. Такие факторы как форма наночастиц, взаимное расположение, распределение по размерам, состояние поверхности и связь с подложкой оказывают непосредственное влияние на магнитные свойства системы. В особенности это касается частиц с размером менее 10 нм, когда значительная доля атомов в частице находится на поверхности, и магнитные свойства такой наночастицы могут значительно отличаться от свойств массивного материала.

В работах [71,86,83], посвященных измерению магнитных и структурных характеристик фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, создавались и исследовались образцы с «крупными» (25 нм и более) наночастицами, достаточно стабильными и с малой долей поверхностных атомов.

Для каталитической системы, исследуемой в рамках данной работы, фаза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является активным компонентом. Наночастицы активной фазы должны иметь высокую долю поверхности и высокую реакционную способность. В то же время, сравнение результатов исследования с известными магнитными свойствами фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, измеренными для «крупных» частиц, может способствовать лучшему пониманию структуры исследуемых каталитических систем.

На рис. 10 приведены спектры образца 3FS900 при различной температуре регистрации. Обращают на себя внимание две особенности, наблюдаемые на этих спектрах. Первое, это уменьшение пиковой интенсивности линий и резкое уширение спектра ($\Delta H_{p-p}=300$ Э) при понижении температуры до -153 °C (120 K). Такое поведение спектров ФМР указывает на суперпарамагнитную природу сигнала поглощения. Понижение температуры приводит к тому, что энергия тепловых флуктуаций становится недостаточной для полного усреднения неоднородного поля, в результате чего наночастицы в образце находятся в различном локальном поле, то есть возникает неоднородное уширение линий поглощения. Температура, при которой происходит такой переход, называется температурой блокировки ($T_{\text{блок}}$).

Температура блокировки пропорциональна объему частицы, так как положение магнитного момента в пространстве для магнитоупорядоченной наночастицы определяется её энергией магнитной анизотропии, которая в первом приближении определяется кристаллографической анизотропией и прямо пропорциональна объему частицы: $E=K_aV$. Коэффициент пропорциональности называют также константой анизотропии.

Поскольку наночастицы в образце имеют различные размеры, логично предположить, что переход в суперпарамагнитное состояние происходит для них при различной температуре. При температуре <-153 °C направление магнитных моментов всех наночастиц в образце фиксировано в пространстве. При повышении температуры сначала наименьшие наночастицы а потом и все остальные переходят в суперпарамагнитное состояние. В спектре ФМР это проявляется как сужение линии поглощения за счет усреднения локального поля. Как видно из рис. 10 при температуре 300 °C (573 K) ширина линии поглощения достигает минимума ($\Delta H_{p-p}=50$ Э), и при дальнейшем увеличении температуры уже не меняется. Следовательно, при данной температуре все магнитоупорядоченные наночастицы в образце находятся в суперпарамагнитном состоянии.

Из сравнения температур блокировки для наиболее крупных и наиболее мелких частиц можно оценить ширину распределения наночастиц в образце исходя из

предположения о прямой пропорциональности между температурой блокировки и размером частицы. Тогда $570/120 \approx 5$, то есть размеры наночастиц отличаются в $5^{1/3} \approx 1,7$ раза. Эта оценка хорошо согласуется с распределением наночастиц в образце по данным метода ПЭМ ВР (рис. 6) – видно хорошее совпадение ширины распределения по размерам. Следовательно, можно сделать важный вывод: наблюдаемые на снимках ПЭМ ВР наночастицы являются магнитоупорядоченными, и как следствие, в образце нет наночастиц со структурой отличной от $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, дающих вклад в формирование результирующего магнитного момента образца.

Второй важной особенностью является резкое уменьшение интегральной интенсивности спектров при температуре регистрации выше 590°C . Уменьшение сигнала поглощения связано с разрушением ферримагнитного порядка в наночастицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при достижении температуры Кюри. Как видно из рис. 10, при температурах выше 500°C , наблюдается уменьшение интенсивности сигнала, однако, наблюдаемая линия поглощения сохраняется вплоть до 590°C .

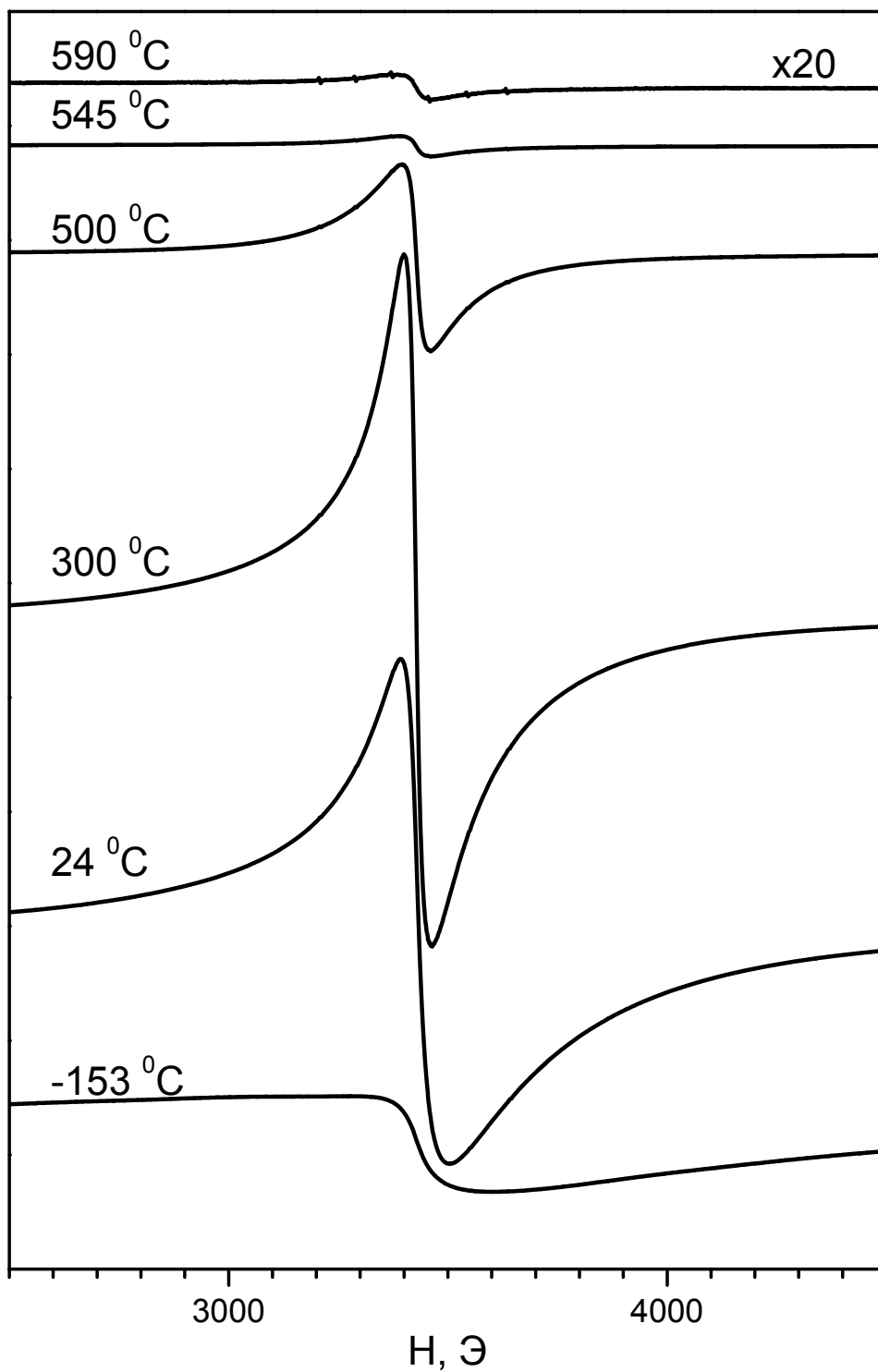


Рис. 10 Спектры поглощения ФМП образца 3FS900 при различной температуре регистрации (указана на рисунке).

На рис. 11 представлены температурные зависимости намагниченности образца 3FS900, измеренные в различном внешнем поле, в режимах охлаждения в нулевом внешнем магнитном поле (zero field cooling – zfc) и охлаждения в поле (field cooling – fc). Экспериментальные данные приведены в единицах е.м.у. ($10^{-3} \text{ A} \times \text{m}^2$), нормированные на единицу массы оксида железа Fe_2O_3 . Видно, что в области низких температур значения намагниченности меньше для случая охлаждения в нулевом поле. Во внешнем поле $H = 1 \text{ кЭ}$ имеется максимум намагниченности при температуре $T \approx -153 \text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении внешнего поля вид зависимостей $M(T)$ изменяется, кроме того, происходит смещение максимума в область более низких температур.

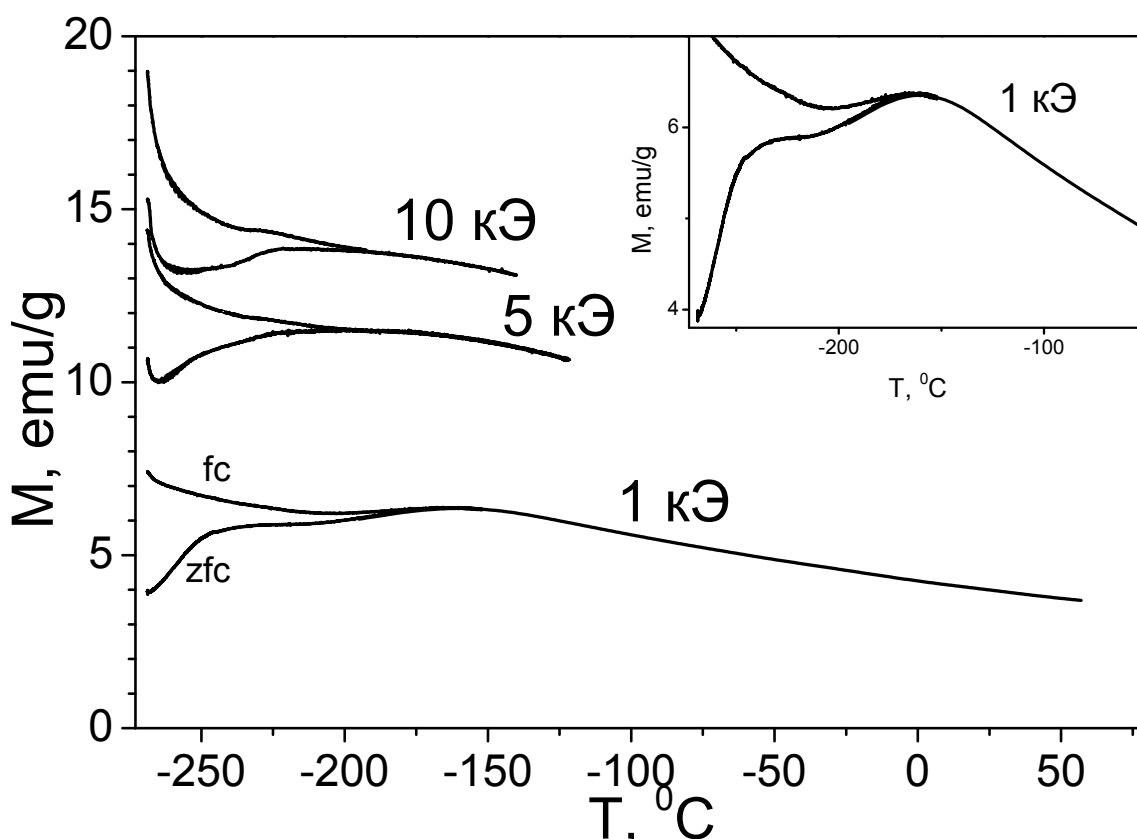


Рис. 11 Зависимость намагниченности от температуры и приложенного внешнего магнитного поля (значения указаны на графиках) для образца 3FS900. На вставке – увеличенная область магнитного перехода.

Изменение внешнего поля также влияет на температуру, при которой зависимости $M(T)$ zfc и $M(T)$ fc начинают расходиться в области низких температур. В поле $H = 1 \text{ кЭ}$ эта температура расхождения близка к температуре максимума зависимостей $M(T)$ ($\sim -163 \text{ }^\circ\text{C}$), а в полях $H = 5 \text{ кЭ}$ и $H = 10 \text{ кЭ}$ эта температура составляет $\sim -200 \div -195 \text{ }^\circ\text{C}$. Расхождение намагниченности в области низких температур для случаев fc и zfc указывает на наличие суперпарамагнитных частиц в образце, при этом наблюдаемый максимум на зависимости $M(T)$ для образца 3FS900 соответствует температуре

блокировки. Видно, что полученные таким образом значения температуры блокировки оказываются близки к данным эксперимента ФМР.

Известно, что для наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре $\sim -163^\circ\text{C}$ (110 K) наблюдается магнитный структурный переход, связанный с изменением длины связи Fe-O и величины обмена в структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [72]. На кривой намагниченности в области температуры -158°C (115 K) также наблюдается локальный максимум и смена знака второй производной зависимости намагниченности от температуры. Поведение кривой намагниченности, наблюдаемое для данного образца (рис. 11 вставка), может быть связано с существованием магнитного структурного перехода, аналогичного точке Морины для антиферромагнетиков [87,127]. В то же время для образца 3FS значение температуры блокировки достаточно близко к температуре магнитного перехода, что не позволяет сделать однозначный вывод о природе особенности кривой намагничивания в области -158°C (115 K) (см. рис. 11 вставка). Более детально этот вопрос будет рассмотрен в следующей главе для образцов с различным средним размером наночастиц, для которых значение температуры блокировки отличается от температуры магнитного структурного перехода.

На кривой намагниченности в области низких температур ($-269\div-173^\circ\text{C}$) наблюдается резкое увеличение намагниченности образца при уменьшении температуры. Такое поведение кривых намагничивания, как для случая fc, так и для zfc, указывает на наличие в образцах парамагнитных ионов. Намагниченность парамагнетика зависит от температуры как $1/T$, то есть в области температур $>-173^\circ\text{C}$, парамагнитный вклад в намагниченность становится несущественным. В то же время, при понижении температуры вклад парамагнитной фазы становится определяющим. В области больших полей относительный вклад от парамагнитной фазы увеличивается, что приводит к тому, что $M(T)$ возрастает с понижением температуры даже в режиме охлаждения образца в нулевом поле. При этом в полях 5, 10 кЭ максимум $M(T)$, соответствующий температуре блокировки, становится менее выраженным.

Таким образом, вид зависимостей $M(T)$ в области низких температур позволяет утверждать, что температурное поведение намагниченности вызвано, по крайней мере, присутствием двух «магнитных фаз» – суперпарамагнитной и парамагнитной. Суперпарамагнитная фаза характеризуется расхождением зависимостей $M(T)$ fc и $M(T)$ zfc. Наличие парамагнитной фазы обеспечивает возрастание $M(T)$ при понижении температуры в области ниже -223°C .

На рис. 9 (вставка) приведены начальные участки гистерезисной функции намагничивания. Видно, что вблизи нулевого поля, намагниченность испытывает резкий

скачок так, что вид гистерезиса становится «пережатым». Как указывалось выше, это можно объяснить присутствием в образце двух магнитных фаз. Наличие в образце парамагнитных ионов приводит к резкому скачку намагниченности в области нулевых полей, что согласуется с данными ФМР (рис. 4, вставка).

Таким образом, совместный анализ данных магнитостатических измерений и метода ФМР с данными методов Мёссбауэровской спектроскопии, ПЭМ ВР и РФА, позволяют однозначно сопоставить регистрацию резонансного поглощения системой суперпарамагнитных частиц методом ФМР с наличием в образце наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Несмотря на структурную однородность, в системе присутствует несколько магнитных подсистем, в том числе парамагнитные ионы Fe^{3+} .

3.4. Стабильность системы нанесенных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Согласно данным метода БЭТ текстурные характеристики образцов катализаторов изменяются незначительно после прокаливания при температурах вплоть до $900\text{ }^\circ\text{C}$ [128]. Данные методов ПЭМ ВР и РФА свидетельствуют о том, что в ходе прокаливания при этой температуре происходит образование наночастиц с размером порядка нескольких нанометров. При таких температурах тепловые флуктуации могут приводить к движениям и спеканию частиц на поверхности силикагеля. Вопрос поведения наночастиц магнитоупорядоченной фазы в ходе прокаливания заслуживает отдельного внимания.

На рис. 12 приведены спектры ФМР образца 3FS900, прокаленного в течение различного времени (1 час и 4 часа). Наиболее заметным отличием между спектрами двух этих образцов является ширина линии. Интегральная интенсивность обоих сигналов сравнима и, в пределах точности метода, может считаться одинаковой. Как уже говорилось ранее, для системы суперпарамагнитных частиц ширина линии определяется параметрами распределения частиц по размерам, в первую очередь средним размером частиц. Из отличия спектров можно заключить, что в образце, прокаленном в течение меньшего времени, происходит образование наночастиц с меньшим средним размером. Поскольку процесс не сопровождается существенными изменениями интенсивности поглощения, можно заключить, что в ходе прокаливания общее содержание железооксидной фазы в образце не изменяется, а при увеличении времени прокаливания при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ происходит агломерация наночастиц с увеличением их среднего размера.

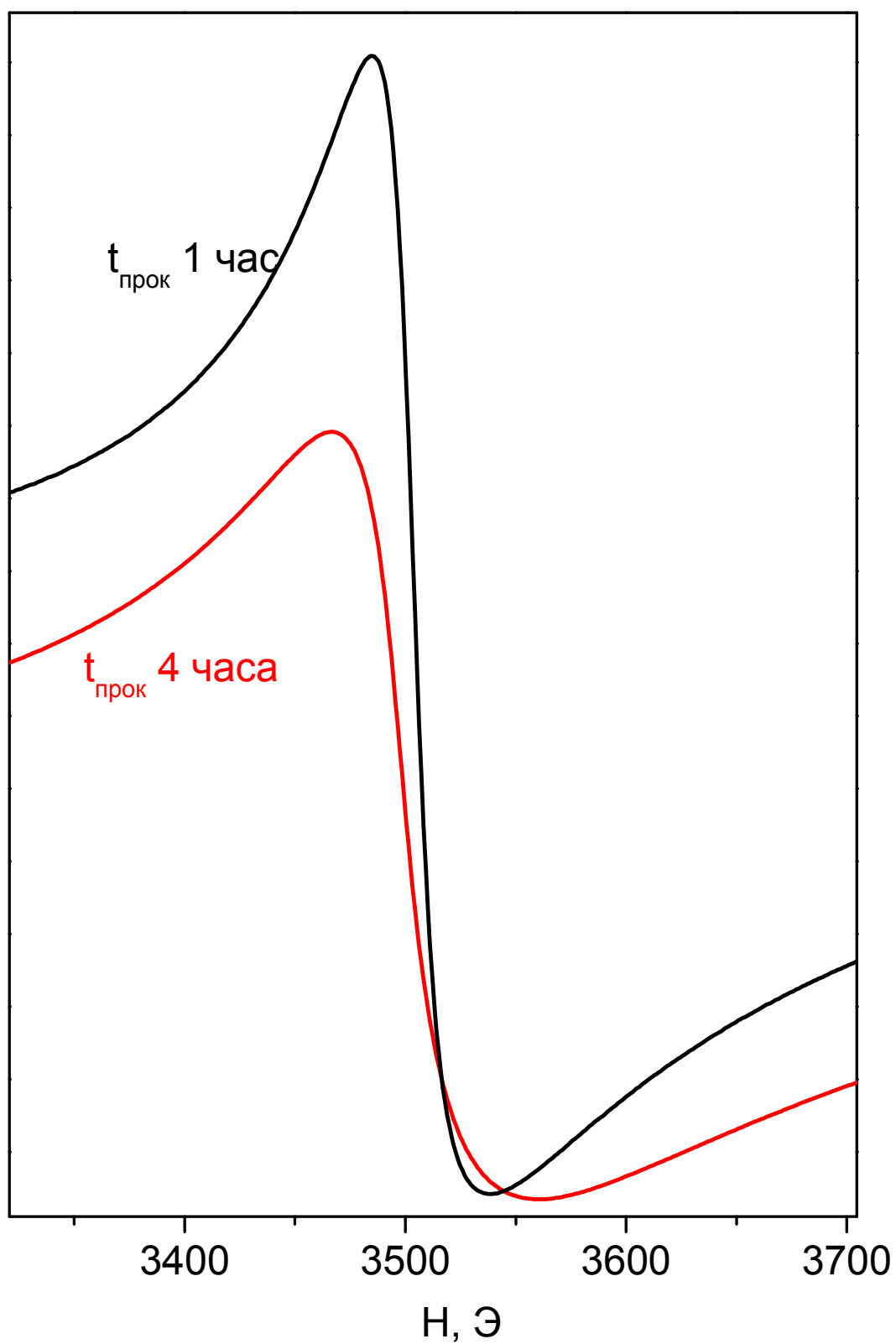


Рис. 12 Спектры ФМР образцов 3FS, прокаленных при температуре 900 °С в течение различного времени. Время прокаливания указано на рисунке. Температура регистрации комнатная.

Вопрос поведения частиц активной фазы в ходе прокалики вплотную примыкает к вопросу стабильности гетерогенного катализатора в условиях химической реакции. Процессы агломерации, адсорбции на поверхности и химической модификации частиц активной фазы могут оказывать существенное влияние на строение и свойства катализатора. Как правило, под действием реакционной среды происходит изменение катализатора. Именно метастабильные состояния активного компонента, стабильные в условиях реакционной среды, могут определять высокую активность и селективность каталитических систем на основе наночастиц. В то же время, эти изменения могут приводить и к уменьшению селективности и конверсии по основному пути реакции.

Примером ситуации, когда система наночастиц в ходе реакции может изменять свои каталитические свойства, является реакция окисления сероводорода на железоксидном катализаторе. В то время как катализаторы, содержащие оксидные соединения железа, обеспечивают селективное окисление сероводорода до серы, в присутствии дисульфида железа, образовавшегося в ходе сульфидирования оксида железа, реакция окисления протекает до сернистого ангидрида [129]. Таким образом, для создания высокоэффективного катализатора селективного окисления сероводорода необходимо повысить устойчивость к сульфидированию железоксидных наночастиц активной фазы.

