

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ДВО РАН
ТОМ 6**

**ВЛАДИВОСТОК
2013**

УДК 621.3.049

Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН, том шестой: Результаты исследований, полученные в рамках Целевой комплексной программы фундаментальных научных исследований ДВО РАН на период 2008–2012 г.г. "Получение, исследование и моделирование биогенных и биомиметических наноструктурированных материалов", 2013 г. – Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2013.-226 с.

Сборник включает статьи, отражающие результаты исследований по актуальным направлениям развития нанотехнологий на Дальнем востоке России в области фотоники, супрамолекулярной химии, биофизики, химии композитных материалов, физики полупроводников, генетики, общей и молекулярной биологии.

Ответственный редактор академик:

Ю.Н. Кульчин

При финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации и программы Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

Работы выполнены на оборудовании, уникальных стендах и установках Центра коллективного пользования «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)».

ISBN 978-5-8044-1238-9

© Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, 2013 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Новый полимерный фоторегистрирующий материал на основе антраценсодержащих соединений бета-дикетонатов дифторида бора	
Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Жижченко А.Ю., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В.....	5
Новые пористые магнитные материалы на основе оксидов железа с сорбционными и каталитическими свойствами	
Авраменко В.А., Папынов Е.К., Майоров В.Ю., Ткаченко И.А., Квач А.А., Кучма А.С., Боюн А.В., Кайдалова Т.А.....	15
Методы формирования высокочувствительных оптических сенсоров химического состава окружающей среды	
Вознесенский С.С., Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю.....	30
Соединения и пленочные структуры нанографитов	
Зиатдинов А.М.....	54
Получение наноразмерных частиц с квантовыми эффектами	
Постнова И.В., Семилетова И.В., Хромова Ю.Л., Сергеева К.М., Щипунов Ю.А.....	67
Тонкие пленки хитозана как нанореакторы для синтеза металлических и биметаллических наночастиц	
Мироненко А.Ю., Модин Е.Б., Братская С.Ю.....	85
Атомное строение реконструкции $si(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}$-in. Расчеты из первых принципов.	
Чукуров Е.Н., Алексеев А.А., Котляр В.Г, Олянич Д.А., Зотов А.В., Саранин А.А.....	94
Двойные гетероструктуры $si/ca_3si_4/si(111)$ на основе пленок ca_3si_4: формирование, оптические, электрические и термоэлектрические свойства	
Галкин Н.Г., Безбабный Д.А., Галкин К.Н., Доценко С.А., Чернев И.М.....	102
Самосборка фуллеренов c_{60} на квази-одномерной Поверхности $si(111)4\times 1$-in	
Зотов А.В., Котляр В.Г, Олянич Д.А., Утас, Т.В., Саранин А.А.....	114
Метод измерения показателя преломления на основе резонансной связи мод в изогнутом волоконном интерферометре фабри-перо	
Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Гурбатов С.О.....	123
Интерферометр Фабри-Перо с вынесенным по направлению к исследуемому объекту эванесцентным световым источником для систем оптической микроскопии ближнего поля.	
Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Кучмижак А.А.....	130
Антикоррозионные биоактивные покрытия для резорбируемых магниевых имплантатов	

Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Пузь А.В.....	142
Разработка современных систем направленной доставки лекарственных веществ на основе наноструктурированных полисахаридных носителей: оценка диффузионных свойств ионотропных гелей природных полисахаридов.	
Ковалев В.В., Хотимченко Р.Ю., Хожаенко Е.В., Хотимченко Ю.С.....	155
Разработка способов получения функционально активных рекомбинантных силикатеинов морских губок	
Ковальчук С.Н., Голотин В.А., Шкрыль Ю.Н., Авраменко Т.В., Каменев Д.Г., Нарышкина Н.Н., Веремейчик Г.Н., Рассказов В. А., Булгаков В.П., Кожемяко В.Б.....	165
Растворимые нанокompозиты на основе полисахаридов морских гидробионтов.	
Ермак И.М., Володько А.Е., Давыдова В.Н., Соколова Е.В., Чусовитин Е.А., Сорокина И.В.....	179
Создание профилактических и вспомогательных терапевтических средств на основе наномолекулярных комплексов биофлавоноидов и ксантофилов	
Артюков А.А., Попов А.М., Кривошапко О.Н., Руцкова Т.А., Купера Е.В., Козловская Э.П.....	191
Разработка технологии направленной дифференцировки пигментных клеток эмбрионов морских ежей в культуре	
Одинцова Н.А., Агеенко Н.В., Киселев К.В., Дмитринок П.С.....	198
Получение упорядоченных структур бактериальных поринов в липидном бислое и исследование их морфологии методом атомно-силовой микроскопии	
Новикова О.Д., Набережных Г.А., Хоменко В.А., Чистюлин Д.К., Чусовитин Е.А., Карпенко А.А., Соловьева Т.Ф.....	208
Лабораторное культивирование, морфология и токсичность диатомовых водорослей рода <i>pseudo-nitzschia</i> – потенциальных продуцентов домоевой кислоты	
Стоник И.В., Орлова Т.Ю., Айздайчер Н.А.....	217

НОВЫЕ ПОРИСТЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С СОРБЦИОННЫМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Авраменко В.А.¹, Папынов Е.К.¹, Майоров В.Ю.¹, Ткаченко И.А.¹, Квач А.А.²,
Кучма А.С.², Боюн А.В.², Кайдалова Т.А.¹

¹*Институт химии ДВО РАН*

²*Дальневосточный федеральный университет*

Введение

Сорбционные материалы, обладающие магнитными свойствами находят все более широкое применение в разделительных процессах, использующихся от биотехнологии до переработки минерального сырья [1, 2].

Требования к магнитным свойствам сорбентов и катализаторов зависят от технологии их применения. Например, если предполагается диспергирование магнитных сорбентов в процессе сорбции и затем отдельное извлечение их на магнитном сепараторе то очевидно, что большая коэрцитивная сила и остаточная намагниченность у таких сорбентов будет только мешать процессу диспергирования. Сорбент будет агрегироваться и без магнитного поля. То есть для таких сорбентов требованиями будут низкая остаточная намагниченность и коэрцитивная сила одновременно с максимально высокой предельной намагниченностью. В то же время если сорбент будет использоваться в намагниченном состоянии (например, для сбора пленок нефти с поверхности), то очевидно, что оптимальным параметром будет максимальная величина остаточной намагниченности. Кроме того, введение магнитного материала в сорбент занимает определенную долю сорбционного пространства (например, объема пор, предназначенных для собственно сорбции). Поэтому требование к максимальной намагниченности единицы объема собственно магнитной составляющей – одно из основных требований при создании магнитных сорбентов. Одним из подходов к созданию магнитных сорбентов и катализаторов является создание мезопористых магнитных материалов на основе темплатного синтеза. Темплатный золь-гель синтез мезопористых материалов может быть проведен на основе мицелл ПАВ [3], эмульсий типа «масло в воде» [4], блочных амфифильных полимеров [5].

В настоящей работе для темплатного синтеза макропористых магнитных сорбентов использовали силоксан-акрилатную эмульсию и золь-гель процесс образования

гидроксидов железа (III). Исследовали пористую структуру и магнитные свойства полученных материалов.

Экспериментальная часть

Реактивы. Промышленная силоксан-акрилатная эмульсия марки «КЭ 13-36» (содержание твердой фазы 50%, средний размер частиц 160 нм) производства ООО «Астрохим» (г. Электросталь), хлорид железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хч.), нитрат алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, чда), моноалюминат натрия (NaAlO_2 , чда).