При исследовании методом ФМР в режиме *in-situ* образец помещали в атмосферу сероводорода и нагревали непосредственно в резонаторе спектрометра. На рис. 13 представлены спектры поглощения ФМР образца $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ на различных стадиях процесса сульфидирования в зависимости от температуры.

При взаимодействии с сероводородом при комнатной температуре в спектрах ФМР наблюдается увеличение ширины линии и сдвиг резонансного поглощения в область меньших полей. Можно утверждать, что магнитный момент наночастиц, и, следовательно, намагниченность насыщения магнитной фазы не изменяются. В то же время происходит изменение значения резонансного магнитного поля. Такие изменения в спектре ферромагнитного резонанса наблюдаются при увеличении характерной магнитной анизотропии [90,114,119]. Так, при изучении процесса адсорбции парамагнитных атомов палладия на поверхности наночастиц Со методом ФМР в режиме *in-situ*, наблюдалось изменение положения резонансного поглощения из-за изменения эффективной магнитной анизотропии частиц [130].

Таким образом, изменения характеристик спектра указывают на изменение эффективной магнитной анизотропии наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что в данном случае связано с изменением поверхностной энергии частиц из-за адсорбции молекул H_2S . Увеличение температуры до 100°C приводит к ещё большему сдвигу линии поглощения в область

меньшего поля и изменению формы линии поглощения. Резкое изменение магнитной анизотропии частиц, при сохранении интенсивности линии поглощения ФМР указывает на качественное изменение взаимодействия адсорбата и поверхности магнитных наночастиц.

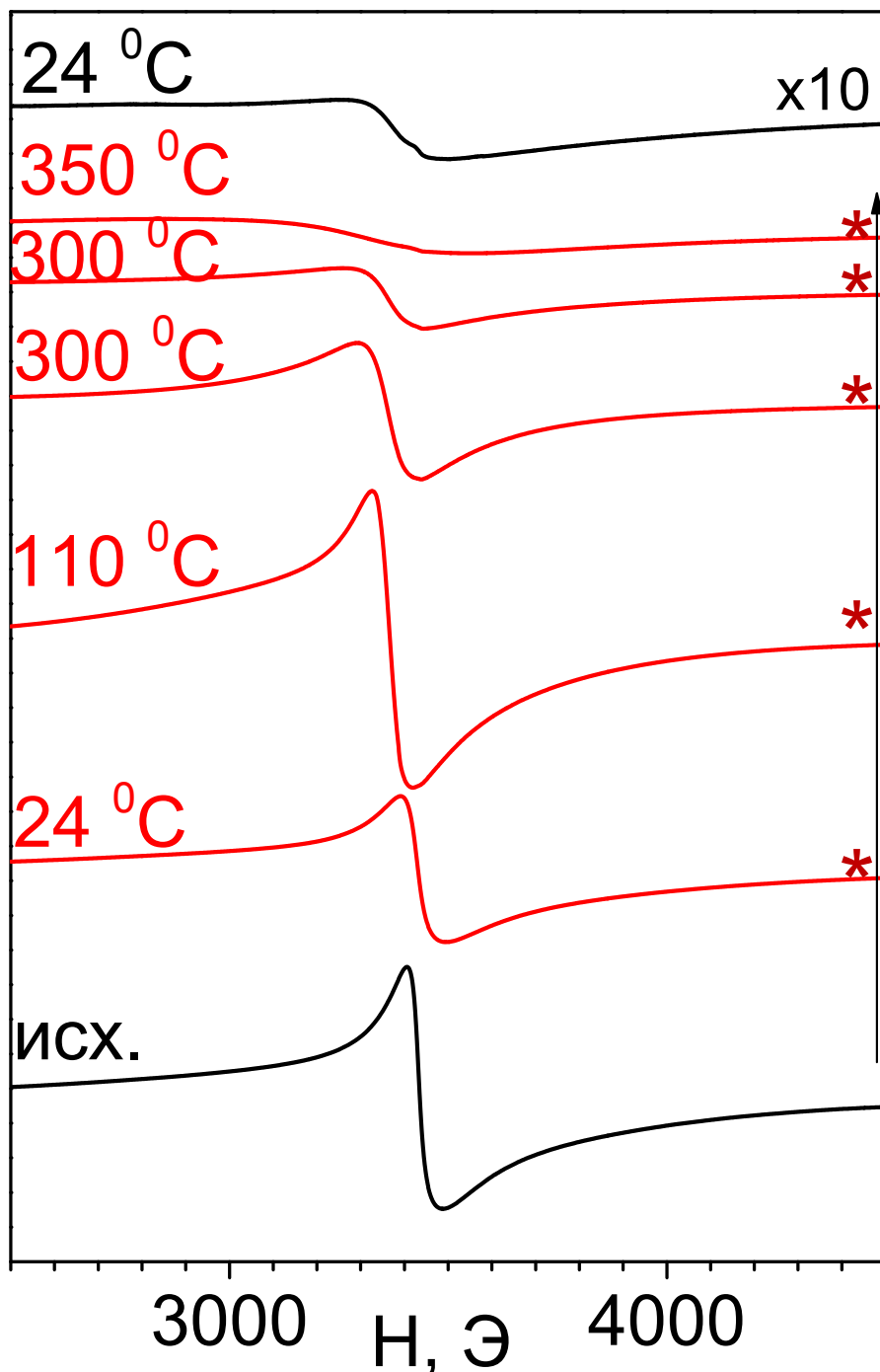


Рис. 13 Спектры ФМР образца 3FS900 в ходе реакции сульфидирования в режиме *in-situ*. Температура регистрации указана на рисунке. Регистрацию спектров проводили с интервалом ~10 мин. Знаком «*» отмечены спектры, зарегистрированные в атмосфере сероводорода.

Дальнейшее повышение температуры образца до 300°C приводит к резкому падению интенсивности поглощения и увеличению ширины линии. Можно утверждать, что часть наночастиц в образце теряет магнитное упорядочение, они становятся парамагнитными. Поскольку ширина резонансной линии поглощения суперпарамагнитных наночастиц пропорциональна их размерам, можно сделать вывод, что в первую очередь происходит модификация наночастиц с наименьшим размером.

Увеличение температуры выше 350°C приводит к полному исчезновению суперпарамагнитного сигнала в спектре ФМР, при этом изменения носят необратимый характер. После охлаждения по данным ферромагнитного резонанса, в образце отсутствуют магнитные наночастицы. Согласно данным магнитостатических измерений, в образцах после реакции сульфидирования магнитоупорядоченных наночастиц также не наблюдается; зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля носит линейный характер, что указывает на парамагнитную природу образца (рис. 14). Таким образом, измерения статической намагниченности подтверждают выводы, сделанные на основании эксперимента ФМР в режиме *in-situ*.

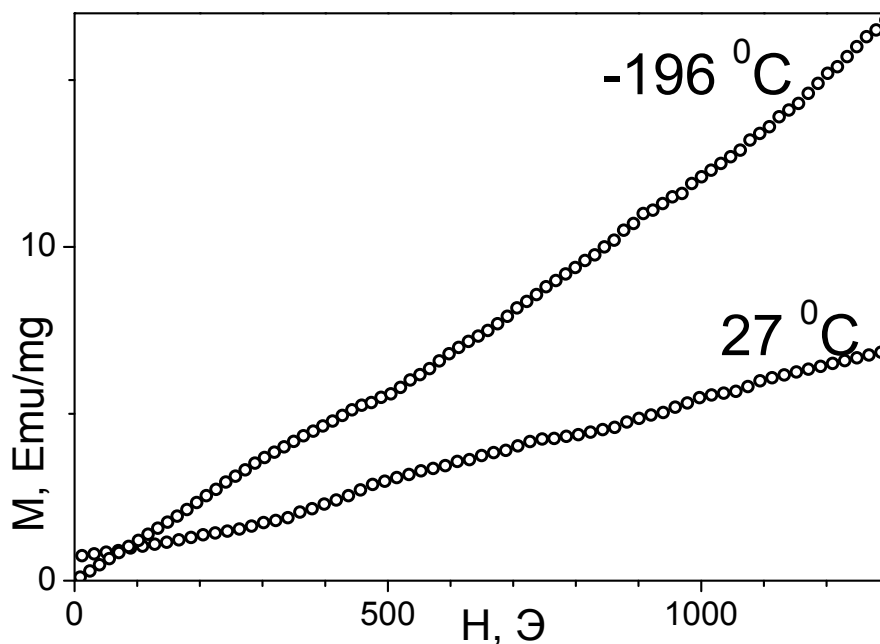


Рис. 14 Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для образца 3FS900 после сульфидирования при температуре 400°C в течении 24 часов.

В ходе реакции сульфидирования происходят два различных процесса — адсорбция сероводорода на поверхности и химическая реакция в объеме наночастиц. В результате адсорбции, эффективный магнитный момент частицы изменяется незначительно, происходит лишь изменение энергии анизотропии поверхности. В спектрах ФМР этот процесс проявляется в сдвиге линии поглощения в область меньших полей. В ходе реакции сульфидирования в объеме магнитоупорядоченная оксидная фаза переходит в парамагнитный сульфид, что приводит к уменьшению намагниченности образца. В спектрах ФМР этот процесс наблюдается как уменьшение интегральной интенсивности линии поглощения.

Оказалось, что процесс адсорбции сероводорода является обратимым. Извлечение образца из атмосферы сероводорода приводит в целом к восстановлению состояния Fe-оксидных частиц. Проводили следующий эксперимент: образец помещали в атмосферу сероводорода в кварцевом реакторе непосредственно в резонаторе спектрометра; затем, после увеличения температуры и появления заметных изменений в спектре ФМР, поток сероводорода останавливали; дальнейшее нагревание происходило на воздухе. На рис. 15 приведены спектры ФМР, полученные в ходе такого эксперимента.

На начальном этапе эксперимента наблюдается изменение положения линии резонансного поглощения (адсорбция). При дальнейшем увеличении температуры, происходит уменьшение интегральной интенсивности сигнала поглощения, за счет уменьшения доли магнитоупорядоченных наночастиц, происходящего в ходе химической реакции сульфидирования. Удаление сероводорода приводит к восстановлению положения линии (при температуре 300 °С). При последующем охлаждении образца происходит восстановление интенсивности и сужение линии, что свидетельствует об увеличении доли магнитоупорядоченных наночастиц. Полного восстановления спектров не происходит, что отчетливо видно при сравнении сигналов поглощения в начале и в конце эксперимента. По-видимому, происходит частичное восстановление оксидной фазы в результате удаления атмосферы сероводорода. Следует отметить, что предложенная модель гетерогенной реакции сульфидирования является упрощенной, и разделение процессов адсорбции и химической реакции носит приближенный характер. Действительно, для наночастиц различных размеров энергии активации отдельных элементарных стадий химической реакции могут существенно различаться, и взаимодействие частиц различных размеров с сероводородом при одной и той же температуре может носить различный характер.

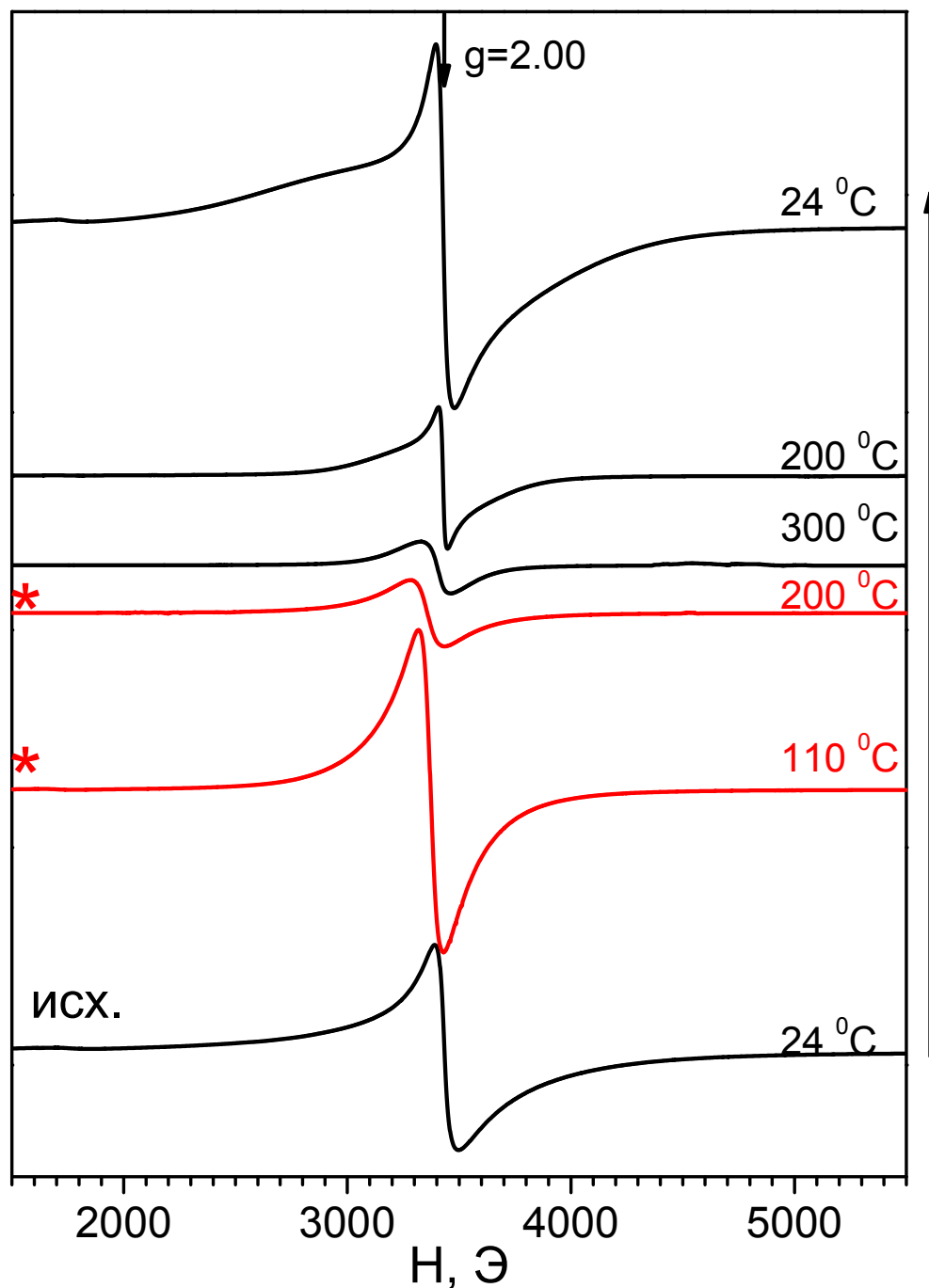


Рис. 15 Спектры ФМР образца 3FS900 в ходе эксперимента по частичному сульфидированию в режиме *in-situ*. Спектры регистрировали с интервалом ~10 мин. Температура регистрации указана на рисунке. Знаком «*» отмечены спектры, полученные в режиме *in-situ* в атмосфере сероводорода.

Действительно, ещё одной особенностью, наблюдаемой в спектрах ФМР на рис. 15, является уменьшение пиковой ширины линии поглощения после окончания эксперимента, что указывает на уменьшение среднего размера суперпарамагнитных наночастиц в образце и изменение параметров распределения частиц по размерам. Это явление, по-видимому, связано с уменьшением эффективных размеров ферромагнитных наночастиц в ходе гетерогенной реакции с сероводородом, когда поверхностные слои в наночастице переходят в парамагнитное состояние, в то время как ядро сохраняет ферромагнитное упорядочение.

Выводы, сделанные на основании данных метода ФМР, находятся в соответствии с результатами кинетических исследований. Действительно, в работе [131] были исследованы образцы катализаторов на основе наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в реакции селективного окисления сероводорода до серы. Как было показано, образец, полученный прокалкой при $T=900\text{ }^\circ\text{C}$, обладает устойчивостью к сульфидированию при температуре вплоть до $350\text{ }^\circ\text{C}$, что подтверждает выводы, сделанные на основе данных ферромагнитного резонанса.

Таким образом, изучение взаимодействия каталитической системы на основе наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с H_2S позволило установить пределы устойчивости системы к сульфидированию. По данным метода ФМР, каталитические системы на основе наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ устойчивы к сульфидированию вплоть до $350\text{ }^\circ\text{C}$, что находится в соответствии с данными кинетических измерений. Анализ результатов позволил изучить характер взаимодействия оксидных наночастиц с сероводородом при повышенных температурах. Было показано, что гетерогенная реакция сульфидирования имеет несколько стадий, причем при температурах $<350\text{ }^\circ\text{C}$ реакция частично обратима при удалении атмосферы сероводорода.

3.5 Исследование методом ФМР *in-situ* состояния железосодержащих систем в реакции алкилирования

Важный класс реакций в химической промышленности представляют реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Реакции алкилирования применяются в процессах получения поверхностно-активных веществ, антиоксидантов, высокооктановых топлив и биодизелей [132 , 133 , 134]. Жидкофазное алкилирование бензола бензилхлоридом используется для получения бифенилметана — важного продукта во многих областях химии. Традиционно жидкофазное алкилирование проводится с использованием гомогенных катализаторов. В последнее время значительные усилия направляются на создание гетерогенных систем жидкофазного алкилирования [135], что связано с большей

экономической эффективностью процессов с использованием гетерогенных катализаторов.

Каталитические свойства систем с нанесенными железосодержащими наночастицами изучали в реакции алкилирования бензола по Фриделю-Крафтсу. Исследование проводили при температуре реакции 60°C при мольном соотношении бензилхлорид:бензол равным 1:14.2, содержание образца — 0.01 г/1.1 мл реакционной смеси; время проведения реакции составляло 1÷24 часа. Как было показано в работе [128], в ряду образцов, прокаленных при температурах 110÷900 °С, наибольшей каталитической активностью в реакции обладает образец, полученный прокалкой при температуре 400 °С.

Методом электронного магнитного резонанса исследовали образцы катализатора до и после реакции, в процессе регенерации, а также продукты реакции в режиме *ex-situ*. В режиме *in-situ* исследовали состояние катализатора в ходе реакции, а также процесс регенерации катализатора. Исследование методом электронного магнитного резонанса продуктов реакции после отделения катализатора, показало, что в растворе отсутствуют парамагнитные ионы Fe³⁺, то есть не происходит выщелачивания ионов железа Fe³⁺, что доказывает гетерогенную природу протекающих каталитических реакций.

После однократного использования в реакции, для нерегенерированного образца значительно снижается конверсия, что может быть вызвано накоплением на поверхности ароматических соединений. Для очистки поверхности и восстановления каталитических свойств образец прокаливали на воздухе при температуре 400 °С в течение 4 часов. На рис. 16 приведены спектры электронного магнитного резонанса образцов катализаторов на всех стадиях цикла реакция-регенерация. В спектре всех образцов наблюдается широкая бесструктурная линия ЭПР, характерная для наличия в системе парамагнитных ионов Fe³⁺. Форма линии близка к лоренцевской, характерной для твердых парамагнитных соединений. Наблюдаемая бесструктурная неоднородно уширенная линия поглощения не позволяет однозначно идентифицировать локальное окружение ионов железа. Можно лишь утверждать, что наблюдается суперпозиция различных типов парамагнитных центров, при этом изменения формы линии в ходе химических процессов, по-видимому, можно объяснить перераспределением заселенности различных позиций.

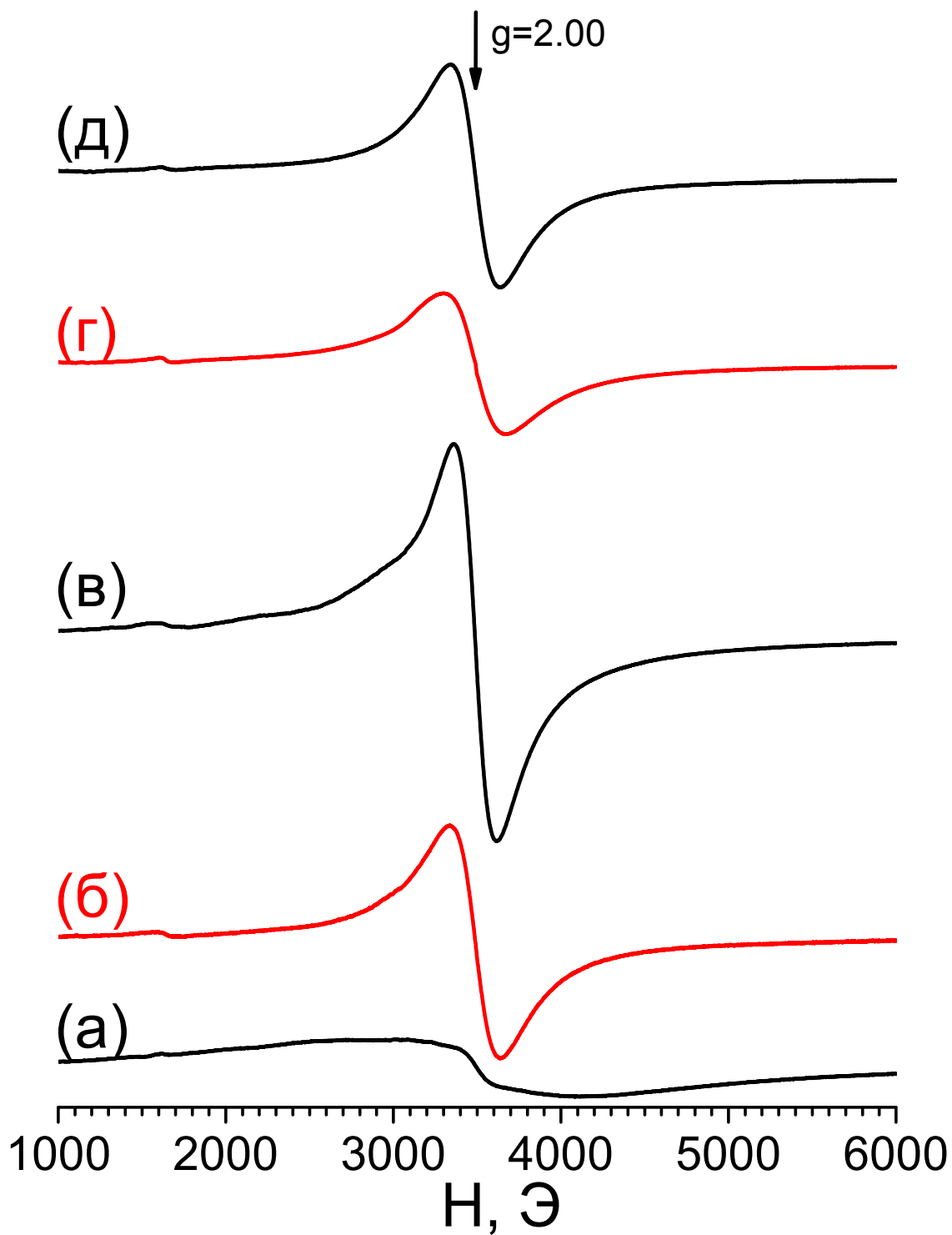


Рис. 16 Спектры поглощения ЭМР образца 4FS400 (а) – исходного, (б) – после проведения каталитической реакции, (в) – после прокалики на воздухе в течении 4 часов, (г) – после повторного использования в реакции, (д) – после повторной прокалики на воздухе. Температура регистрации спектров комнатная.

Как видно из рис. 16, в ходе каталитической реакции происходит изменение формы линии поглощения, при этом существенно возрастает пиковая интенсивность резонансной линии поглощения в области $g=2.00$. Анализ интегральной интенсивности спектров после регенерации дает значения, близкие к интенсивности исходного спектра. Следовательно, можно утверждать, что в ходе реакции и регенерации не изменяется содержание ионов железа в образце. Это подтверждает вывод, сделанный при анализе продуктов реакции, о том, что в ходе процесса не происходит выщелачивания ионов Fe^{3+} . Изменение же пиковой интенсивности, формы и ширины линии происходит из-за изменения локального окружения ионов железа и перераспределения атомов между различными кристаллографическими позициями.

Интенсивность сигнала поглощения для образцов после процесса регенерации несколько возрастает, что может быть связано с переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} в результате окисления на воздухе. Из рисунка также видно, что используемый способ регенерации — прокалка на воздухе — не приводит к полному восстановлению спектра поглощения ЭМР, то есть полной регенерации катализатора не происходит. Это объясняет более низкую скорость процесса с использованием регенерированного образца, при сохранении селективности по целевым продуктам реакции [136].

При проведении эксперимента с использованием метода электронного магнитного резонанса *in-situ* по наблюдению изменения состояния катализатора в ходе реакции, ампулу с образцом в реакционной смеси нагревали до температуры $60^{\circ}C$ непосредственно в резонаторе спектрометра. Для реакции характерно наличие индукционного периода, около 40 минут, в течение которого не происходит изменений структуры и строения катализатора.

Индукционный период можно связать с процессами диффузии в гранулах силикагеля. На рис. 17 (а) приведены спектры поглощения ЭМР, полученные в процессе реакции, после прохождения индукционного периода. Как видно из рисунка, в ходе реакции происходит изменение сигнала поглощения ЭМР железосодержащих наночастиц активной фазы катализатора, что свидетельствует о модификации структуры катализатора под действием реакционной среды. Изменения формы и положения линии поглощения носят плавный характер (рис. 17 (б)). Форма линии поглощения описывается формулой Лоренца, то есть наблюдаются парамагнитные ионы в твердой фазе, что дополнительно подтверждает отсутствие ионов железа в жидкой фазе реакционной смеси.

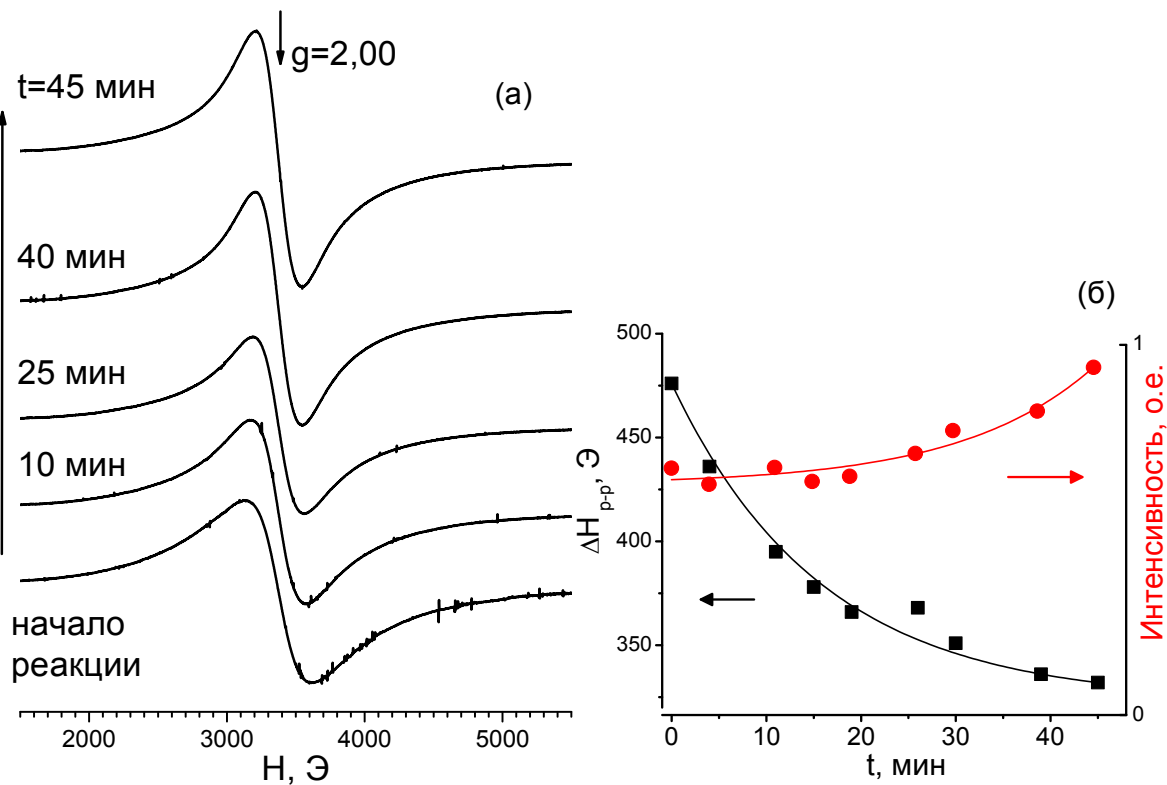


Рис. 17 Спектры ЭМР *in-situ* катализатора содержащего 4%Fe масс. в процессе алкилирования в зависимости от времени реакции (а). Изменение ширины и интенсивности сигнала ЭМР *in-situ* в ходе каталитической реакции (б).

Как было показано выше в экспериментах *ex-situ*, в ходе прокалики на воздухе образцов после реакции, не наблюдается полного восстановления, как каталитических свойств, так и первоначальной структуры катализатора. Для анализа процесса регенерации катализатора в работе использовали метод ЭМР в режиме *in-situ* и проводили высокотемпературную обработку отработанного катализатора непосредственно в резонаторе спектрометра.

На рис. 18 приведены спектры ЭМР образца катализатора 4FS400, полученные в ходе регенерации методом прокалики в воздушной атмосфере последовательно при различных температурах. Видно, что в ходе регенерации происходит изменение локального окружения парамагнитных ионов железа Fe^{3+} (например, вследствие рекристаллизации наночастиц) и удаление с поверхности наночастиц углеродных соединений, о чем свидетельствует появление сигнала электропроводящего углерода «кокса» в магниторезонансных спектрах (узкая линия в районе $g=2.0$, соответствующая электронам проводимости в углеродных частицах). В спектре наблюдается несколько линий поглощения различной ширины и интенсивности, которые указывают на изменение локального окружения ионов железа Fe^{3+} , в ходе прокалики. Как было показано выше с

использованием Мёссбауэровской спектроскопии, ионы железа в исходном образце 4FS400 (до реакции) находятся в различных кристаллографических позициях, что приводит к большой ширине линии поглощения спектра ЭПР из-за сильного неоднородного уширения. В процессе каталитической реакции/регенерации происходит перераспределение ионов железа между различными кристаллографическими позициями. Несмотря на то, что спектр магнитного резонанса образца, полученного в ходе прокали, не в полной мере соответствует спектру исходного образца (до реакции), в процессе прокали каталитически активная фаза частично восстанавливается.

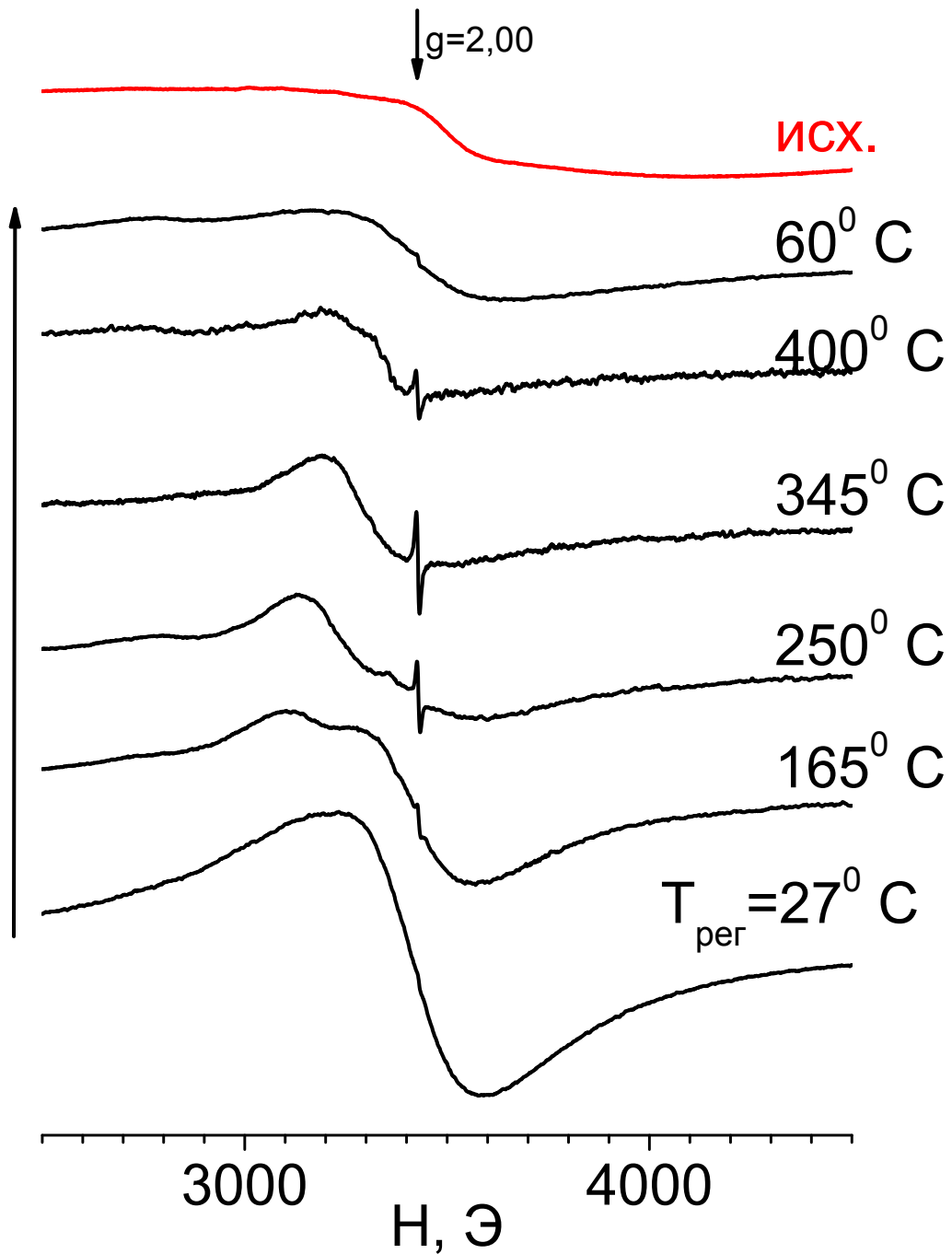


Рис. 18 Спектры ЭМР *in-situ* процесса регенерации катализатора алкилирования, содержащего 4%Fe масс. при прокалке на воздухе. Для сравнения приведен спектр образца катализатора до реакции (исх.).

Таким образом, исследование методом ЭМР показало различие магниторезонансных и структурных свойств для образцов катализатора на стадии его приготовления, в ходе реакции и после регенерации. Данные метода ЭМР объясняют падение реакционной способности катализатора после его регенерации. При изучении процесса регенерации с использованием метода электронного магнитного резонанса в режиме *in-situ* обнаружено перераспределение интенсивности линий поглощения, соответствующее изменению локального окружения ионов железа и строения активной фазы каталитической системы. Анализ магниторезонансных спектров свидетельствует об образовании в образцах катализаторов углеродных отложений («коксовый» сигнал), формирование которых на поверхности наночастиц может приводить к падению каталитической активности системы.

Глава 4. Условия формирования системы нанесенных наночастиц ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, свободной от примеси других полиморфов

Данные, приведенные в главе 3, свидетельствуют о том, что изучаемая система обладает уникальными физико-химическими свойствами, не характерными для систем на основе нанесенных наночастиц других структурных модификаций оксида железа. Как было показано, в обсуждаемой системе не было обнаружено наночастиц других полиморфов оксида железа. Для более детального исследования особенностей образования системы ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ свободной от примесей других структурных модификаций оксида железа, в данной работе изучен процесс образования наночастиц ϵ - Fe_2O_3 , в том числе в режиме *in-situ*. Были исследованы образцы с различным содержанием железистооксидной фазы: изменения магнитных и магниторезонансных свойств при вариации количества железистооксидной фазы.

4.1 Формирование железистооксидных частиц ϵ - Fe_2O_3 в ходе высокотемпературной обработки

На рис. 19 приведены спектры электронного магнитного резонанса образцов, высушенных при температуре 110°C и прокаленных при различных температурах. После сушки в образце наблюдается широкая бесструктурная линия. Наблюдение широкого резонансного поглощения при комнатной температуре свидетельствует о наличии в образцах ионов Fe^{3+} . Можно предположить, что в результате сушки образца при 110°C происходит окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Достаточно сложно идентифицировать локальное окружение ионов. Широкая бесструктурная линия, не изменяющая свой вид при вращении образца относительно внешнего магнитного поля, характерна для парамагнитных ионов Fe^{3+} . По-видимому, имеет место суперпозиция ионов Fe^{3+} в различной координации. В спектрах ЭМР образцов, прокаленных при температурах $400\div 500^\circ\text{C}$, наблюдается изменение формы сигнала и уменьшение его интенсивности. По данным термогравиметрического анализа [128] при этой температуре происходит частичное удаление сульфатных групп. Таким образом, изменения спектров ЭМР связаны с изменением локального окружения ионов в ходе перестройки исходных частиц. При температуре прокаливания 600°C и выше в спектрах поглощения ЭМР регистрируется интенсивный сигнал с шириной линии в диапазоне $100\div 200$ Э, $g = 1,99$, характеризующийся малым $\Delta H_{p-p} < 100$ Э. Как обсуждалось выше, характерная форма линии с малой пиковой

шириной и затянутыми крыльями свидетельствует об образовании суперпарамагнитных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [124]. При повышении температуры прокалики вплоть до 900°C пиковая интенсивность линии поглощения растет, при этом изменяется ширина и форма линии, что указывает на рост числа частиц магнитной фазы и изменение распределения частиц по размерам.

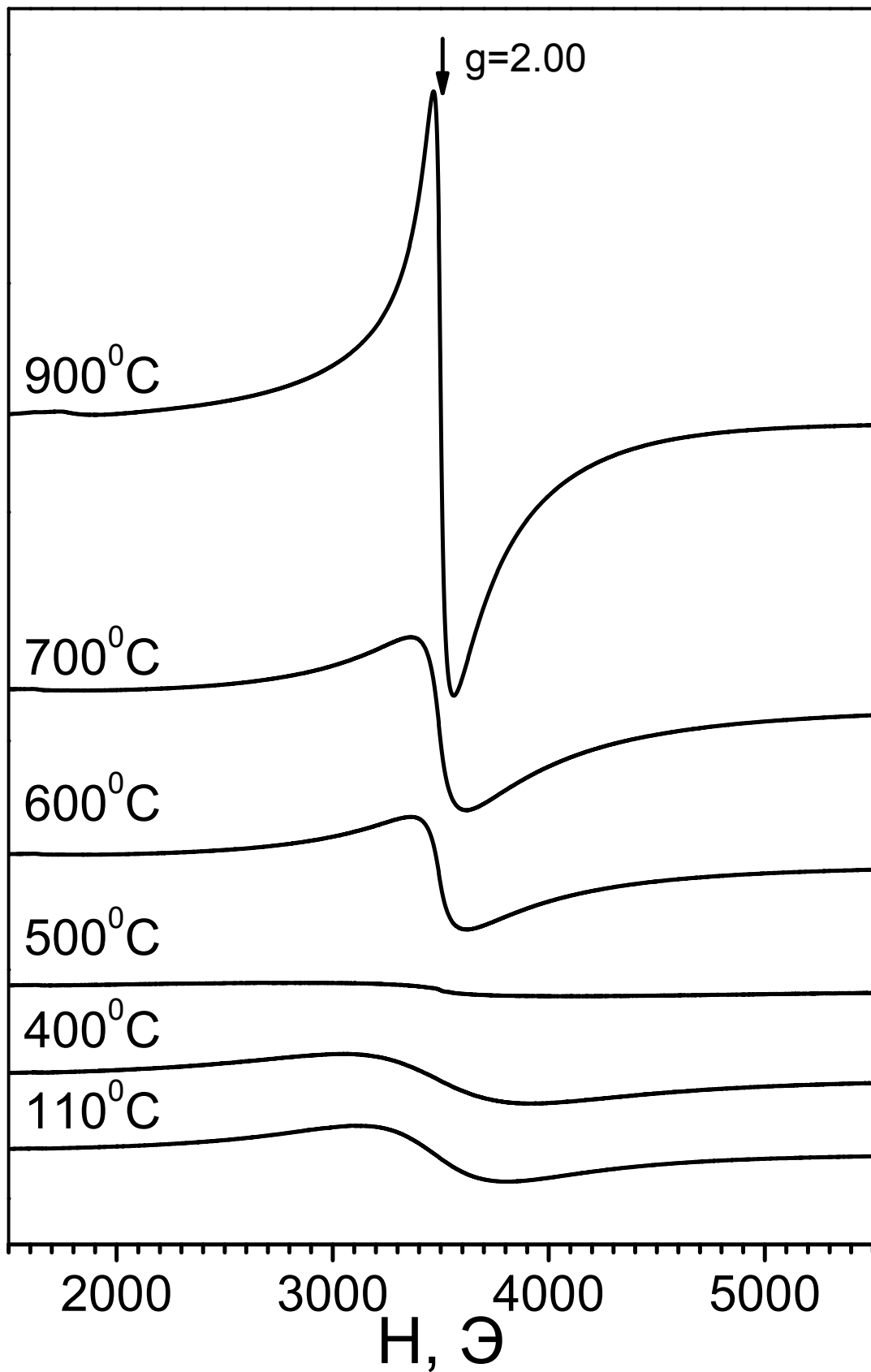


Рис. 19 Спектры ЭМР образцов 3FS, полученных прокалкой при различной температуре (указана на рисунке). Температура регистрации комнатная.

Изменение локального окружения ионов железа при увеличении температуры прокаливания наглядно подтверждается при помощи метода Мёссбауэровской спектроскопии. При температурах прокаливания ниже 500 °С в спектрах Мёссбауэровской спектроскопии (рис. 20) наблюдается несимметричный, изомерно сдвинутый дублет, соответствующий ионам железа Fe³⁺. Параметры наблюдаемого спектра свидетельствуют о наличии в системе нескольких неэквивалентных состояний железа, подтверждая многофазность и/или кристаллографическую неоднородность материала.

Кроме ионов железа Fe³⁺, в образце после сушки при 110 °С наблюдается небольшое количество ионов Fe²⁺, находящихся, предположительно, на поверхности или в объемных дефектах образующихся железосодержащих наночастиц. Прокалка при 500 °С приводит к исчезновению сигнала от ионов Fe²⁺. При температурах прокаливания выше 500 °С в Мёссбауэровской спектрах наблюдается секстет линий, что указывает на наличие магнитного порядка в локальном окружении иона. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что содержание магнитоупорядоченной фазы возрастает при увеличении температуры прокаливания, и достигает максимума при T_{прок}=900 °С [137].

В таблице 3 в крайней правой колонке приведены соединения железа (кристаллические), параметры Мёссбауэровских спектров которых наиболее близки к полученным в ходе эксперимента. Из сравнения параметров Мёссбауэровских спектров можно судить только о близости локального окружения ионов железа в изучаемой системе к локальному окружению ионов железа в известной хорошо окристаллизованной структуре. Делать однозначный вывод о наличии какой-либо кристаллической фазы на основании только данных Мёссбауэровской спектроскопии нельзя.

По-видимому, из-за того, что в спектрах Мёссбауэра образца, высушенного при 110 °С, наблюдается суперпозиция большого количества неэквивалентных позиций с различным локальным окружением, структуру образующихся частиц следует рассматривать как аморфную или высокодефектную. Заселенность позиций Fe²⁺ значительно меньше заселенности позиций Fe³⁺, то есть в ходе сушки основная часть ионов железа окисляется (табл. 3).