Методика синтеза. Синтез пористых неорганических материалов осуществляли по следующей схеме:

- *оксиды железа:* 10 мл промышленной силоксан-акрилатной эмульсии разбавляли 100 мл дист. воды (соотношение 1:10), далее при перемешивании приливали 22 мл раствора хлорида железа ($C(\text{Fe})=46$ мг/мл), и далее по каплям добавляли 60 мл 1 N NaOH до образования геля гидратированного оксида железа коричневого цвета. pH раствора в пределах 6-7. Полученный раствор выдерживали на магнитной мешалке в течение 30 минут, после чего отстаивали, затем отфильтровывали образующийся осадок на бумажном фильтре «синяя лента», тщательно промывали дистиллированной водой и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 100 °C в течение 2 часов до полного удаления избыточной влаги и образования ксерогеля гидроксида железа.

- *смешанные железо-алюминатные оксидные системы:* к разбавленному раствору эмульсии (1:10) добавляли 10 мл раствора нитрата алюминия или алюмината натрия ($C(\text{Al})=7,2$ мг/мл) и тщательно перемешивали. Образование геля гидратированных оксидов контролировали изменением pH раствора: в случае нитрата алюминия в пределах 6-7, а при алюминате натрия не ниже 3. Дальнейшие стадии аналогичны как и при синтезе выше описанных оксидов железа: фильтрация, промывание, сушка.

Удаление органического темплата осуществляли путем температурной обработки ксерогелей в трубчатой печи марки RSR-B 120/500/11 (пр-во Nabertherm GmbH, Германия), в атмосфере воздуха при различных температурах (500, 900, 1000 °C), с постоянной скоростью нагрева 5 °C/мин и временем выдержки 1 час.

Характеристика методов исследования. Идентификацию полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» (пр-во Россия) и Мессбауэровской спектроскопии на спектрометре марки «Ms-1104Em» (пр-во Россия). Распределение пор по размерам определяли на ртутном порометре «AutoPore IV» (пр-во Micromeritics GmbH,

США). Анализ поверхности и пористости твердых тел проводили методом физической адсорбции на приборе «ASAP 2020» (пр-во Micromeritics GmbH, США). СЭМ изображения образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-3400N (пр-во Япония). Магнитные характеристики исследовали на СКВИД-магнитометре (пр-во Quantum Design, США).

Каталитические свойства исследовали по отношению к жидкофазному окислению тиазинового красителя перекисью водорода в присутствии оксидных материалов путем спектрофотометрического определения оптической плотности раствора красителя, на приборе марки «UV mini-1240» (пр-во Shimadzu, Япония).

Обсуждение результатов.

Несмотря на огромное разнообразие методов синтеза неорганических систем с функциональными свойствами, предпочтение отдается лишь некоторым из них, тем которые обеспечивают контроль над стадией организации структуры материалов. Потому как, помимо функциональных свойств, зависящих от химического состава, имеют место быть специфические (например, ярко выраженные сорбционные или каталитические), которые в первую очередь определяются наличием пористой структуры у объемных тел.

Однако существует ряд трудностей при синтезе пористых материалов, во-первых, формирование пористой структуры с узким распределением пор по размерам (более 100 нм), так как большинство применяемых темплатирующих агентов обеспечивают получение материалов с размерами пор 2-50 нм. Так же, важно отметить, что, если размер наночастиц эффективных катализаторов на основе благородных металлов составляет, как правило, 2-10 нм, то для придания магнитных свойств материалам в большинстве случаев требуется создать в матрице кластеры с размерами от нескольких десятков до сотен нанометров. При этом, в результате придания магнитных свойств сорбционным и каталитическим материалам, область их применения может быть существенно расширена, а эффективность значительно повышена. Во-вторых, необходимо отметить сложности связанные с отсутствием установленных корреляций «условия синтеза - структура – функциональные свойства» для ряда систем, что не позволяет проводить направленный синтез материалов с заранее заданным комплексом структурных характеристик и специфических свойств материалов определенного химического состава.