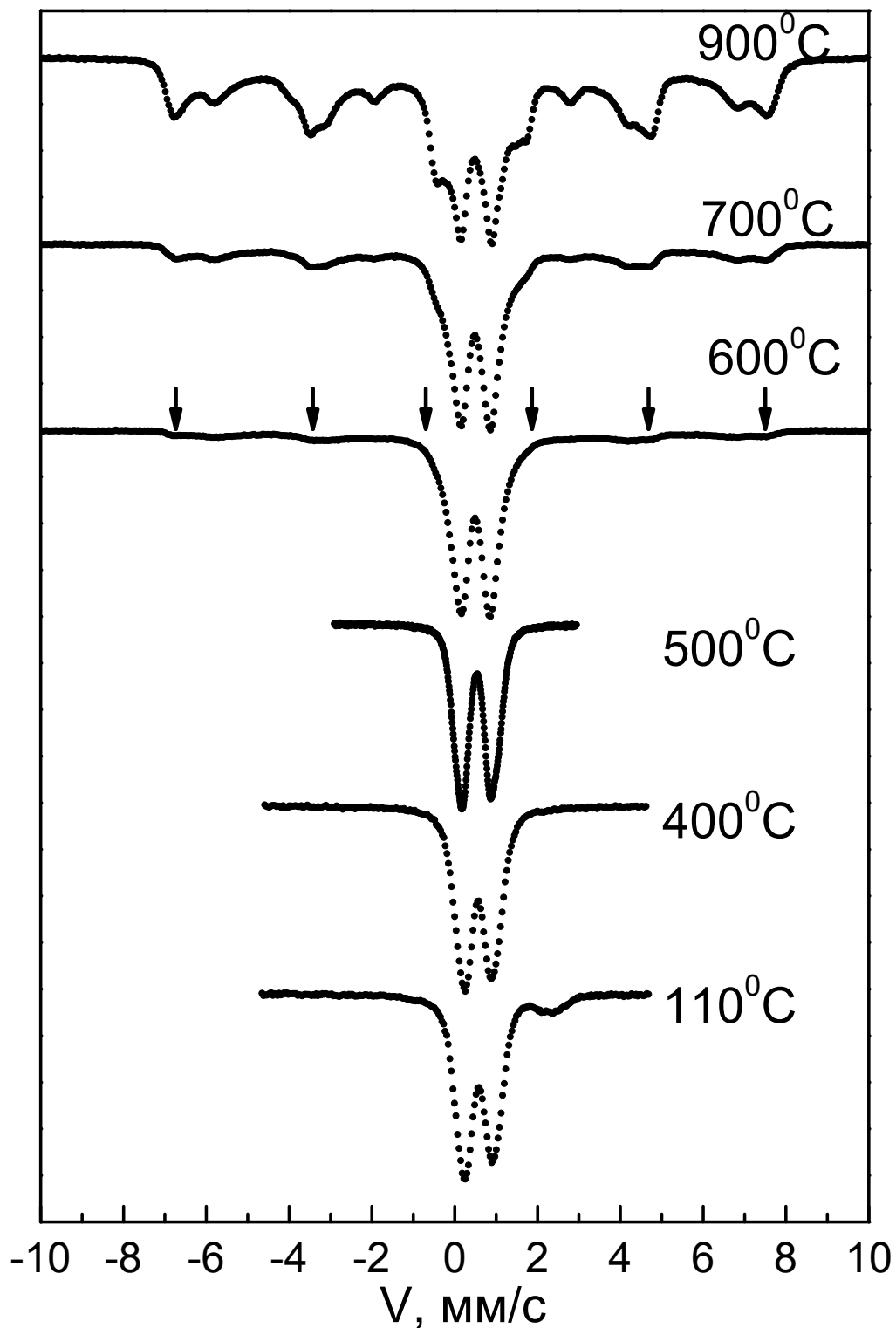


Рис. 20 Мёссбауэровские спектры образцов серии 3FS, прокаленных при различной температуре. Температура регистрации комнатная. Стрелками отмечено появление в спектре секстета линий, соответствующего магнитной структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 3. Параметры Мёссбауэровских спектров образца 3FS

$T_{\text{прок}}$	Изомерный сдвиг мм/сек	Локальное поле	Квадрупольное расщепление	W_{34-16}	Заселенность %	Позиция
110° C	0.412	-	0.49	0.33	38	Fe1-Fe ₂ O(SO ₄) ₂
	0.426	-	0.80	0.31	34	Fe2-FeOHSO ₄ *2H ₂ O
	0.420	-	1.13	0.30	17	Fe3-FeOHSO ₄
	1.157	-	1.61	0.36	4	Fe ²⁺ в Fe1
	1.187	-	2.15	0.37	6	Fe ²⁺ в Fe2
	1.245	-	2.59	0.23	2	Fe ²⁺ в Fe3
500° C	0.443	-	0.62	0.22	28	Fe1
	0.453	-	0.83	0.17	15	Fe2
	0.398	-	1.17	0.24	18	Fe3
	0.298	-	0.70	0.26	39	A
600° C	0.361	441	-0.48	0.19-0.50	3	B1-εFe ₂ O ₃
	0.364	391	-0.29	0.40-1.02	10	B2-εFe ₂ O ₃
	0.273	335	-0.43	0.79	4	B3-εFe ₂ O ₃
	0.217	248	-0.32	1.34	12	A-εFe ₂ O ₃
	0.376	-	0.53	0.27	13	B1-SPM
	0.377	-	0.73	0.26	13	B2-SPM
	0.334	-	1.03	0.60	38	B3-SPM
	0.232	-	0.63	0.27	7	A-SPM
900° C	0.360	442	-0.47	0.26-0.54	18	B1-εFe ₂ O ₃
	0.369	392	-0.23	0.36-0.82	21	B2-εFe ₂ O ₃
	0.304	343	-0.19	0.79	6	B3-εFe ₂ O ₃
	0.187	256	-0.30	0.40-1.21	22	A-εFe ₂ O ₃
	0.355	-	0.73	0.36	11	SPM (суперпарамагнитные частицы)
	0.320	-	1.23	1.25	22	

Из анализа величин изомерных химических сдвигов, можно заключить, что во всех образцах, прокаленных при температуре $>110^{\circ}\text{C}$, железо присутствует в трехвалентном состоянии. В образце 3FS110 часть ионов железа находится в состоянии Fe^{2+} . При увеличении температуры прокаливания со 110 до 500°C величина химического сдвига во всех трех кристаллических позициях Fe1-Fe3 уменьшается, что можно соотнести с процессом разрушения гидратов и гидроксосульфатов. Таким образом, данные метода Мёссбауэровской спектроскопии подтверждают данные ФМР и свидетельствуют об образовании магнитоупорядоченной фазы, параметры которой соответствуют $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Кроме секстета линий, соответствующего наночастицам $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в спектрах образцов, прокаленных при температурах 600°C и выше, наблюдается и дублет линий. Как уже говорилось в предыдущем разделе, этот дублет может соответствовать как парамагнитным соединениям, так и суперпарамагнитным наночастицам. В то же время, можно выделить в дублете (не расщепленном в сверхтонком магнитном поле) кристаллографические позиции, заселенность которых соотносится с заселенностью кристаллографических позиций структуры $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В Мёссбауэровских спектрах образцов, прокаленных при температуре 600°C , наблюдаются два эффекта. Во-первых, появляется секстетное расщепление, что указывает на образование магнитоупорядоченной фазы, в которой обнаруживаются четыре неэквивалентные позиции железа, обозначенные в таблице 3: А, В1, В2 и В3. Во-вторых, величины химических сдвигов состояний Fe1-Fe3 резко уменьшаются до значений, характерных для Fe^{3+} в октаэдрической координации по кислороду. Наблюдающиеся изменения в спектрах указывают на то, что в процессе прокаливания при температуре выше 600°C в железосодержащих наночастицах происходит потеря сульфатных групп, гидрооксосульфаты разлагаются с одновременным формированием новых оксидных полиморфов. В образующейся магнитоупорядоченной фазе идентифицируются четыре неэквивалентные позиции железа, Мёссбауэровские параметры которых близки к параметрам оксида $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [71,126]. Позиции А относятся к тетраэдрическим позициям, а позиции В1-В3 относятся к трем неэквивалентным октаэдрическим позициям этого оксида. С повышением температуры прокаливания доля фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в материале возрастает, и происходит катионное перераспределение по позициям.

В Мёссбауэровском спектре образца, прокаленного при температуре 600°C , параметры четырех секстетов характерны для наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Три значения относятся к ионам железа в октаэдрической координации, а один – к тетраэдрической координации. Если рассмотреть дублет линий, то из сравнения изомерных сдвигов, можно отнести три кристаллографические позиции к октаэдрической координации и одну к тетраэдрической,

при этом заселенности позиций находятся в соответствии с заселенностью позиций в структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Исходя из этих данных, можно утверждать, что мёссбауэровский дублет соответствует суперпарамагнитным наночастицам $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При увеличении температуры прокалики выделить отдельные кристаллографические позиции в дублете становится сложнее, так как происходит рекристаллизация и укрупнение частиц, что приводит к уменьшению интенсивности нерасщепленной части (дублет) спектра. Для образца, прокаленного при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, интенсивность нерасщепленной части спектра составляет только 30% от общей интегральной интенсивности спектра.

Другим важным следствием выводом, который можно сделать на основе анализа данных МС, является связь между магнитными свойствами системы и её фазовым составом. Действительно, образование железоксидной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит при увеличении температуры прокалики до $600\text{ }^\circ\text{C}$ и выше и, согласно данным МС, в ходе образования наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не было обнаружено присутствия других полиморфов оксида железа. Следовательно, можно сделать вывод о том, что наблюдаемые магнитные свойства системы определяются магнитными свойствами именно фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На рис. 21 представлены зависимости $M(H)$ для серии образцов 3FS, с различной температурой прокалики. Для образцов, прокаленных при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$, при температуре $-258\text{ }^\circ\text{C}$ (15 К) наблюдается явление гистерезиса, указывающее на образование магнитоупорядоченных частиц, имеющих остаточную намагниченность. Зависимость $M(H)$ в области слабых магнитных полей резко возрастает, а при дальнейшем увеличении поля магнитный момент растет практически линейным образом. Такое поведение магнитного момента указывает на ферримагнитную природу магнитных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а наблюдаемый рост намагниченности следует отнести к явлению схлопывания магнитных подрешеток [138]. Действительно, при температуре $-258\text{ }^\circ\text{C}$ (15 К), магнитная структура фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой скошенный ферримагнетик [73]. При повышении внешнего магнитного поля изменяются проекции магнитных моментов магнитных подрешеток на ось намагничивания, что приводит к линейному росту намагниченности и отсутствию насыщения в высоких полях.

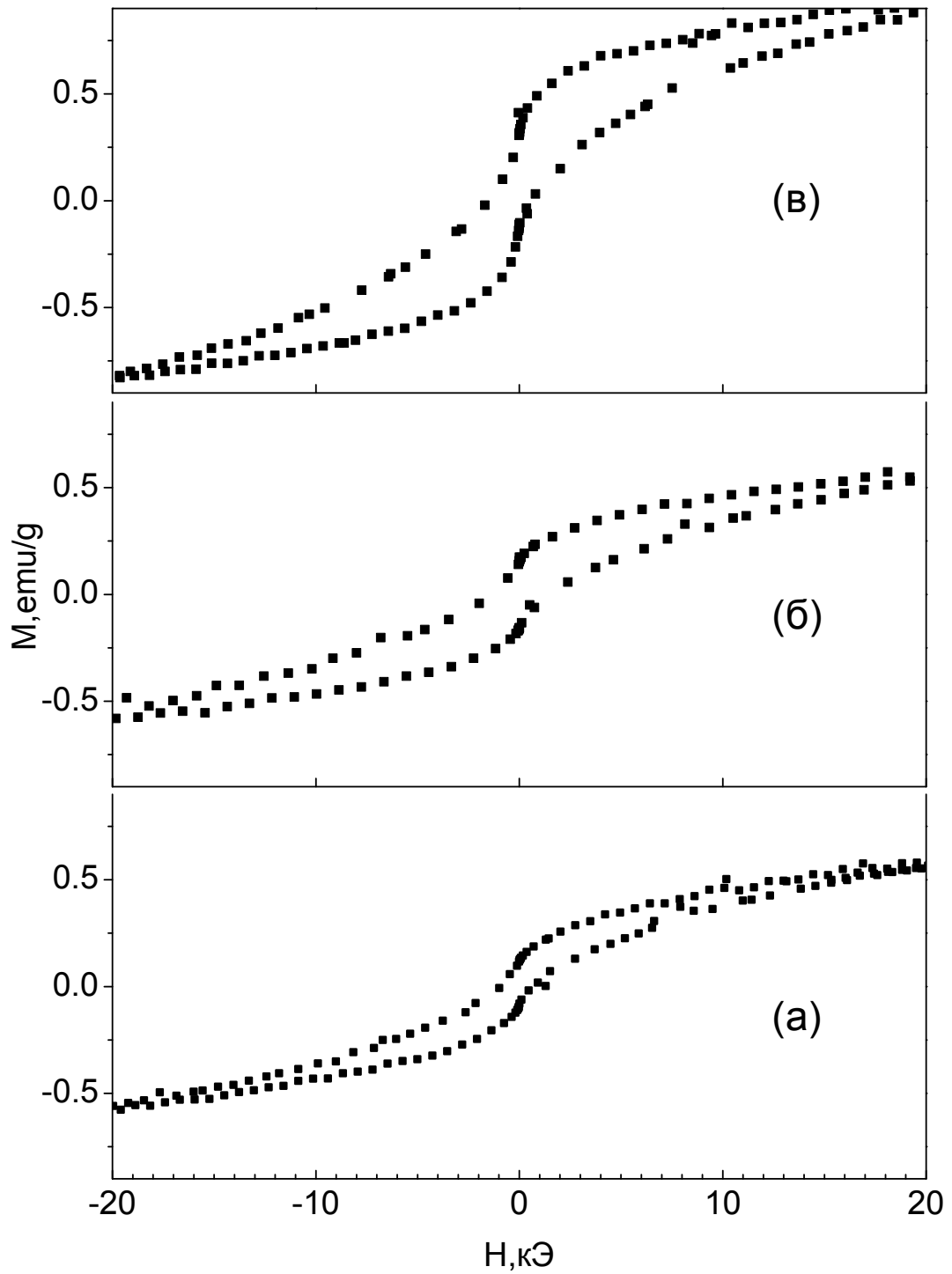


Рис. 21 Кривые намагничивания образцов 3FS, прокаленных при различных температурах (а) – 600°C , (б) – 700°C , (в) – 900°C . Температура регистрации -258°C (15 К).

Таким образом, исследование магнитных и магниторезонансных свойств системы наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ показало: во-первых, что изменения магнитных свойств в ходе образования фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, можно однозначно сопоставить с изменением структуры исследуемого материала; во-вторых, что, несмотря на фазовую однородность активного компонента катализатора, магнитные свойства системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ во многом определяются размерными характеристиками железоксидной фазы. Методы электронного магнитного резонанса, Мёссбауэровской спектроскопии и статических методов измерения намагниченности направлены на измерение различных характеристик магнитоупорядоченной фазы. Однако сопоставительный анализ перечисленных методов позволяет понять строение и свойства системы магнитных наночастиц и восстановить полную картину их свойств. Этот факт особенно ярко проявляется при исследовании наноразмерных систем с большим количеством поверхностных координационно-ненасыщенных атомов, когда ни один из методов не может дать исчерпывающую информацию о строении системы нанесенных железоксидных наночастиц.

4.2 Исследование методом ФМР *in-situ* начальных стадий формирования магнитоупорядоченной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Согласно данным исследований в режиме *ex-situ*, образование фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ начинается с температуры прокалики $\sim 500\div 600$ °С. Действительно, в спектрах образцов, прокаленных при температуре 500 °С и ниже, наблюдается широкая бесструктурная линия, соответствующая парамагнитным ионам железа, а при повышении температуры прокалики до 600 °С сигнал, соответствующий суперпарамагнитной фазе, уже хорошо различим и на порядок интенсивнее сигнала парамагнитных ионов Fe^{3+} . С целью поиска температуры прокалики, при которой образуются наночастицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, представляется интересным исследовать образцы, прокаленные при различных температурах в диапазоне $480\div 600$ °С.

На рис. 22 (а) приведены спектры ФМР образцов, прокаленных при различных температурах в диапазоне $480\div 600$ °С. С увеличением температуры прокалики образцов, наблюдается близкий к экспоненциальному рост интегральной интенсивности ФМР сигнала (рис. 22 (б)). В силу того, что форма сигнала не изменяется, можно предположить, что распределение образующихся магнитных частиц по размерам не изменяется. Рост интегральной интенсивности сигнала ФМР обусловлен ростом результирующего величины магнитного момента образца за счет увеличения количества образующихся оксидных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

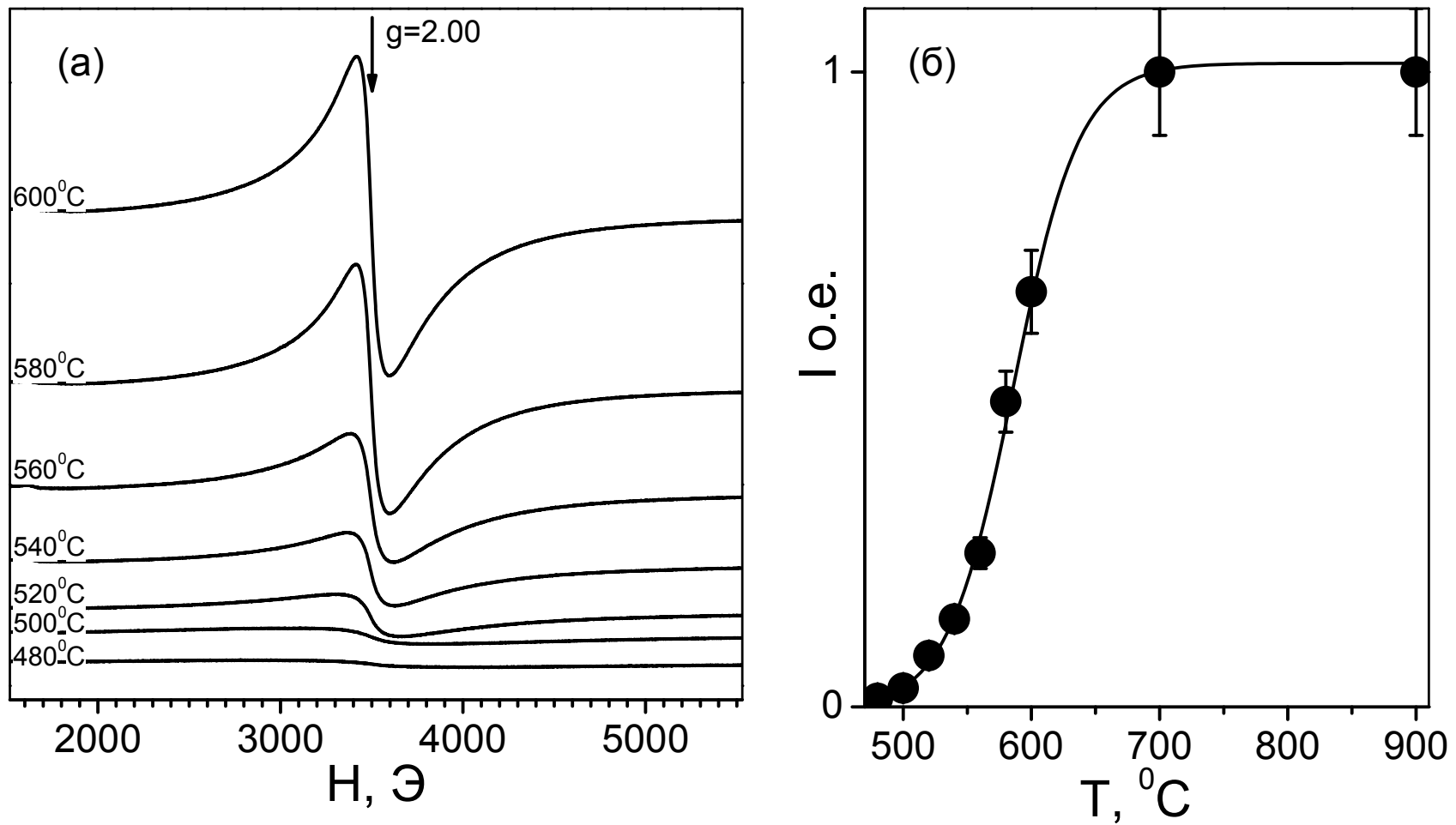


Рис. 22 (а) – Спектры ФМР образцов ZFS, прокаленных при различных температурах (указаны на рисунке). Температура регистрации комнатная. (б) – интегральная интенсивность спектров ФМР в зависимости от температуры прокалики (точки). Сплошная линия – аппроксимация.

Видно (рис. 22), что интенсивность сигнала для образцов, прокаленных при температурах выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, увеличивается незначительно. Это указывает на то, что фаза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуется преимущественно при температуре $500\div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температуру заметного роста интенсивности сигнала ФМР $T = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно рассматривать как температуру начала образования магнитоупорядоченной фазы. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания приводит к увеличению интенсивности сигнала поглощения суперпарамагнитной фазы, что, по всей видимости, соответствует увеличению количества магнитоупорядоченных частиц. В то же время, из спектров, приведенных на рис. 19, видно, что форма линии, а, следовательно, и параметры распределения наночастиц в образце по размерам существенно изменяются при изменении температуры прокаливания. Это различие можно объяснить при сравнении условий приготовления образцов.

Процедура прокаливания образцов в муфельной печи заключается в постепенном повышении температуры до требуемой, в течение 1 часа, затем постоянная температура поддерживается в течение 4 часов. Таким образом, хотя указанная для образца температура прокаливания отражает только максимальную температуру, до которой нагревали образец, важную роль играют также условия нагревания. Так, при увеличении температуры прокаливания увеличивается и скорость повышения температуры. Выбранное время прокаливания в 4 часа обусловлено необходимостью обеспечивать приемлемые химические и каталитические характеристики образца, так как при более коротком времени прокаливания не достигается требуемая устойчивость наноразмерной фазы. В то же время, следует отметить, что образование наночастиц фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит уже при температуре $520\text{ }^{\circ}\text{C}$, а дальнейшее прокаливание образца приводит к укрупнению частиц и лучшей окристаллизации фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Действительно, как было показано в предыдущем разделе, увеличение времени, в течение которого температура образца поддерживается постоянной, приводит к спеканию наночастиц и увеличению их средних размеров (рис. 12).

При температурах вплоть до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в образце 3FS900, наблюдается сигнал резонансного поглощения (рис. 10), что свидетельствует о существовании магнитного порядка в частицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Можно сделать вывод, что образование фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит при температуре ниже температуры Кюри, и, таким образом, существует принципиальная возможность наблюдения процесса образования магнитоупорядоченной фазы в режиме *in-situ* в диапазоне температур $500\div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для наблюдения процесса образования наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом ФМР в режиме *in-situ* была выбрана температура $520\text{ }^{\circ}\text{C}$, поскольку этой температуре прокаливания

соответствует начало роста наноразмерной магнитной фазы (рис. 22 (б)), при данной температуре сигнал поглощения ФМР фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ надежно регистрируется (рис. 10).

На рис. 23 приведены последовательно зарегистрированные спектры ФМР образца в режиме *in-situ* при прокалке непосредственно в резонаторе спектрометра при температуре 520°C . Характерное время регистрации спектра составляло ≈ 40 сек.

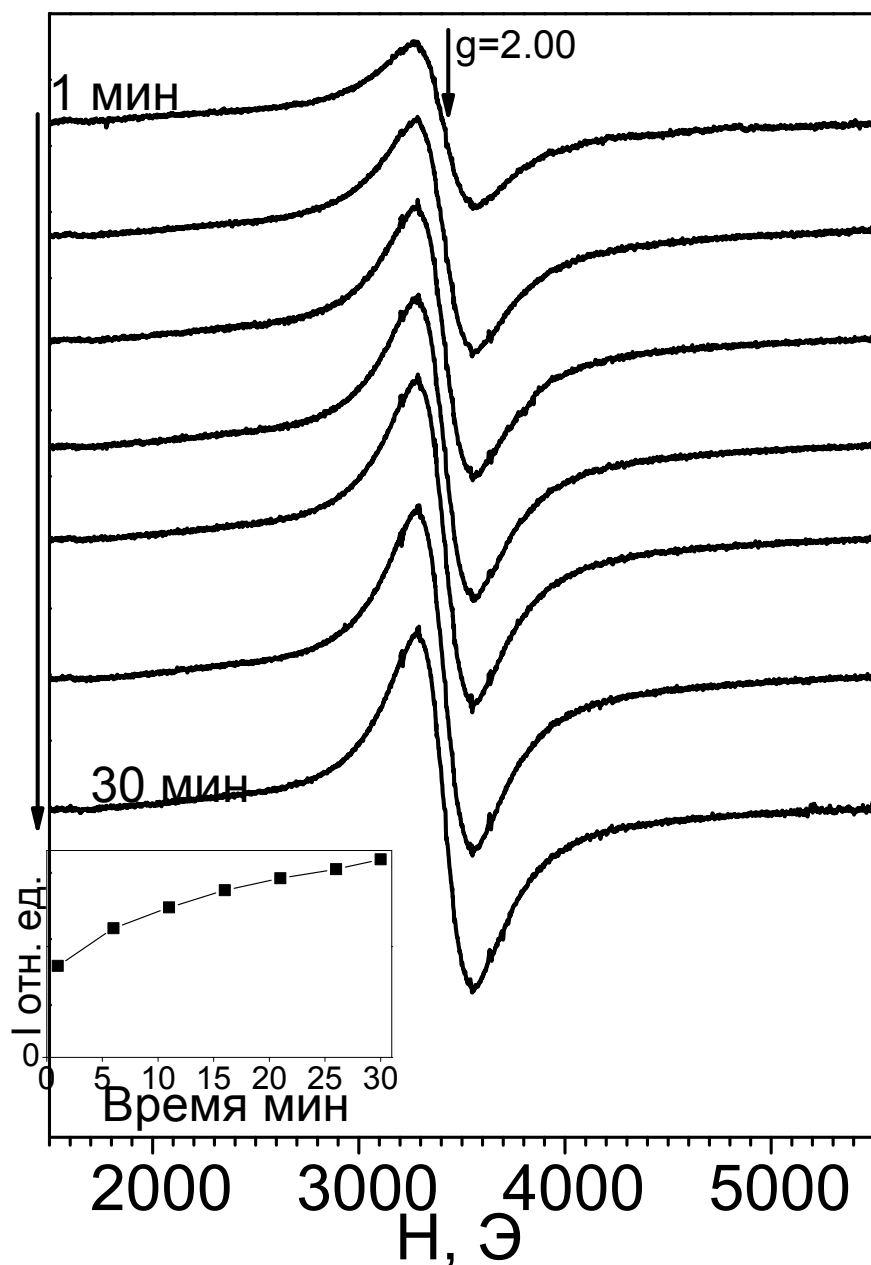


Рис. 23 Спектры ФМР *in-situ*, полученные прокаливанием образца непосредственно в резонаторе спектрометра, при фиксированной температуре 520°C в зависимости от времени прокалки. Характерное время регистрации спектров составляло 40 сек. На вставке — интегральная интенсивность сигнала поглощения в зависимости от времени.

Из анализа приведенных на рис. 23 резонансных кривых поглощения видно, что в процессе прокаливания происходит последовательный рост интенсивности спектров при неизменной ширине линии поглощения. В течение 30 минут скорость роста заметно снижается, что указывает на почти полный переход железосодержащих наночастиц в магнитоупорядоченное состояние (рис. 23, вставка). Так как форма спектра для системы суперпарамагнитных наночастиц зависит от среднего размера и ширины распределения частиц системы по размерам, из неизменности ширины линии в ходе эксперимента, можно сделать вывод о том, что при прокаливании средний размер и другие параметры распределения частиц по размерам остаются постоянными. При этом увеличение интенсивности сигнала поглощения происходит за счет роста доли частиц магнитоупорядоченной фазы, без укрупнения частиц.

Таким образом, в ходе высокотемпературной обработки образцов на начальных стадиях образования фазы ϵ -Fe₂O₃, происходит увеличение доли магнитоупорядоченной фазы за счет перехода железосодержащих частиц в кристаллическое состояние со структурой ϵ -Fe₂O₃ (рекристаллизация) без увеличения среднего размера железоксидных частиц, т.е. агломерации или перераспределения ионов Fe³⁺ между частицами не происходит. Другими словами, в исследуемом образце увеличение содержания магнитной фазы в ходе прокаливания происходит за счет образования магнитоупорядоченных наночастиц ϵ -Fe₂O₃, но не за счет их роста, который мог бы привести к переходу фазы ϵ -Fe₂O₃ в другую структурную модификацию. Поэтому наблюдаемая пространственная стабилизация наночастиц-предшественников является необходимым условием формирования фазы ϵ -Fe₂O₃, без примеси других полиморфов оксида железа.

4.3. Размерные и структурные характеристики систем ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ с различным содержанием железа

Так как необходимым условием формирования фазы ϵ -Fe₂O₃, без примеси других полиморфов является отсутствие агломерации для исключения образования крупных частиц, склонных к переходу в α -Fe₂O₃, кроме пространственной стабилизации важным фактором получения «чистой» системы является также общее содержание железа.

Для ответа на вопрос, каково максимально возможное содержание ионов железа, выше которого происходит образование других полиморфов железа, в работе исследованы образцы, содержащие различное количество ионов железа. Для повышения содержания железа в образцах до 8% масс. и выше, использовали метод многократной пропитки.

Низкая растворимость сульфата железа (II) в воде не позволяет получить однородный образец с содержанием ионов железа больше 8% по массе. В то же время четырехкратная пропитка с последующей прокалкой при температуре 900 °С позволяет получить образец Fe₂O₃/SiO₂ с содержанием железа до 16% масс.

На рис. 24 приведены рентгенограммы образцов с различным содержанием железа, полученных прокалкой при 900 °С. Широкая составляющая, связанная с аморфной структурой подложки SiO₂ имеет схожий вид для всех образцов. В образцах, с содержанием железа < 6 % масс. не наблюдается четких кристаллографических рефлексов, соответствующих фазе ε-Fe₂O₃. Это объясняется сильным уширением пиков при исследовании структур с характерным размером менее 10 нм. При увеличении концентрации железа, для образца с содержанием железа 6% надежно регистрируется образование фазы ε-Fe₂O₃.

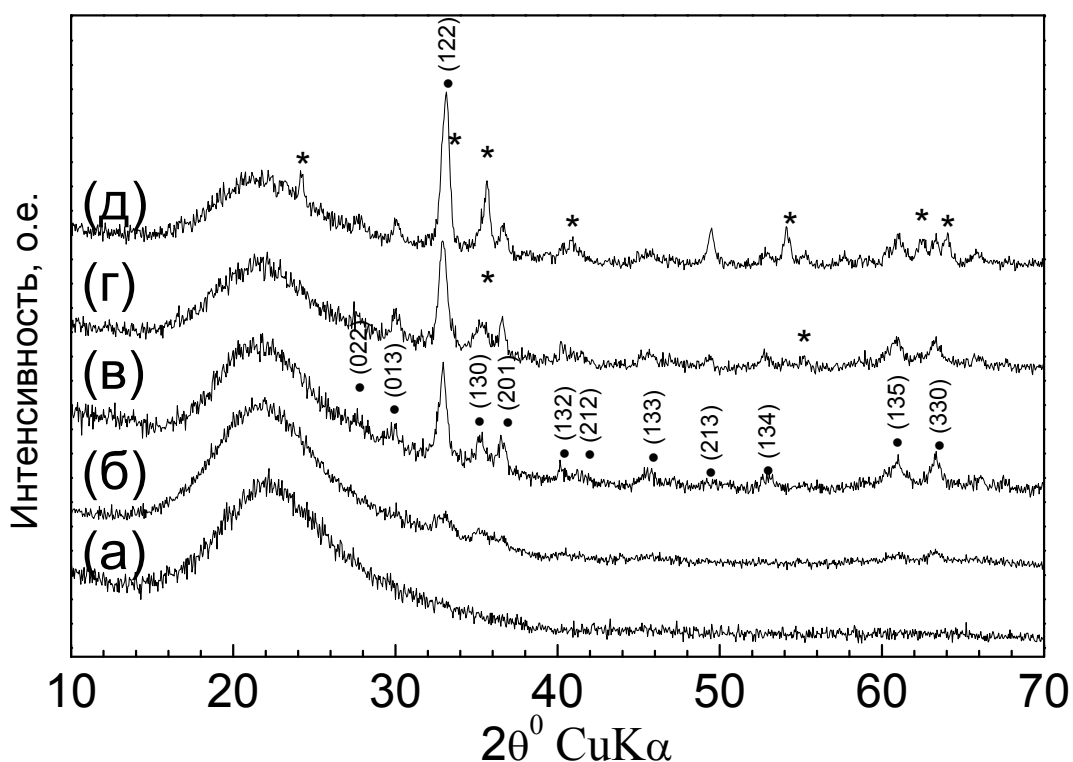


Рис. 24 Рентгенограммы, образцов ε-Fe₂O₃/SiO₂ с различным содержанием ионов железа: исходного силикагеля – (а), образца 3FS900 – (б), образца 6FS900– (в), образца 9FS900– (г), образца 12FS900– (д). Знаками «•» обозначены рефлексы, соответствующие фазе ε-Fe₂O₃, знаками «*» — рефлексы фазы α-Fe₂O₃. Температура регистрации комнатная.

Согласно данным ПЭМ ВР (рис. 25) в этом образце наблюдается образование наночастиц ε-Fe₂O₃ с размером > 20 нм (см. рис. 25, снимки). Вид распределения по размерам для этого образца существенно отличается от двух других: происходит резкое увеличение количества наночастиц с размером значительно больше среднего, что

указывает на агломерацию частиц в ходе проковки. Именно наличием в образце наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами > 10 нм определяется возможность идентификации фазы методом РФА. Дальнейшее увеличение концентрации частиц железа приводит к появлению в спектре РФА кристаллографических рефлексов, соответствующих фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При достижении концентрации железа 16 % масс. более 30% всех наночастиц имеют структуру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, по мере увеличения концентрации железа, происходит сначала увеличение размеров наночастиц вследствие агломерации, а затем и переход фазы эpsilon оксида железа в гематит.

Этот факт ещё раз подтверждает ключевую роль ограничения процесса агломерации в ходе синтеза систем на основе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с узким распределением наночастиц по размерам.

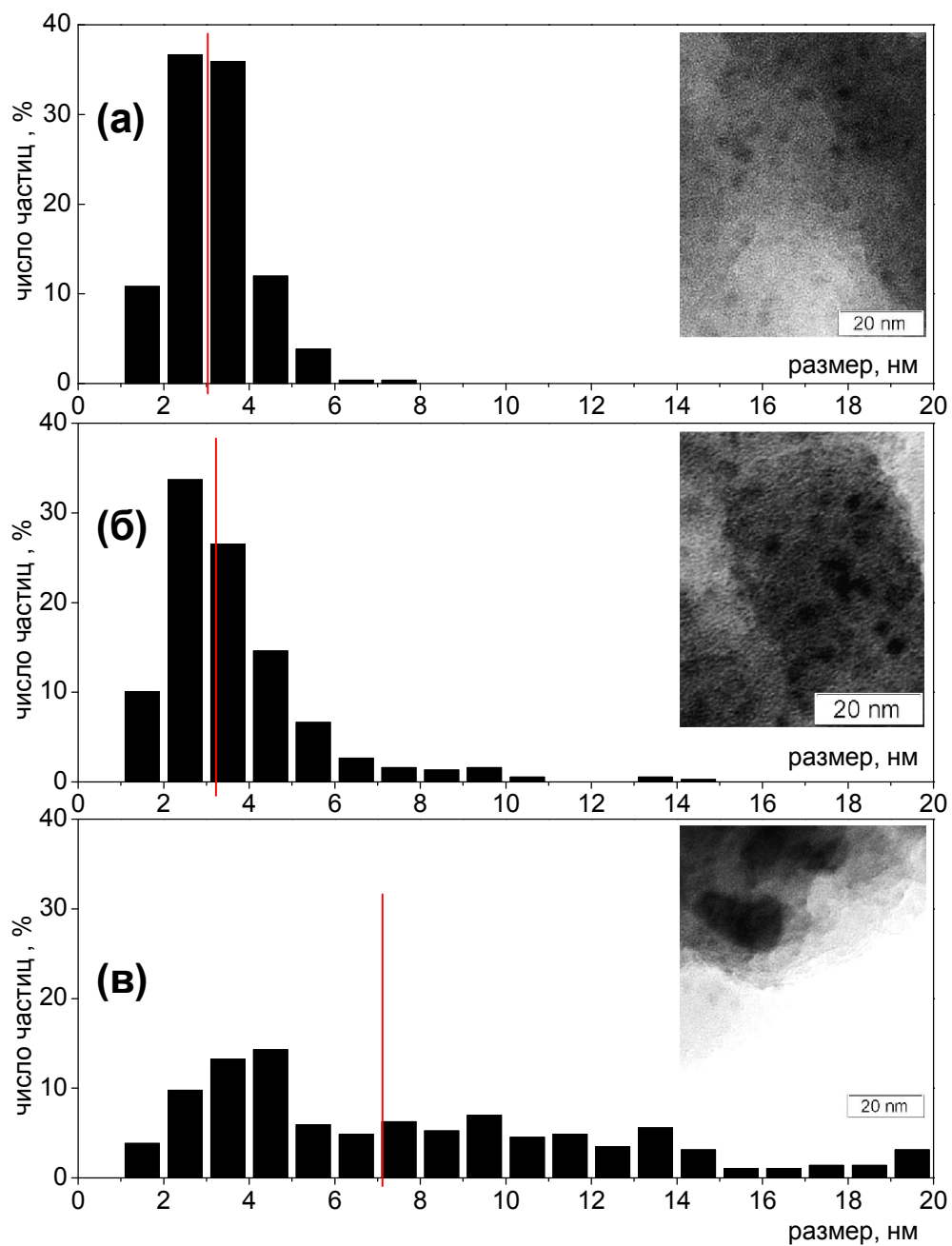


Рис. 25 Распределение наночастиц в образцах с различным содержанием железа по размерам согласно данным метода ПЭМ ВР. 05FS900 – (а), 3FS900 – (б), 6FS900 – (в). На гистограммах приведены характерные снимки для каждого образца.

4.4. Магнитные свойства систем наночастиц ϵ -Fe₂O₃ с различным содержанием магнитоупорядоченной фазы

Изменение содержания ионов железа при синтезе систем наночастиц ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ приводит к изменениям размерных характеристик железоксидной фазы. Для системы суперпарамагнитных наночастиц их магнитные свойства находятся в прямой связи с размерными характеристиками. Поэтому вариации размерных характеристик магнитной фазы могут приводить к различным результатам при измерении магнитных характеристик дисперсной системы. Это предположение позволяет понять причину несогласованности в литературных данных, в частности касающихся магнитных свойствам фазы ϵ -Fe₂O₃ [80]. Несмотря на это, в литературе отсутствуют работы, посвященные взаимосвязи размерных характеристик с магнитными свойствами систем на основе ϵ -Fe₂O₃.

На рис. 26 приведены спектры ФМР образцов с различным содержанием ионов железа. Хотя линии поглощения всех трех образцов близки по форме, можно заметить существенные отличия, во-первых, в интенсивности сигнала поглощения, а во-вторых, в ширине линии.

Ширина линии peak-to-peak составляет для образцов с различным содержанием ионов железа 07, 3,4 и 6,5 масс. % — ΔH_{p-p} = 60 Э, 97 Э, и 121 Э, соответственно. Ширина линии суперпарамагнитного сигнала пропорциональна размеру наночастиц. Таким образом, можно сделать вывод, что средний размер частиц в образце растет с увеличением концентрации ионов железа. Действительно, этот вывод подтверждается данными ПЭМ ВР (рис. 25).

Не менее интересно сравнить интенсивность сигналов поглощения ФМР для трех этих образцов. На рис. 26 (вставка) приведены значения интегральной интенсивности сигналов поглощения в зависимости от содержания ионов железа. Как видно из графика, увеличение содержания железа не ведет к увеличению интегральной интенсивности поглощения. Таким образом, магнитные свойства системы (их строение) изменяются при изменении содержания железа в образце, что обусловлено отличием магнитных свойств крупных наночастиц (~20 нм) от соответствующих свойств наночастиц с размером ~ 4 нм. Более подробный анализ этого эффекта с использованием данных магнитостатических измерений будет приведен ниже.

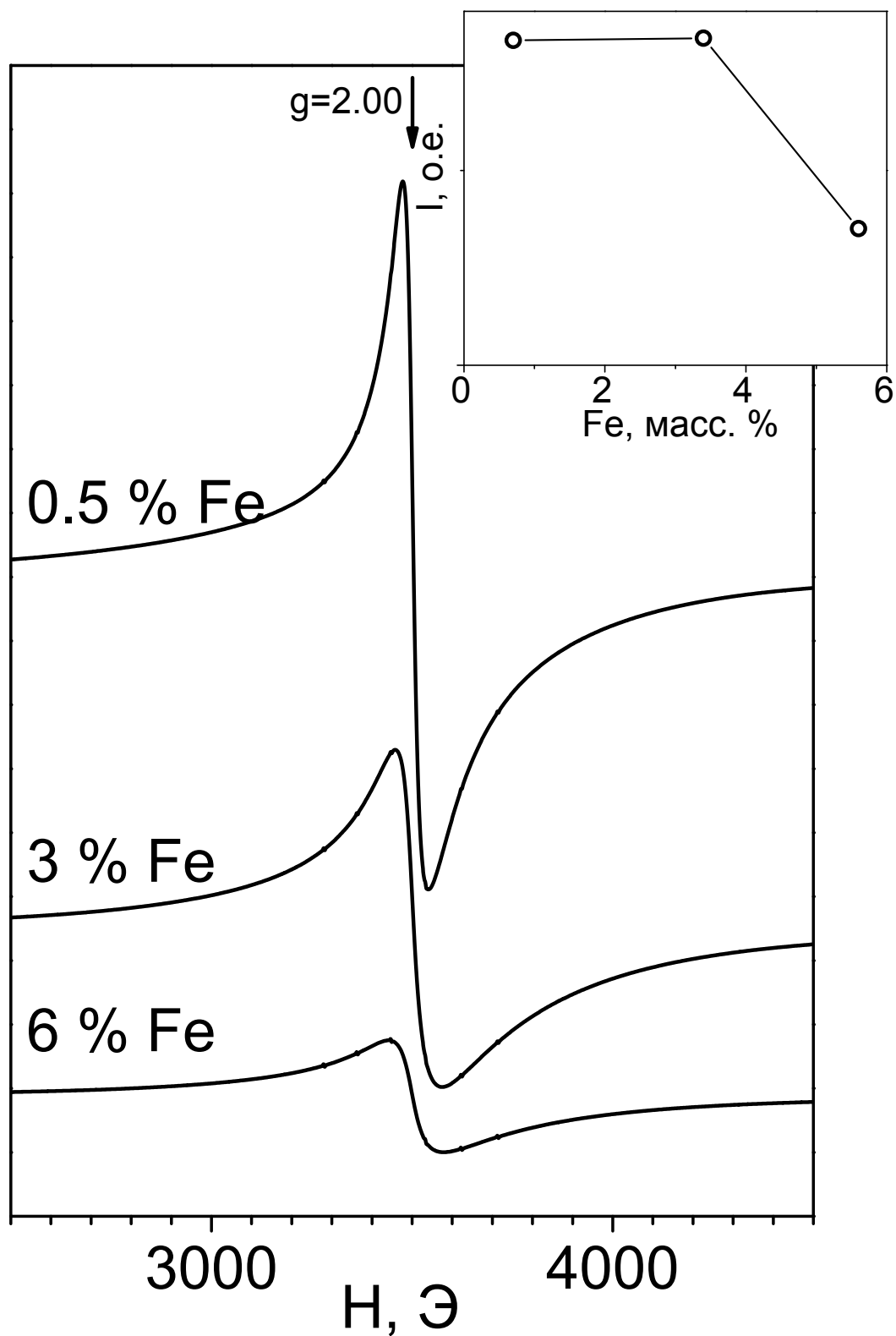


Рис. 26 Спектры ФМР образцов с различным содержанием железа, прокаленных при $T=900^{\circ}\text{C}$. Температура регистрации комнатная. На вставке приведены значения интегральной интенсивности в зависимости от содержания ионов железа.