Решение данных проблем возможно путем использования темплатного золь-гель синтеза, который, в первом случае, обеспечит получение магнитных материалов, основу которых будут представлять магнитные соединения (например, оксиды железа), а

использование темплата позволит сформировать упорядоченно пористую структуру, за счет введения коллоидного темплата определенного размера и формы.

Таким образом, в настоящей работе, для получения пористых магнитных материалов на основе оксидов железа с активными сорбционными и каталитическими свойствами взята золь-гель технология, механизм которой описан в [6-8] и основан на процессах гидролиза и поликонденсации в золе, образующемся после смешения прекурсора железа с раствором коллоидного темплата. В нашем случае в качестве темплата использовалась силоксан-акрилатная эмульсия, частицы которой имеют четкую сферическую форму, средний размер которых составляет 160 нм, коллоидные свойства эмульсии изучены и представлены в работах [9, 10]. Завершающей стадией формирования оксидной основы и, соответственно, структуры конечных материалов является удаление органического темплата методом термической деструкции. Общая схема синтеза:

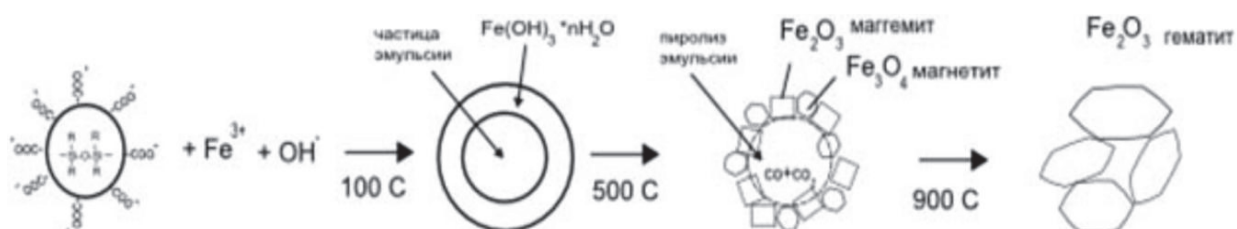


Рисунок 1. Схема темплатного золь-гель синтеза пористых оксидов железа.

Как представлено на рисунке 1 в условиях температурной обработки ксерогеля при 500 °C происходит выгорание органической части эмульсии с образованием как углекислого газа так и окиси углерода.

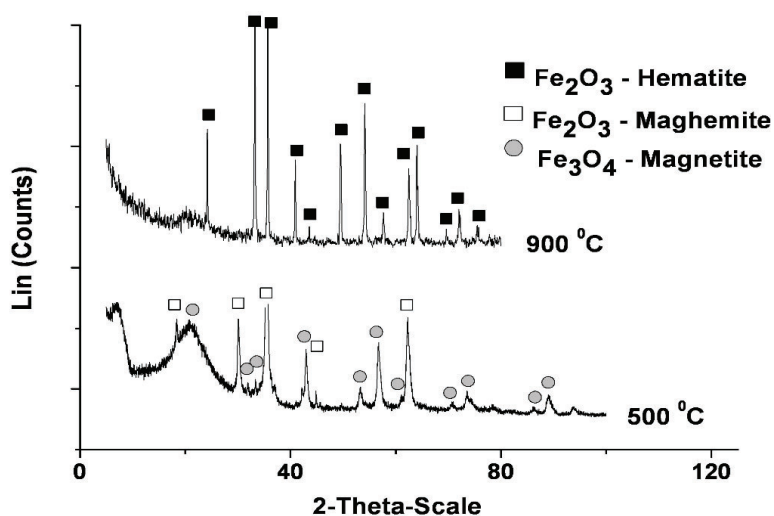


Рисунок 2. Дифрактограммы материалов на основе оксидов железа, полученных темплатным синтезом при температурах прокаливания 500 °C и 900 °C.