На рис. 27 приведены спектры МС образцов с различным содержанием ионов железа.

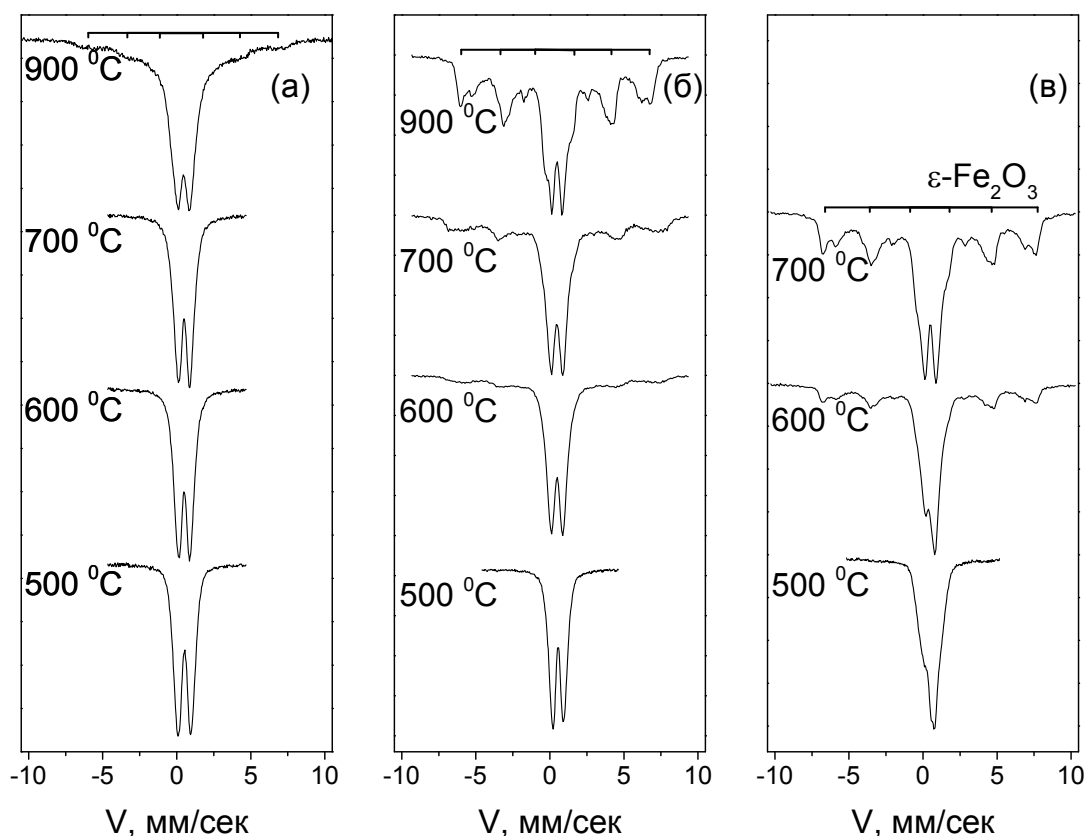


Рис. 27 Мёссбауэровские спектры образцов 05FS900 – (а), 3FS900 – (б), 6FS900 – (в), прокаленных при различных температурах. Температура регистрации комнатная. Положение секстета линий поглощения, соответствующих образованию структуры $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, указано на рисунке.

Как видно из спектров на рис. 27, секстет линий, соответствующий магнитоупорядоченной фазе наблюдается для образцов, прокаленных при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении содержания железа интегральная интенсивность секстета возрастает по сравнению с дублетным сигналом, соответствующим суперпарамагнитным частицам и парамагнитным ионам Fe^{3+} . При увеличении температуры прокалики происходит относительное увеличение интенсивности секстета.

Как было показано в ходе экспериментов ФМР, увеличение температуры прокалики образцов вплоть до $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины линии поглощения. В то же время, исследование термической стабильности системы методом ФМР (рис. 12) позволяет утверждать, что процесс агломерации носит

достаточно медленный характер, и в ходе прокалки уже сформировавшейся системы наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существенного изменения их размеров не происходит. Можно сделать вывод о том, что увеличение интенсивности в спектре МС сигнала магнитоупорядоченной фазы (секстета) при переходе к образцу, прокаленному при более высокой температуре, не связано с изменением размеров оксидных наночастиц. По-видимому, увеличение температуры прокалки приводит к увеличению относительной доли магнитоупорядоченных наночастиц. В этой связи следует обратить внимание на тот факт, что надежная регистрация сигнала магнитоупорядоченной фазы в экспериментах МС наблюдается для образцов с различным содержанием железа при различных температурах прокалки.

Действительно, если для образца 6FS при температуре прокалки $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ отчетливо виден секстет линий со структурой $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, то в случае образца 3FS при той же температуре линии секстета имеют бóльшую ширину и меньшую интенсивность, что указывает на рост числа частиц с размерами меньше критического, находящихся в суперпарамагнитном состоянии при комнатной температуре. Для образца же 05FS вплоть до температур прокалки $900\text{ }^\circ\text{C}$ сигнал от магнитоупорядоченной фазы находится на уровне шума. В то же время, в этих образцах наблюдается интенсивный нерасщепленный сигнал, соответствующий суперпарамагнитным наночастицам и парамагнитным ионам.

Таким образом, можно сделать вывод, что магнитная структура изучаемых образцов, в частности формирование магнитного момента в частицах, зависит от размерных характеристик фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как было показано в предыдущей главе, в исследуемых образцах отсутствуют примеси других структурных полиморфов. Кажущееся противоречие, как будет показано далее, обусловлено различным вкладом поверхностных атомов в наблюдаемые магнитные свойства систем.

На рис. 28 представлены зависимости $M(H)$ для образцов с различным содержанием железа при температуре $-269\text{ }^\circ\text{C}$ (4.2 K). Наблюдаемые значения коэрцитивной силы $\approx 0.9, 1.3, 0.37\text{ кЭ}$ для образцов 6FS900, 3FS900, 05FS900, соответственно.

Для образца 05FS900 прямой и обратный ход зависимости намагниченности от внешнего поля становятся неразличимыми в магнитном поле выше $\approx 15\text{ кЭ}$. Для образцов 3FS и 6FS кривые прямого и обратного хода совпадают только в поле выше $\approx 30\text{ кЭ}$. Кроме того, зависимости $M(H)$ образцов 3FS900 и 6FS900 вблизи нулевого поля имеют вид, отличный от вида зависимости образца 05FS900 (рис. 28 (вставка)). Как было показано в предыдущем разделе для образца 3FS900, такой вид зависимости $M(H)$ связан

с наличием в образце кроме частиц с ненулевым магнитным моментом, также парамагнитных ионов, вклад которых в намагниченность при температуре $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4.2 K) становится существенным. Наличие парамагнитных ионов обуславливает и отличие вида зависимости $M(H)$ образца 05FS900 от образцов с большим содержанием ионов железа. Увеличение относительного количества парамагнитных ионов приводит к изменению вида гистерезиса вблизи нулевого поля.

Наблюдаемые значения коэрцитивной силы соотносятся с данными работ других авторов [86]. Однако при комнатной температуре больших значений коэрцитивной силы, как это имеет место в частицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размерами $20\div 90\text{ nm}$ [87,127,139], не наблюдается, поскольку подавляющее большинство частиц в исследуемых образцах при комнатной температуре находится в суперпарамагнитном состоянии.

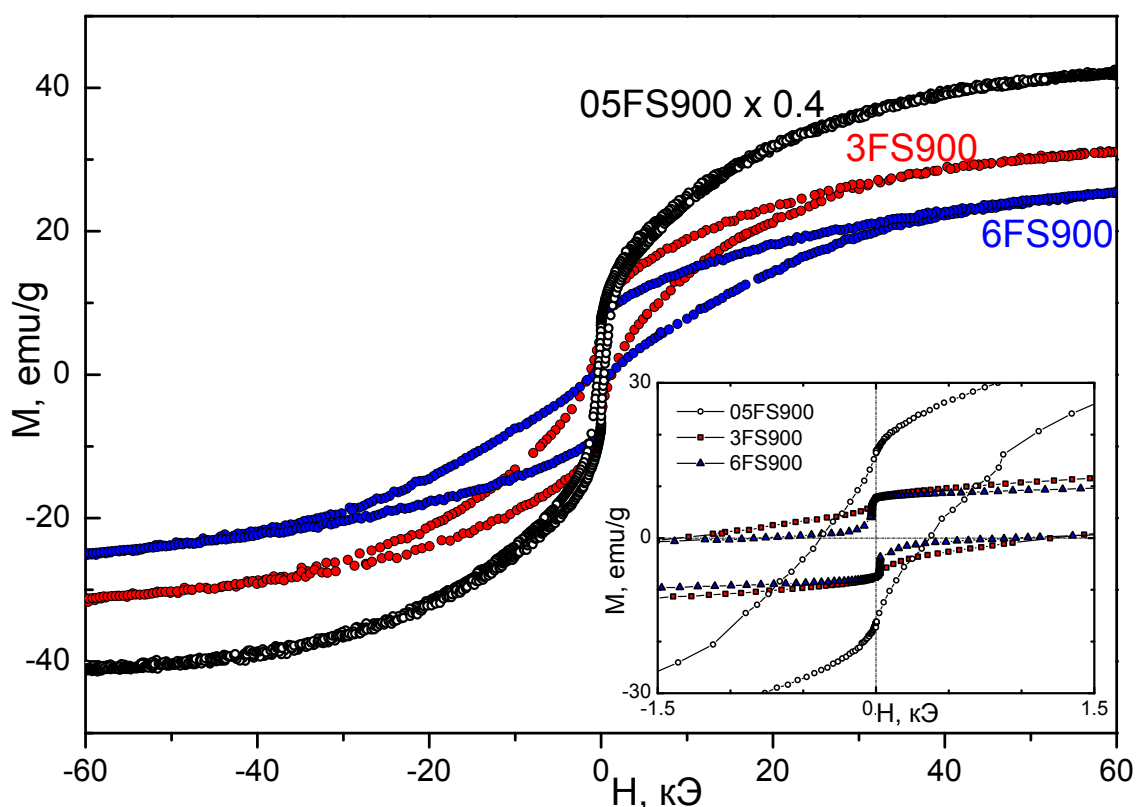


Рис. 28 Гистерезисные функции зависимостей $M(H)$ образцов 05FS900, 3FS900, 6FS900. На вставке – начальные участки зависимости намагниченности. Температура регистрации $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4.2 K).

Стоит обратить внимание на удельную величину магнитного момента, отнесенную к единице массы Fe_2O_3 в образце. Как видно из рис. 28, образец 05FS обладает наибольшим магнитным моментом (данные по оси Y умножены на 0.4), до $\approx 105\text{ emu/g}$ при $H = 60\text{ kOe}$. Гораздо меньшие значения $M(H = 60\text{ kOe})$ наблюдаются для образцов 3FS и 6FS ($\approx 31\text{ emu/g}$ и 25 emu/g соответственно). Принимая во внимание уменьшение среднего

размера и увеличение доли малых частиц при уменьшении концентрации железа в процессе приготовления можно утверждать, что наблюдается значительное возрастание удельного магнитного момента малых частиц. Эта особенность хорошо согласуется со значениями интегральной интенсивности поглощения сигнала ФМР для этих образцов (рис. 26).

Подобный эффект описан в литературе для систем, обладающих антиферро- и ферримагнитным упорядочением, и носит название суперантиферромагнетизма, когда из-за отсутствия дальнего порядка в структуре наночастиц, не происходит полной компенсации магнитного момента, и суммарный магнитный момент системы наночастиц возрастает по сравнению с массивным материалом [140, 141].

На рис. 29 представлены зависимости $M(T)$ образцов с различным содержанием железа, прокаленных при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обращает на себя внимание разница в величине магнитного момента для различных образцов, которая указывает на связь размерных и магнитных характеристик оксидной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В образце 05FS900 во всей области температур для зависимости $M(H)$ для случая zfc наблюдается монотонное убывание намагниченности при повышении температуры. Зависимость zfc расходится с fc в области температур $< -233\text{ }^{\circ}\text{C}$ (40 K). Расхождение зависимостей fc и zfc при температурах ниже 40 K указывает на потерю при охлаждении ниже этой температуры частицами суперпарамагнитных свойств.

Зависимости $M(T)$ для образцов 3FS900 и 6FS900, помимо возросших температур блокировки отличаются наличием особенности (локальный максимум намагниченности) в области температур $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$ (120 K). В то время как для образца 3FS900, зависимость намагниченности от температуры которого рассматривалась в предыдущей главе, на этот максимум накладывалась температура блокировки, для образца 6FS900 температура блокировки сдвинулась в область более высоких температур $-113\text{ }^{\circ}\text{C}$ (160 K), и можно однозначно утверждать, что природа локального максимума намагниченности в области температур $-163\div-153\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($110\div120\text{ K}$) соответствует магнитному структурному переходу фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 29 (вставка)).

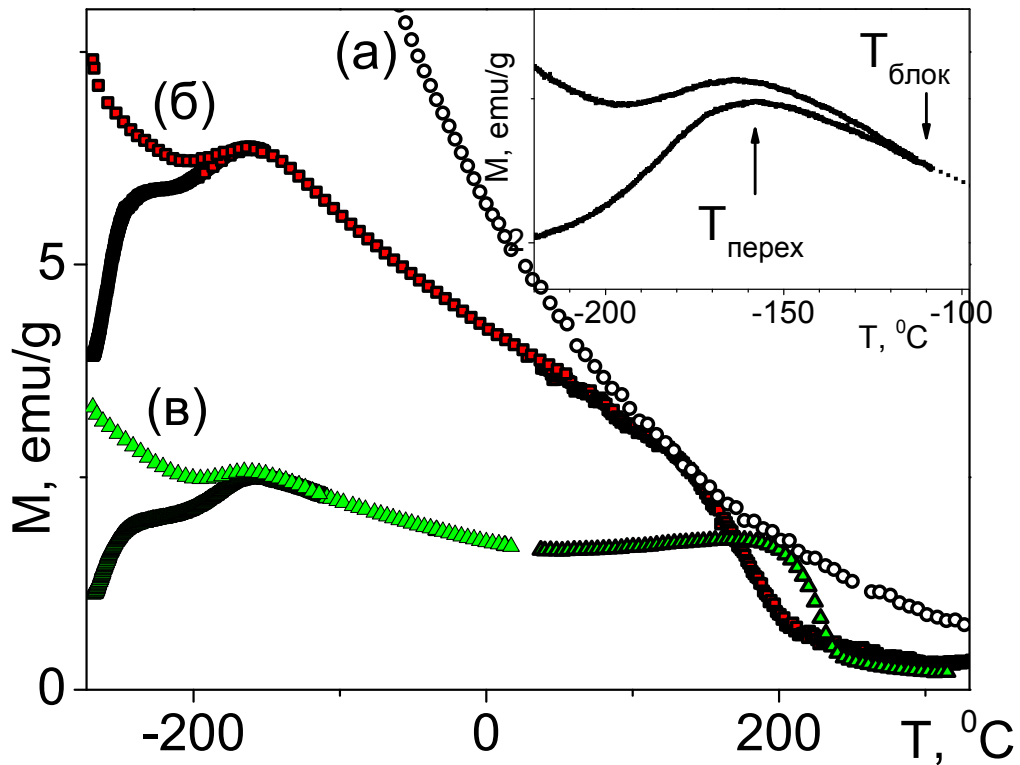


Рис. 29 Зависимости намагниченности от температуры для образцов 05FS900 – (а), 3FS900 – (б), 6FS900 – (в). На вставке участок зависимости $M(T)$ образца 6FS900 в области низких температур. Стрелками указаны особенности, соответствующие температуре блокировки $-113\text{ }^{\circ}\text{C}$ (160 К) и магнитоструктурному переходу $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$ (120 К). Величина внешнего поля 1 кЭ.

Из сравнения значений намагниченности при комнатной температуре (рис. 29) видно, что данные магнитных измерений подтверждают данные метода ФМР о падении интенсивности удельного поглощения при увеличении концентрации железа в образце.

Как уже отмечалось при анализе мессбауэровских спектров и зависимости $M(T)$ образца 3FS900, в системе присутствуют парамагнитные ионы железа. В ходе исследования оказалось, что относительная доля парамагнитных ионов в образце зависит от содержания железа, то есть от размерных характеристик магнитоупорядоченной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для оценки величины парамагнитного вклада наиболее удобно рассматривать зависимости $M(H)$ при температурах несколько десятков Кельвин. Для образцов 3FS900 и 6FS900, также как и для образца 05FS900 парамагнитный вклад заметен при нагревании образца в режиме f_s . При увеличении температуры наблюдается плавное уменьшение намагниченности по закону близкому к $1/T$. Таким образом, можно утверждать, что во

всех исследуемых образцах присутствуют парамагнитные ионы. Видно, что в образце 05FS парамагнитная составляющая значительно больше, чем в двух других.

Известно, что намагниченность системы изолированных парамагнитных центров линейно зависит от величины внешнего поля. В то же время, намагниченность парамагнетика обратно пропорциональна температуре. Это позволяет, путем сравнения зависимостей $M(H)$ при различных температурах определить величину парамагнитного вклада в намагниченность образцов.

На рис. 30 приведены зависимости $M(H)$ при трех различных температурах регистрации для образцов 05FS900, 3FS900 и 6FS900. Для образца 6FS900 (рис. 30 (а)) зависимости $M(H)$ в диапазоне $-173 \div -93$ °C ($100 \div 180$ K) достаточно резко возрастают в небольших полях, что характерно для суперпарамагнитного поведения. В то же время, в достаточно больших полях виден вклад в намагниченность члена, линейного по полю — $\chi \cdot H$ (χ — магнитная восприимчивость). Как было показано ранее, этот член связан с эффектом «схлопывания» магнитных подрешёток для случая ферромагнитного упорядочения в частице. Приблизительно линейный рост намагниченности в полях выше ~ 20 кЭ имеет место для частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размерами более $20 \div 90$ nm [87,127,139].

Анализ данных для образца 3FS900 (рис. 30 (б)) показал, что помимо поведения, подобного образцу 6FS (суперпарамагнитное поведение, заметный вклад члена $\chi \cdot H$), отчётливо виден значительный «разрыв» между зависимостями $M(H)$ при -269 °C (4.2 K) и -153 °C (120 K) в больших полях. Из анализа поведения зависимости $M(T)$ (рис. 29) был сделан вывод о наличии парамагнитной фазы в исследованных образцах. Ясно, что вклад этой фазы в полную намагниченность образца становится незначительным при $T \sim -173$ °C (100 K). То есть, можно заключить, что температурная эволюция зависимостей $M(H)$ определяется как суперпарамагнитным поведением частиц, так и парамагнитным вкладом, заметным при низкой температуре.

Зависимости $M(H)$ образца 05FS900 приведены на рис. 30 (в). Для этого образца парамагнитный вклад проявляется в наибольшей степени. В диапазоне $T = -203 \div -98$ °C ($70 \div 180$ K) зависимости $M(H)$ демонстрируют резкое возрастание до ~ 10 кЭ, а затем имеет место слабо зависящий от поля участок («плато»). При $T = -233$ °C (40 K) и $T = -269$ °C (4.2 K) и полях до 60 кЭ зависимости $M(H)$ далеки до насыщения, и в то же время намагниченность сильно увеличивается с понижением температуры.

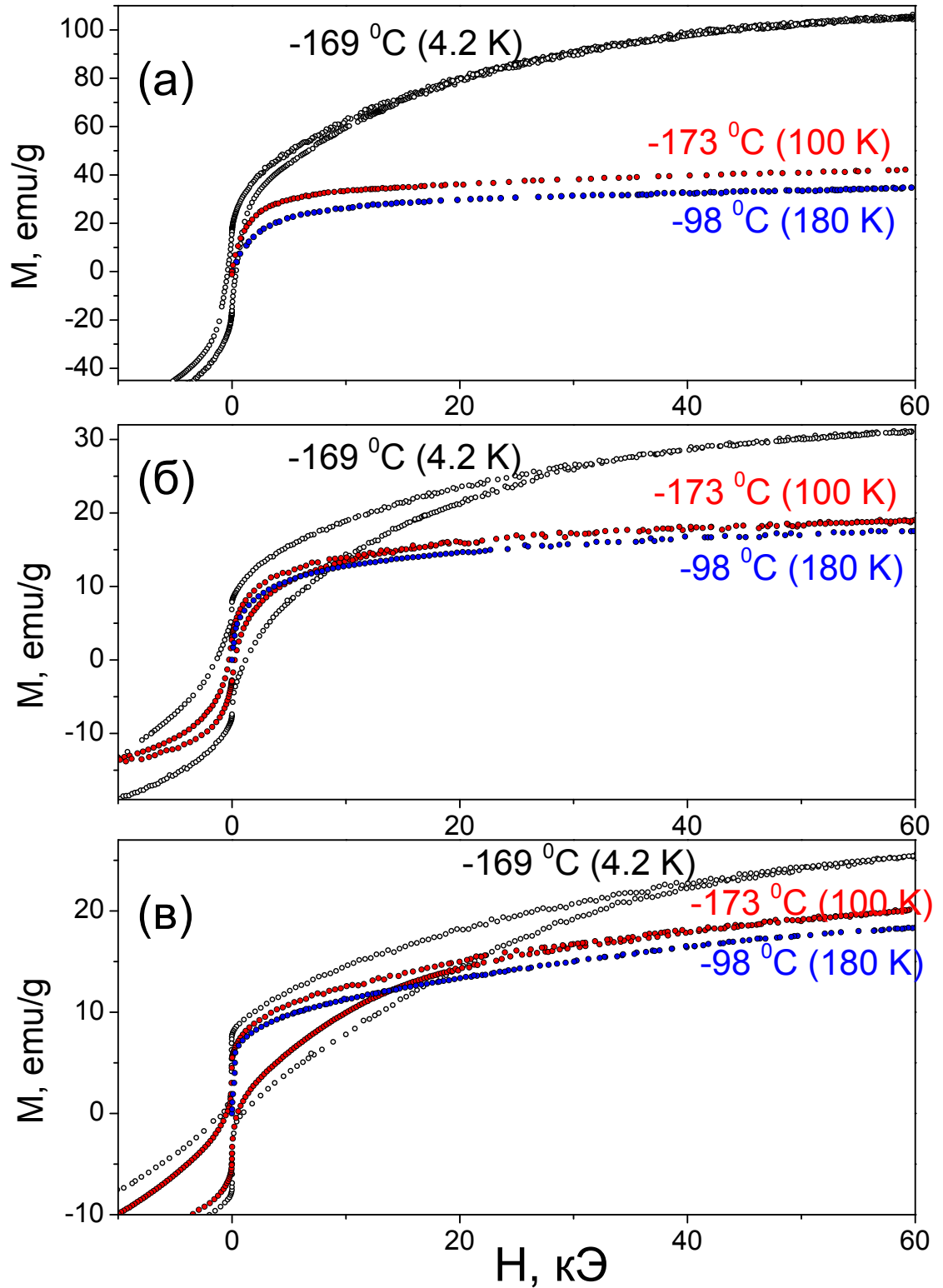


Рис. 30 Зависимости $M(H)$ образцов 05FS900 – (а), 3FS900 – (б), 6FS900 – (в) при различных температурах (указаны на рисунке).

Анализ зависимостей $M(H)$ проводили с учётом парамагнитного вклада, описываемого функцией Бриллюэна $B(H)$: $M(H) = M_{PM} \times B(H)$. Оценку M_{PM} —

«нормировки» функции $B(H)$ возможно получить из величин намагниченности $M(H = 60 \text{ кЭ})$ при $T = -269 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (4.2 К), $-233 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (40 К) и $-203 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (70 К) и значений функции Бриллюэна, считая также, что суперпарамагнитный вклад во внешних условиях (H, T) изменяется незначительно. Такая оценка дает величину $M_{PM} \sim 65 (\pm 5) \text{ emu/g}$ для образца 05FS900, в то время, как для образца 3FS900 $M_{PM} \sim 13 (\pm 2) \text{ emu/g}$, и $M_{PM} \sim 3 (\pm 2) \text{ emu/g}$ для 6FS900.

Располагая этими значениями, можно сопоставить их с данными других методов — МС и ФМР. Действительно согласно данным метода МС, во всех трех образцах присутствует дублет, который можно отнести к наличию в образце как суперпарамагнитных частиц, так и парамагнитных ионов. Условия проведения эксперимента МС при комнатной температуре не позволяют уверенно разделить эти вклады. Однако, данные, приведенные в табл. 3, подтверждают присутствие в образцах парамагнитных ионов.

Использование спектрометра электронного магнитного резонанса в рабочем диапазоне 10 ГГц (X-band) не позволяет надежно разделить в спектрах ЭМР парамагнитную и суперпарамагнитную составляющие. Для дополнительного изучения магниторезонансных свойств ионов Fe^{3+} , которые по данным магнитостатических измерений формируют парамагнитный вклад в намагниченность, образцы 3FS с различной температурой прокалики исследовали методом ЭМР в Q-диапазоне (Q-band, частота СВЧ излучения — 34 ГГц). Как известно, увеличение частоты регистрации спектров ЭМР приводит к относительному увеличению интенсивности парамагнитного сигнала поглощения по сравнению с интенсивностью линий ферромагнитного резонанса, из-за изменения намагниченности исследуемого образца. Если для магнитоупорядоченного образца значение намагниченности в полях уже выше 1 кЭ близко к намагниченности насыщения, для парамагнитных систем значение намагниченности прямо пропорционально величине внешнего магнитного поля. Такой подход часто позволяет разделить вклады в поглощение, связанные с парамагнитной и магнитоупорядоченной подсистемами.

Действительно, анализ экспериментальных спектров Q-диапазона образцов 3FS, прокаленных при температурах вплоть до $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, позволил выделить в спектре электронного магнитного резонанса широкую линию поглощения, которая соответствует изолированным парамагнитным ионам Fe^{3+} в сформировавшейся системе нанесенных оксидных частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 31)

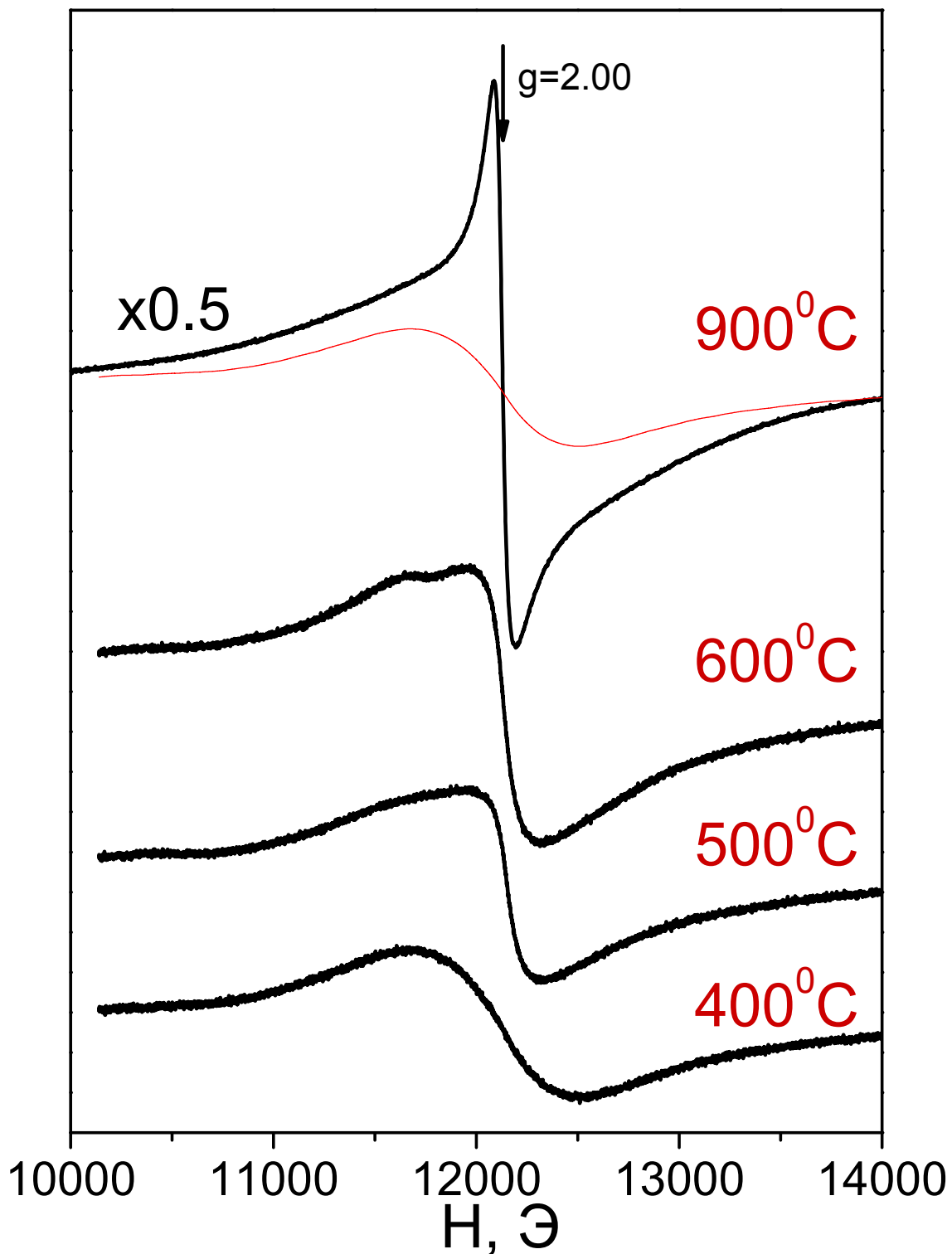


Рис. 31 Спектры ФМР образцов 3FS различной температуры прокалики (указана на рисунке). Тонкой линией выделена парамагнитная составляющая сигнала для образца 3FS900.

В Q-диапазоне в спектре образца, прокаленного при температуре 400 °С, наблюдается одиночная широкая бесструктурная линия, соответствующая ионам Fe³⁺ (рис. 31). После прокаливания при повышенных температурах наблюдается появление более узкой линии на фоне широкой составляющей, что соответствует появлению в образцах магнитоупорядоченной фазы ε-Fe₂O₃. При дальнейшем увеличении температуры прокаливания происходит перераспределение интенсивностей двух линий, и при температуре прокаливания 900 °С сигнал поглощения, который можно отнести к наночастицами магнитоупорядоченной фазы ε-Fe₂O₃, становится значительно интенсивней, чем сигнал, соответствующий парамагнитным ионам.

Анализ наблюдаемого поведения спектров поглощения позволяет предположить, что при увеличении температуры прокаливания происходит структурная перестройка Fe-содержащих частиц с образованием ε-Fe₂O₃ и вовлечение парамагнитных ионов, находящихся на поверхности наночастиц, в формирование структуры ε-Fe₂O₃. В то же время, даже при достижении температуры прокаливания 900 °С, в спектре все ещё наблюдается широкая линия с параметрами схожими с параметрами парамагнитного сигнала поглощения, что свидетельствует о том, что некоторые атомы в образце все ещё находятся в парамагнитном состоянии. Этот вывод хорошо согласуется с данными магнитоэлектрических измерений и метода Мёссбауэровской спектроскопии о наличии в образце парамагнитных ионов.

Можно сделать несколько предположений о природе парамагнитного сигнала в образце. Это могут быть изолированные атомы железа на поверхности или в объеме силикагеля, не вовлеченные в формирование магнитоупорядоченных наночастиц, железосодержащие кластеры, размеры которых недостаточны для формирования магнитоупорядоченной структуры, а также парамагнитные ионы в составе магнитоупорядоченных наночастиц (на поверхности).

С одной стороны, трудно представить существование в пределах одной частицы определенной структуры нескольких обменно-несвязанных магнитных подсистем. С другой стороны, для частиц с размерами менее 4 нм вряд ли можно строго определить само понятие кристаллической структуры. Как было показано из анализа зависимостей намагниченности M(H) на рис. 27, доля парамагнитных ионов коррелирует с процентным содержанием ионов железа, то есть с размерными характеристиками дисперсной фазы. При этом характер зависимости позволяет сопоставить долю парамагнитных ионов с поверхностью наночастиц наименьших размеров. Таким образом, данные исследования магнитных свойств систем с различным содержанием ионов железа свидетельствуют об

изменении характера магнитного упорядочения в железоксидных наночастицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами менее ~ 4 нм. Во-первых, наблюдается почти двукратное увеличение удельной намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по сравнению с частицами размером более 10 нм, что связано с неполной компенсацией магнитного момента структурных фрагментов ферримагнетика. Во-вторых, из анализа зависимости парамагнитной составляющей намагниченности от размерных характеристик образцов можно заключить, что в системе присутствуют парамагнитные ионы железа на поверхности наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером менее 3 нм.

Заключение

В работе исследованы системы на основе наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, их структура и свойства при помощи метода электронного магнитного резонанса в сопоставлении с данными других физико-химических методов. Основное внимание было уделено начальным стадиям образования фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что позволило определить условия образования системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, свободной от примесей других полиморфов оксида железа. Применение метода ФМР в сопоставлении с данными магнитостатических измерений позволило изучить особенности строения и магнитных свойств наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером $2\div 4$ нм и их отличие от свойств синтезированных ранее систем с размером наночастиц более 20 нм. Методом ЭМР в режиме *in-situ* исследованы каталитические процессы сульфидирования и алкилирования с участием изученной системы на основе железосодержащих частиц, а также её регенерации.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследованы магниторезонансные и магнитостатические свойства системы на основе наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с характерным размером в диапазоне от 2 нм до 20 нм. Полученные результаты и их сопоставление с данными других методов показали принципиальное отличие исследуемых образцов от известных ранее систем на основе наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которое заключается в отсутствии примесей других структурных модификаций оксида железа;
2. При исследовании начальных стадий процесса образования фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом ФМР в режиме *in-situ* обнаружено, что необходимым условием формирования системы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ без примеси других полиморфов является пространственная стабилизация Fe-содержащих частиц предшественников, которая ограничивает

- процессы агломерации и переноса атомов железа между частицами на стадии прокалки;
3. Методом ФМР в режиме *in-situ* исследовано изменение состояния наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе реакции сульфидирования. Обнаружено, что в ходе реакции увеличение температуры приводит к постепенному разрушению магнитной структуры оксидной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что наночастицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ устойчивы к сульфидированию вплоть до 350°C ;
 4. Показано, что уменьшение размеров наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к существенному изменению их магнитных характеристик. В частности при уменьшении размера наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до 2 нм наблюдается почти двукратное увеличение их удельной намагниченности по сравнению с частицами $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером более 10 нм, что связано с неполной компенсацией магнитного момента структурных фрагментов ферримагнетика.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, д.х.н. Мартянову Олегу Николаевичу за постановку задачи и всестороннюю поддержку в ходе выполнения данной работы.

Автор искренне признателен:

Рецензенту работы В.А. Надолинному за внимательное прочтение и ценные замечания по работе.

Сотрудникам Института физики СО РАН, д.ф.-м.н. О.А. Баюкову, д.ф.-м.н. Д.А. Балаеву, к.ф.-м.н. К.А. Шайхутдинову, к.ф.-м.н. А.А. Дубровскому за проведение исследований и обсуждение полученных результатов.

Сотрудникам Института катализа, группы гидрогенизационных процессов, к.х.н. Г.А. Бухтияровой, к.х.н. М.А. Шуваевой за предоставленные образцы и обсуждение полученных результатов, д.х.н. В.Ф. Юданову за помощь и неформальный интерес к работе.

Сотрудникам Института катализа, лаборатории структурных методов исследования, д.ф.-м.н. С.В. Цыбуле, А.В. Ищенко за проведение исследований.

Список литературы

- 1 Bell A.T. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis // *Science* — 2003. — No 299. — P. 1-15
- 2, Kratzer P., Scheffler M. Surface knowledge: Toward a predictive theory of materials // *Comput. Sci. Eng.* — 2001. — No 3. — vol.6. — P.16-25
- 3 Schlogl R., Bee Abd Hamid S. Nanocatalysis: Mature Science Revisited or Something Really New // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2004. — No43. — P. 1628-1637
- 4 Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P.J., Edwards P.P. Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals // *Chem. Eur. J.* — 2002. — No8. — P. 29 – 35
- 5 Gates B.C. Supported metal cluster catalysts // *J. Mol. Catal. A.* — 2000. — No163. — P. 55 – 65
- 6 Ferrari A.M., Neyman K.M., Belling T., Mayer M., Rosch N. Small Platinum Clusters in Zeolites: A Density Functional Study of CO Adsorption on Electronically Modified Models // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — No103. — P. 216 – 226
- 7 Ikemoto Y., Nakano T., Kuno M., Nozue Y. Magnetic and optical properties of K and Na clusters arrayed in a diamond structure in zeolite FAU // *Physica B+C/* — 2000. — No281. — P. 691–693
- 8 Takasu Y., Unwin R., Tesche B., Tesche A. M., Bradshaw A. M., Grunze M. Photoemission from palladium particle arrays on an amorphous silica substrate // *Surf. Sci.* — 1978. — No77. — P. 219 – 232
- 9 Chea M., Bennett C.O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals // *Adv. Catal.* — 1989. — No 36. — P. 55–172
- 10 Kobosev N.I. A theory of the formation of catalytically active ensembles on surfaces II An application of the theory to the synthesis of ammonia and to the catalytic and electrocatalytic hydrogenation of the ethylene bond // *Acta Physicochimica URSS* — 1939. — No10. — P. 1
- 11 Somorjai G.A., Tao F., Park J.Y. The nanoscience revolution: Merging of colloid science, catalysis and nanoelectronics// *Top. Catal.* — 2008. — No47. — P. 1–14
- 12 Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Hollewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., van Dillen A.J., de Jong K.P. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts// *J. Am. Chem. Soc.* — 2006. — No128. — P. 3956–3964

- 13 Prieto G., Martínez A., Concepción P., Moreno-Tost R. Cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis: structural and *in-situ* spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts // J. Catal. —2009. — No266. — P. 129–144
- 14 Боресков Г.К., Чесалова В.С. Удельная каталитическая активность металлов: 1. Окисление двуокиси серы на платиновых катализаторах //Журн. физ. Химии. —1956. — №30. — С. 2560
- 15 Боресков Г.К., Слинъко М.Г., Чесалова В.С. Удельная каталитическая активность платины: 2. Реактивация взаимодействия кислорода с водородом// Журн. Физ. Химии — 1956. — №30. — С. 2787
- 16 Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Yu., Zaikovskiy V.I., Kriventsov V.V., Parmon V.N. Platinum nanoparticles on Al₂O₃: Correlation between the particle size and activity in total methane oxidation// J. Catal. —2009. — No268. — P. 60–67
- 17 van Santen R.A. Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships // Acc. Chem. Res. — 2009 — No42. — P. 57-66
- 18 Xiao C. X., Cai Z. P., Wang T., Kou Y., Yan N. Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium nanocluster catalyst// Angew. Chem. Int. Ed. — 2008. — No47. — т. 4. — P. 746-749
- 19 Neurock M., van Santen R.A. A First Principles Analysis of C–H Bond Formation in Ethylene Hydrogenation // J. Phys. Chem. B — 2000. — No104. — P. 11127–11145
- 20 Arsenova-Härtela N., Bludaua H., Schumacherb R., Haaga W.O., Kargea H.G., Brunnerc E. , Wilda U. Catalytic and Sorption Studies Related to the para Selectivity in the Ethylbenzene Disproportionation over H-ZSM-5 Catalysts // J. Catal. — 2000. — No191. — P. 326 – 331
- 21 Derouane E.G., Crehan G., Dillon C.J., Bethell D., He H., Derouane-Abd Hamid S.B. Zeolite Catalysts as Solid Solvents in Fine Chemicals Synthesis: 2. Competitive Adsorption of the Reactants and Products in the Friedel–Crafts Acetylations of Anisole and Toluene // J. Catal. — 2000. — No194. — P. 410 – 423
- 22 Jansen M. A Concept for Synthesis Planning in Solid-State Chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — No41. — P. 3746 – 3766

- 23 Cronin L., Kögerler P., Müller A. Controlling Growth of Novel Solid-State Materials via Discrete Molybdenum-Oxide-Based Building Blocks as Synthons // *J. Solid State Chem.* — 2000. — No152. — P. 57 – 67
- 24 Chung Y.-M., Rhee H.-K. Pt-Pd Bimetallic Nanoparticles Encapsulated in Dendrimer Nanoreactor // *Catal. Lett.* — 2003. — No85. — P. 159 – 164
- 25 Derouane-Abd Hamid S. B, Anderson J.R., Schmidt I., Bouchy C., Jacobsen C. J.H, Derouane E. G. Effect of the activation procedure on the performance of Mo/H-MFI catalysts for the non-oxidative conversion of methane to aromatics // *Catal. Today* — 2000. — No63. — P. 461 – 469
- 26 Hahn A., Ressler T., Jentoft R. E., Jentoft F. C. The role of the ‘glow phenomenon’ in the preparation of sulfated zirconia catalysts // *Chem. Commun.* — 2001. — No6. — P. 537 – 538
- 27 Hills C. W., Mack N. H., Nuzzo R. G. The Size-Dependent Structural Phase Behaviors of Supported Bimetallic (Pt–Ru) Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B* — 2003. — No107. — P. 2626 – 2636
- 28 Lai X., Goodman D.W Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM // *J. Mol. Catal. A* —2000. — No162. — P. 33 – 50
- 29 Schüth F., Busch O., Hoffmann C., Johann T., Kiener C., Demuth D., Klein J., Schunk S., Strehlau W., Zech T. High-Throughput Experimentation in Oxidation Catalysis // *Top. Catal.* — 2002 — No21. — P. 55 – 66
- 30 Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе // *Успехи Химии* — 2001. — No70. — т.2. — С. 167-181
- 31 Iglesia E. Design synthesis and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Appl. Catal. A* —1997/ — No161. — P. 59–78
- 32 Enger B.C., Holmen A. Nickel and Fischer-Tropsch Synthesis // *Catal. Rev.* — 2012. — No54. —т.4. — P. 437-488
- 33 Konyushenko E N., N E Kazantseva N. E., Stejskal J., Trchova M., Kovarova J., Sapuina I., Tomishko M. M., Demicheva O. V., Prokes J. Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel // *J. Magn. Magn. Mat.* —2008 — No320. — т.3–4. — P. 231-240

- 34 Gozzi D., Latini A., Capannelli G., Canepa F., Napoletano M., Cimberle M. R., Tropeano M. Synthesis and magnetic characterization of Ni nanoparticles and Ni nanoparticles in multiwalled carbon nanotubes // *J. Alloys Compd.* — 2006. — No419. — P. 32-39
- 35 Stevens P.D., Fan J., Gardimalla H. R., Yen M. Magnetic Nanoparticles as an orthogonal support of polymer resins: applications to solid-phase Suzuki cross-coupling reactions // *J. Org. Chem.* — 2006. — No71. — P. 537–542
- 36 Lu A.-H., Salabas E. L., Schuth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application// *Angew. Chem. Int. Ed.* —2007. — No46. — P. 1222 – 1244
- 37 Рёпер М. Катализ в C1-химии // Под ред. В. Кайм. — Л.: Химия, — 1987. — С. 57
- 38 Park J.-I., Cheon J. Synthesis of “Solid Solution” and “Core-Shell” Type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions// *J. Am. Chem. Soc.* —2001. — No123. — P. 5743
- 39 Zhu Y., Stubbs L. P., Ho F., Liu R., Ship C. P., Maguire J. A., Hosmane N. S. Magnetic nanocomposites: a new perspective in catalysis // *Chem. Cat. Chem.* — 2010. —No2. — P. 365–374
- 40 Holme B. Morphology and crystallographic relationships in reduced magnetite: a comprehensive structural study of the porous iron ammonia synthesis catalyst// *J. Catal.* — 1997. — No167. — P. 12 – 24
- 41 Bogdanov S.S., Aleksić B.D., Mitov I.G., Klisurski D.G., Petranović N.A. Comparative study of the reduction kinetics of magnetites and derived ammonia synthesis catalysts // *Thermochimica Acta.* — 1990. — No173. — P. 71-79
- 42 Dong H., Xie M., Xu J., Li M., Peng L., Guo X., Ding W. Iron oxide and alumina nanocomposites applied to Fischer–Tropsch synthesis // *Chem. Commun.* — 2011. — No47. — P. 4019-4021
- 43 Kang S.-H., Bae J. W., Cheon J.-Y., Lee Y.-J., Ha K.-S., Jun K.-W., Lee D.-H., Kim B.-W. Catalytic performance on iron-based Fischer–Tropsch catalyst in fixed-bed and bubbling fluidized-bed reactor // *Appl. Catal. B-Environ.* — 2011. — No103. — P. 169-180