Соотношение между этими газами зависит от скорости нагрева композитного материала. Согласно данным РФА (рисунок 2), в качестве твердой фазы образуются частицы маггемита и магнетита, повышение температуры термообработки до 900 °С приводит к формированию гематита. Более подробную информацию о химическом составе материалов дает обработка Мессбауэровских спектров, так в образце, полученном прокаливанием при 500 °С видно, что преобладающим в составе является магнетит (~60%), присутствуют секстеты от маггемита (~23%), гематита (~12%) и в незначительном количестве фаза гетита в виде центрального дублета (~5%) (рисунок 3А).

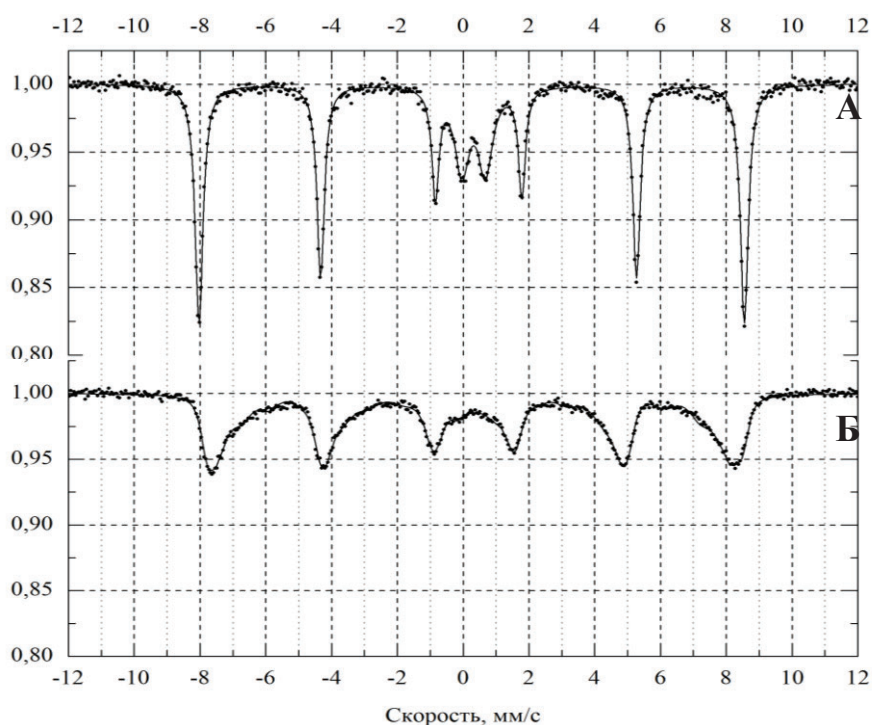


Рисунок 3. Мессбауэровские спектры образцов оксидов железа, полученных темплатным синтезом при прокаливании при 900 °С (А) и 500 °С (Б).

Спектр образца прокаленного при 900 °С, имеет центральный дублет и секстет. Параметры центрального дублета соответствуют гематиту. Секстет соответствует магнитоупорядоченной фазе гематита.

Влияние температуры в процессе удаления темплата отражается не только на химическом составе синтезируемых материалов, но и кардинально влияет на структурные характеристики пористых оксидов железа. Так, в условиях низкотемпературной сорбции азота, было установлено, что образцы, полученные при температурной обработке ксерогелей свыше 500 °С, имеют низкую величину удельной поверхности и объема пор (рисунок 3), что свидетельствует о разрушении пористой структуры оксида железа.