- 44 Moodley P., Scheijen F.J.E., Niemantsverdriet J.W., Thüne P.C. Iron oxide nanoparticles on flat oxidic surfaces—Introducing a new model catalyst for Fischer–Tropsch catalysis // *Catal. Today* — 2010. — No154. — P. 142-148
- 45 Matsuoka K., Shimbori T., Kuramoto K., Hatano H., Suzuki Y. Steam Reforming of Woody Biomass in a Fluidized Bed of Iron Oxide-Impregnated Porous Alumina // *Energ. Fuel.* — 2006. — No20. — P. 2727–2731
- 46 Gong F., Ye T., Yuan L., Kan T., Torimoto Y., Yamamoto M., Li Q. Direct reduction of iron oxides based on steam reforming of bio-oil: a highly efficient approach for production of DRI from bio-oil and iron ores // *Green Chem.* — 2009. — No11. — P. 2001-2012
- 47 Basińska A., Maniecki T. P., Józwiak W. K. Catalytic activity in water-gas shift reaction of platinum group metals supported on iron oxides // *React. Kinet. Catal. L.* — 2006 — No89. — P. 319–324
- 48 Datta P., Rihko-Struckmann L. K., Sundmacher K. Influence of molybdenum on the stability of iron oxide materials for hydrogen production with cyclic water gas shift process// *Mater. Chem. Phys.* — 2011 — No129. — P. 1089–1095
- 49 Schüle A., Shekhah O., Ranke W., Schlögl R., Kolios G., Microkinetic modelling of the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over unpromoted iron oxides // *J. Catal.* — 2005. — No231. — P. 172–180
- 50 Li Z., Shanks B. H. Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation// *Appl. Catal. A-Gen.* — 2011. — No405. — P. 101-107
- 51 Lin Y., Zhou S., Sheehan S. W., Wang D. Nanonet-Based Hematite Heteronanostructures for Efficient Solar Water Splitting// *J. Am. Chem. Soc.* —2011. — No133. — P. 2398–2401
- 52 Pereira M. C., Garcia E. M., da Silva A. C., Lorençon E., Ardisson J. D., Murad E., Fabris J D., Matencio T., de Castro Ramalho T. Rocha M. V. J. Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting // *J. Mat. Chem.* —2011. — No21. — P. 10280–10282
- 53 Menini L., Pereira M.C. , Parreira L. A., Fabris J.D., Gusevskaya E.V. Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpene alkenes under solvent-free conditions // *J. Catal.*— 2008. — No254. — P. 355–364

- 54 Yamada J.-I., Mangetsu T., Akutsu H., Nakatsuji S., Nishikawa H., Ikemoto I., Kikuchi K. Dichalcogenane derivatives of methylenedithio(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (MET) and a derived metallic cation-radical salt with screwed donor stacks // Chem. Lett. — 2002. — No31. — P. 86-87
- 55 Andrade A. L., Souza D. M., Pereira M. C., Fabris J. D., Domingues R. Z. Catalytic effect of magnetic nanoparticles over the H₂O₂ decomposition reaction // J. Nanosci. Nanotechnol. — 2009. — No.9. — P. 3695-3699
- 56 Silva A. C., Oliveira D. Q. L., Oliveira L. C. A., Anastácio A. S., Ramalho T. C., Lopes J. H., Carvalho H. W. P., Torres C. E. R. Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: the role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light // Appl. Catal. A-Gen. — 2009. — No357. — P. 79-84
- 57 Hu X., Liu B., Deng Y., Chen H., Luo S., Sun C., Yang P., Yang S. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution // Appl. Catal. B-Env. — 2011. — No107. — P. 274-283
- 58 Rodríguez E.M., Fernández G., Álvarez P.M., Hernández R., Beltrán F.J. Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source // Appl. Catal. B-Env. — 2011. — No102. — P. 572-583
- 59 Legros J., Bolm C. Investigations on the iron-catalyzed asymmetric sulfide oxidation // Chem. Eur. J. — 2005. — No11. — P. 1086-1092
- 60 Coelho J.V., de Meireles A. L.P., da Silva Rocha K. A., Pereira M. C., Oliveira L. C.A., Gusevskaya E.V. Isomerization of α -pinene oxide catalyzed by iron-modified mesoporous silicates // Appl. Catal. A-Gen. — 2012. — No443-444. — P. 125-132
- 61 Moisala A., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes — a review // J. Phys.: Condens. Matter — 2003. — No14. — P. S3011-S3035
- 62 Seidel R., Duesberg G.S., Unger E., Graham A.P., Liebau M., Kreupl F. Chemical vapor deposition growth of single-walled carbon nanotubes at 600 °C and a simple growth model// J. Phys. Chem. B — 2004. — No108. — P. 1888-1893
- 63 Flahaut E., Govindaraj A., Peigney A., Laurent Ch., Rousset A., Rao C.N.R. Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared *in-situ*

- by the reduction of oxide solid solutions// *Chem. Phys. Lett.* — 1999. — No300. — P. 236-242
- 64 Booker N. A., Keir D., Priestley A. J., Ritchie C. B., Sudarmana D. L., Woods M. A. Sewage Clarification with Magnetite Particles // *Water Sci. Technol.* — 1999. — No123. — P. 1703-1712
- 65 Sing, K.S. Technology profile// *Ground Water Monit.* — 1994. — No21. — P. 60– 65
- 66 Oliveira L.C.A., Rios R.V.A., Fabris J.D., Garg V., Sapag K., Lago R.M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water // *Carbon.* — 2002. — No40. — P. 2177– 2183
- 67 Machado L.C.R., Lima F.W.J., Paniago R., Ardisson J.D., Sapag K., Lago R.M. Polymer coated vermiculite–iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants // *Appl. Clay Sci.* — 2006. — No31. — P. 207–215
- 68 Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2003. — No36. — P. R167–R181
- 69 Alexiou C. Nanomedicine. Innovative applications in medicine // *HNO* — 2013. — No61. — P. 197-201
- 70 Forestier, H. Guillot-Guillain G. Une nouvelle variété ferromagnétique de sesquioxide de fer // *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* — 1934. — No 199. — P. 720
- 71 Tronc E., Chaneac C., Jolivet J.P. Structural and magnetic characterization of ϵ -Fe₂O₃ // *J. Sol. Stat. Chem.* — 1998. — No139. — P. 93-104
- 72 Tseng Y.-C., Souza-Neto N. M., Haskel D., Gich M., Frontera C., Roig A., van Veenendaal M., Nogués J. Nonzero orbital moment in high coercivity ϵ -Fe₂O₃ and low-temperature collapse of the magnetocrystalline anisotropy // *Phys. Rev. B* — 2009. — No79. — P. 094404-1 - 094404-6
- 73 Rehspringer J.-L., Vilminot S., Niznansky D., Zaveta K., Estournes C., Kurmoo M. A temperature and magnetic field dependence Mossbauer study of ϵ -Fe₂O₃ // *Hyperfine Interact.* — 2005. — No166. — P. 475–481
- 74 Zboril R., Mashlan M., Barcova K., Vujtek M. Thermally induced solid-state syntheses of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their transformation to α -Fe₂O₃ via ϵ -Fe₂O₃ // *Hyperfine Interact.* — 2002. — No139/140. — P. 597–606

- 75 Gich M., Roig A., Taboada E., Molins E., Bonafos C., Snoeck E. Stabilization of metastable phases in spatially restricted fields: the case of the Fe_2O_3 polymorphs // *Faraday Discuss.* — 2007. — No136. — P. 345
- 76 Ohkoshi S., Sakurai S., Jin J., Hashimoto K. The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals that exhibit a huge coercive field // *J. Appl. Phys.* — 2005. — No97. — P. 10K312
- 77 Sakurai S., Namai A., Hashimoto K., Ohkoshi S. First observation of phase transformation of all four Fe_2O_3 phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase) // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — No131. — vol. 51. — P. 18299-18303
- 78 Zboril R., Mashlan M., Petridis D. Iron(III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications // *Chem. Mater.* — 2002. — No14. — P. 969
- 79 Tadic M., Spasojevic V., Kusigerski V., Markovic D., Remskar M. Formation of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase by the heat treatment of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite // *Scripta Mater.* — 2008. — No58. — P. 703-706
- 80 Tuček J., Zbořil R., Namai A., Ohkoshi S. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: an advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling // *Chem. Mater.* — 2010. — No22 — P. 6483–6505
- 81 Ding Y., Morber J.R., Snyder R.L., Wang Z.L. Nanowire structural evolution from Fe_3O_4 to $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Adv. Funct. Mater.* — 2007. — No17. — P. 1172-1178
- 82 Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K. Giant coercive field of nanometer- sized iron oxide // *Adv. Mater.* — 2004. — No16. — P. 48
- 83 Jin J., Hashimoto K., Ohkoshi S. Formation of spherical and rod-shaped $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals with a large coercive field // *J. Mater. Chem.* — 2005. — No15. — P. 1067
- 84 Sakurai S., Tomita K., Hashimoto K., Yashiro H., Ohkoshi S. Preparation of the nanowire form of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ single crystal and a study of the formation process // *J. Phys. Chem. C* — 2008. — No112. — P. 20212
- 85 Sakurai S., Jin J., Hashimoto K., Ohkoshi S. Reorientation phenomenon in a magnetic phase of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystal // *Chem. Mater.* — 2004. — No16. — P. 5542

- 86 Gich M., Frontera C., Roig A., Taboada E., Molins E., Rechenberg H.R., Ardisson J.D., Macedo W.A.A., Ritter C., Hardy V., Sort J., Skumryev V., Nogues J. High- and low-temperature crystal and magnetic structures of ϵ -Fe₂O₃ and their correlation to its magnetic properties // Chem. Mater. — 2006. — No18. — P. 3889
- 87 Kurmoo M., Rehspringer J.-L., Hutlova A., D'Orleans C., Vilminot S., Estournes C., Niznansky D. Formation of nanoparticles of ϵ -Fe₂O₃ from yttrium iron garnet in a silica matrix: an unusually hard magnet with a Morin-like transition below 150 K // Chem. Mater. — 2005. — No17. — P. 1106
- 88 Garanin D.A. Integral relaxation time of single-domain ferromagnetic particles // Phys. Rev. E — 1996. — No54. — P. 3250-3256
- 89 Suhl H. Ferromagnetic resonance in nickel ferrite between one and two kilomegacycles// Phys. Rev. — 1955. — No97. — P. 555-557
- 90 Macdonald J.R. Ferromagnetic resonance and the internal field in ferromagnetic materials // Proc. Phys. Soc. — 1951. — A44. — P. 968-983
- 91 Farley M. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers // Rep. Prog. Phys. — 1998. — No61. — P. 755-826
- 92 Вонсовский С.В, Ферромагнитный резонанс// Изд. физ.-мат. лит., М., — 1961, — С. 14
- 93 Dorfmann J., Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer // Erscheinungen: Physik Z. — 1923. — No17. — P. 98-111
- 94 Zavoisky E. Spin Magnetic Resonance in the Decimetre-Wave Region // J. Phys. USSR. — 1946. — No10. — P. 197-198
- 95 Слинкин А. А., Применение метода ферромагнитного резонанса в исследовании гетерогенных катализаторов // Успехи Химии. — 1968. — №38. — Вып. 8. — С. 1521-1543
- 96 Duraia El-Sh. M., Abdullin Kh.A. Ferromagnetic resonance of cobalt nanoparticles used as a catalyst for the carbon nanotubes synthesis // J. Magn. Magn. Mater. — 2009. — No321. — P. L69–L72

- 97 Shpak A.P., Kolesnik S.P., Mogilny G.S., Petrova Yu.N., Sokhatsky V.P., Trophimova L.N., Shanina B.D., Gavriljuk V.G. Structure and magnetic properties of iron nanowires encased in multiwalled carbon nanotubes // *Acta Mater.* — 2007. — No55. — P. 1769-1778
- 98 Ha B., Yeom T. H., Lee S. H. Ferromagnetic properties of single-walled carbon nanotubes synthesized by Fe catalyst arc discharge // *Physica B.* — 2009. — No404. — P. 1617–1620
- 99 Oliva C., Cappelli S., Kryukov A., Chiarello G.L., Vishniakov A.V., Forni L. Effect of preparation parameters on the properties of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ catalysts: An EMR investigation // *J. Mol. Catal. A-Chem.* — 2006. — No255. — P. 36–40
- 100 Helminiak A., Arabczyk W., Zolnierkiewicz G., Guskos N., Typek J. FMR study of the influence of carburization levels by methane decomposition on nanocrystalline iron // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2011. — No29. — P. 166-174
- 101 Bachari K., Touileb A. Iron-modified mesoporous SBA-15 silica: Preparation and characterization studies // *Solid State Sci.* — 2009. — No11. — P. 1549–1555
- 102 Lee D.-K., Kim D.-S., Kim T.-H., Lee Y.-K., Jeong S.-E., Le N. T., Cho M.-J., Henam S. D. Distribution of carbon deposits on reduced Co/Y-zeolite catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Catal. Today.* — 2010. — No154. — P. 237–243
- 103 Tarasov K.A., Isupov V.P., Bokhonov B.B., Gaponov Yu.A., Tolochko B.P., Yulikov M.M., Yudanov V.F., Davidson A., Beaunier P., Marceau E., Che M. Control of particle size via chemical composition: Structural and magnetic characterization of Ni–Co alloy nanoparticles encapsulated in lamellar mixed oxides // *Micropor. Mesopor. Mater.* — 2008. — No107. — P. 202–211
- 104 Sorensen C.M. *Magnetism in nanoscale materials in chemistry* / Ed. K. J. Klabunde // Wiley-Interscience Publication New York — 2001
- 105 Neel L. Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites // *Ann. Geophys.* — 1949. — No5. — P. 99-136.
- 106 de Biasi R.S., Devezas T.S. Anisotropy field of small magnetic particles, as measured by resonance // *J. Appl.Phys.* — 1978. — No49. — P. 2466-2469
- 107 Berger R., Bissey J.-C., Kliava J., Soulard B. Superparamagnetic resonance in ferric ions in devitrified borate glass // *J. Magn. Mater.* — 1997. — No 167. — P. 129–135

- 108 Berger R., Bissey J.-C., Kliava J. Lineshapes in magnetic resonance spectra // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2000. — No12 — P. 9347
- 109 Brückner A., *In-situ* electron paramagnetic resonance: a unique tool for analyzing structure–reactivity relationships in heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* — 2010. — No39. — P. 4673-4684
- 110 Farley M., Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers // *Rep. Prog. Phys.* — 1998. — No61. — P. 755-826
- 111 Hill T., Risse T., Freund H.-J. Reorganization of small Co particles on Al₂O₃ surfaces monitored by ferromagnetic resonance // *J. Chem. Phys.* — 2005. — No122. — P. 164704
- 112 Römer F.M., Hassel C., Zakeri Kh., Tomaz C., Barsukov I., Meckenstock R., Lindner J., Farle M. Fe monolayers on InAs(0 0 1): An *in-situ* study of surface, interface and volume magnetic anisotropy // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2009. — No321. — P. 2232–2238
- 113 Martyanov O.N., Risse T., Freund H.-J. Influence of Pd codeposition on the magnetic properties of Co particles on alumina/NiAl(110) // *J. Chem. Phys.* — 2008. — No129. — P. 104705
- 114 Brückner A., Bentrup U., Zanthoff H., Maschmeyer D. The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butene dimerization under industry-like conditions // *J. Catal.* — 2009. — No266. — P. 120
- 115 Matryanov O.N., Trukhan S.N., Yudanov V.F. FMR Fine Structure of Dispersed Magnets. Physical Origin and Applications // *Applied Magnetic Resonance* — 2008. — No 33,— P. 57-71
- 116 Selwood P.W., Adsorption and collective paramagnetism // Academic press, London, — 1962
- 117 Derouane E. G., Sirioens J A., Colin C., Martin G. A., Daljion J. A., Vedrine J. C. Effects of particle size and degree of reduction on the magnetic properties of dispersed nickel catalysts // *J. Catal.* — 1978. — No52. — P. 50-58
- 118 Andreev A.A., Selwood P.W. Ferromagnetic resonance of supported nickel with adsorbed hydrogen, oxygen, and ethylene // *J. Catal.* — 1967. — No8 — P. 375-382

- 119 Hill T., Mozaffari-Afshar M., Schmidt J., Risse T., Stempel S., Heemeier M., Freund H.-J. Influence of CO adsorption on the magnetism of small Co particles deposited on Al₂O₃ // Chem. Phys. Lett. — 1998. — No292. — P. 524–530
- 120 Low W., Weger M. Paramagnetic resonance and optical spectra of divalent iron in cubic fields. ii. experimental results // Phys. Rev. — 1960. — No118. — P. 1130–1136.
121. Nekrasov, B.V.: Textbook of general chemistry // Chem. Pub. — 1973. — Moscow, — No2
- 122 Martyanov O.N., Lee R.N., Yudanov V.F. Manifestation of granular structure in FMR spectra // J. Magn. Magn. Mater. — 2003. — No267. — P. 13–18
- 123 Matryanov O.N., Trukhan S.N., Yudanov V.F. Ferromagnetic resonance fine structure of dispersed magnets: physical origin and applications // Appl. Magn. Res. — 2008. — No33. — P. 57–71
- 124 Gazeau F., Shilov V., Bacri J.C., Dubois E., Gendron F., Perzynski R., Raikher Yu.L., Stepanov V.I. Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: evidence of thermofluctuational effects // J. Magn. Magn. Mater. — 1999. — No202. — P. 535-546
- 125 Клява Я.Г., ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел // 1988. — Зинатне
- 126 Zboril R., Mashlan M., Papaefthymiou V., Hadjipanayis G. Thermal decomposition of Fe₂(SO₄)₃: Demonstration of Fe₂O₃ polymorphism // J. Rad. Nucl. Chem. — 2003. — No255. — P. 413
- 127 Sakurai S., Jin J., Hashimoto K., Ohkoshi S. Reorientation phenomenon in a magnetic phase of ε-Fe₂O₃ nanocrystal // J. Phys. Soc. Jpn. — 2005. — No74. — P. 1946
- 128 Шуваева М.А., Синтез и свойства нанесенных Fe-содержащих катализаторов, полученных с использованием сульфата железа(II), диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата химических наук // 2012. — Институт катализа им. Г.К. Борескова. — Новосибирск
- 129 Bukhtiyarova G.A., Bukhtiyarov V.I., Sakaeva N.S., Kaichev V.V., Zolotovskii B.P. XPS study of the silica-supported Fe-containing catalysts for deep or partial H₂S oxidation // J. Mol. Catal. A. — 2000. — No158. P. 251-255
- 130 Felicissimo M.P., Martyanov O.N., Risse Th., Freund H.-J. Characterization of a Pd–Fe bimetallic model catalyst // Surf. Sci. — 2007. — No 601. — P. 2105-2116

- 131 Шуваева М.А., Делий И.В., Мартьянов О.Н., Баюков О.А., Осетров Е.И., Сараев А.А., Каичев В.В., Сакаева Н.С., Бухтиярова Г.А. Влияние температуры прокаливания на физико-химические и каталитические свойства $\text{FeSO}_4/\text{SiO}_2$ в реакции окисления сероводорода // Кинетика и катализ. — 2001. — №52. — С. 920-930
- 132 Franck H. G., *Industrial aromatic chemistry* // 1988. — Springer: Berlin
- 133 Horsely J. A., The replacement of homogeneous catalysts by solid acids has been accompanied by innovations in catalyst and reactor design // 1997. — CHEMTECH, Oct. — P. 45
- 134 Bauer K., Garbe D., Surberg H., *Common fragrance and flavor materials* // 1990. — WHC Verlagsgesellschaft: Weinheim. — P. 83
- 135 Sartori G., Maggi R. Use of solid catalysts in Friedel–Crafts acylation reactions // *Chem. Rev.* — 2006. — No106. — P. 1077–1104
- 136 Шуваева М.А., Нуждин А.Л., Баюков О.А., Мартьянов О.Н., Бухтиярова Г.А. Синтез и исследование Fe-содержащих катализаторов алкилирования бензола. // Сборник тезисов, Российского конгресса по катализу «Роскатализ», Москва, 3-7 октября, 2011, Т.1, С. 207
- 137 Бухтиярова Г.А., Мартьянов О.Н., Якушкин С.С., Шуваева М.А., Баюков О.А. Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия раствором FeSO_4 // *Физика тв. тела.* — 2010. — №52. — С.771-782.
- 138 Вонсовский С.В., *Магнетизм/ С.В. Вонсовский/ 1971 — Москва — «Наука»*
- 139 Yamada K., Tokoro H., Yoshikiyo M., Yorinaga T., Namai A., Ohkoshi S. The phase transition of $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanomagnets with a large thermal hysteresis loop (invited) // *J. Appl. Phys.* — 2012. — No111. — P. 07B506
- 140 Петраковский Г.А., Кузьмин Е.В., Аплексин С.С. Магнитные свойства неупорядоченного магнетика с сильной флуктуацией обменных взаимодействий // *Физика тв. тела.* — 1982. — №24. — С.3298-3304
- 141 Menshikov A.Z., Dorofeev Y.A. Superantiferromagnetism of cobalt-manganese alloys // *Jetp Lett+* — 1984. — No40. — P. 791-793