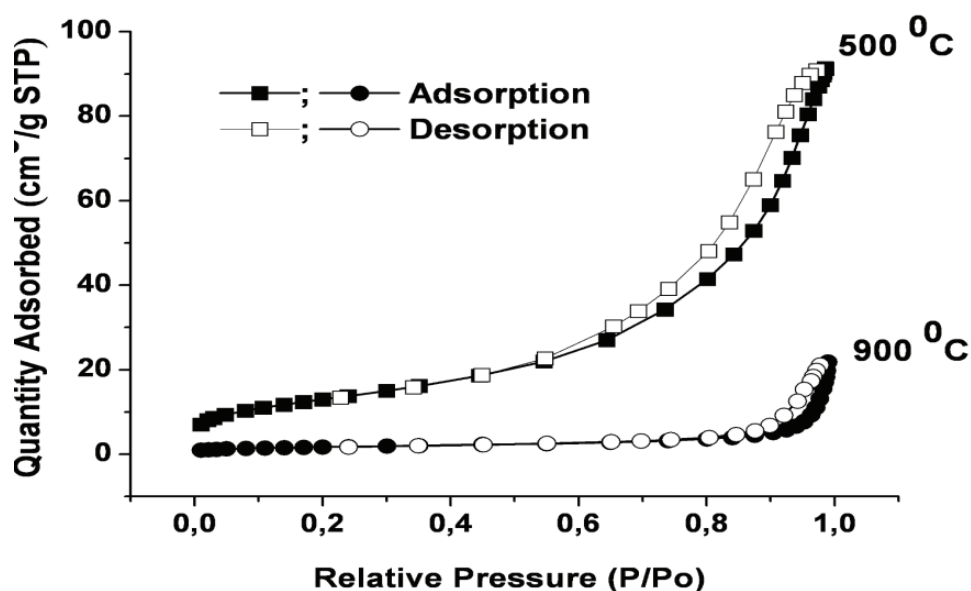


Рисунок 4. Изотермы низкотемпературной сорбции азота на образцах пористых оксидов железа, прокаленных при 500 °C ($S_{уд}=47,3 \text{ м}^2/\text{г}$) и 900 °C ($S_{уд}=6,2 \text{ м}^2/\text{г}$)

Данный факт объясняется возможным высокотемпературным ростом кристаллов при переходах магнетит-гематит, что наглядно подтверждается из снимков СЭМ представленных на рисунке 5.

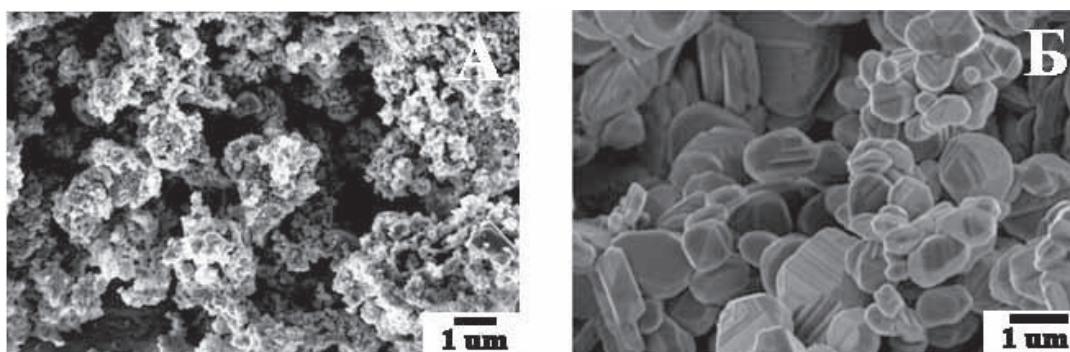


Рисунок 5. СЭМ-изображения материалов на основе оксидов железа, полученных темплатным синтезом при температуре прокаливания 500 °C (А) и 900 °C (Б).

При оценке каталитических свойств полученных материалов, где основополагающим процессом является реакция Фентона [11], на примере жидкофазного окисления тиазинового красителя (метиленового синего), было показано, что преобладание гематитовой фазы и отсутствие пористой структуры в образце, полученном термообработкой при 900 °C, негативно сказывается на его каталитической способности, так как скорость окисления красителя весьма мала (рисунок 6, кривая 1), по сравнению с образцом обработанным при 500 °C (рисунок 6, кривая 2).

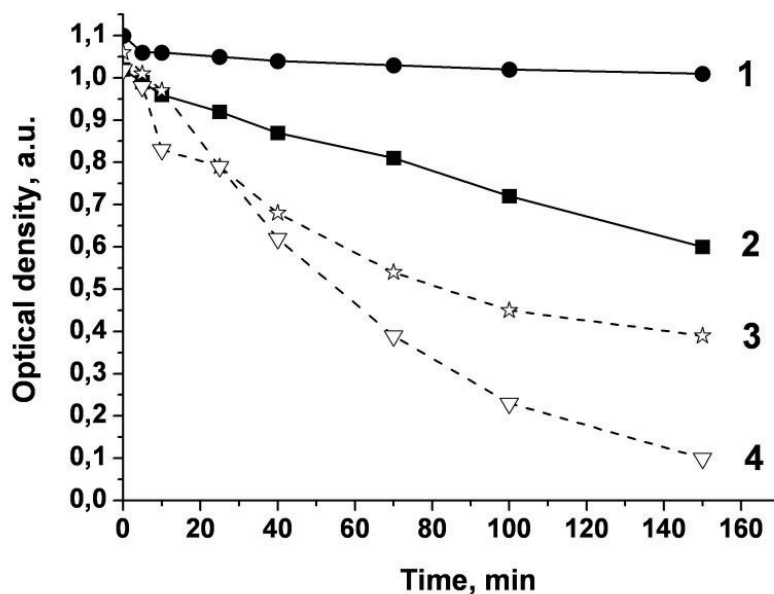


Рисунок 6. Каталитическое окисление метиленового синего в присутствии макропористых оксидов железа полученных при различных температурах прокаливания: 1- Fe_2O_3 (гематит) 900°C ; 2- смесь Fe_2O_3 (маггемит) и Fe_3O_4 (магнетит) 500°C ; 3- $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 900°C ; 4- катализ при 50°C в присутствии материала (3).

Очевидно, что использование такого материала для катализа весьма ограничено. В связи с этим, было проведено исследование влияния добавок алюминия на химический состав, структуру и, соответственно, каталитические свойства оксидов железа получаемых темплатным синтезом.

На рисунках 7 и 8 представлены схемы получения композитных железо-алюминиевых пористых материалов, где в качестве прекурсора алюминия, вводимого на стадии образования золя в момент гидролиза хлорида железа в присутствии эмульсии, использовали, в первом случае, нитрат алюминия, а во втором, алюминат натрия.

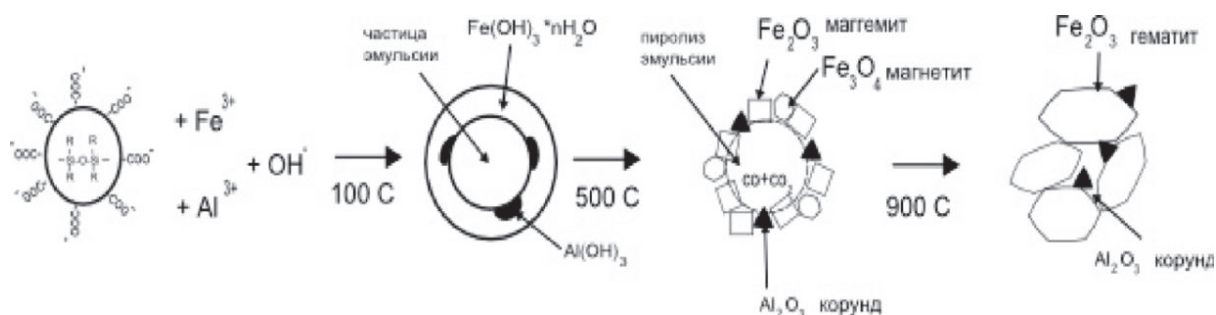


Рисунок 7. Схема темплатного синтеза смешанных оксидов железа и алюминия, в качестве прекурсора алюминия - нитрат алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);

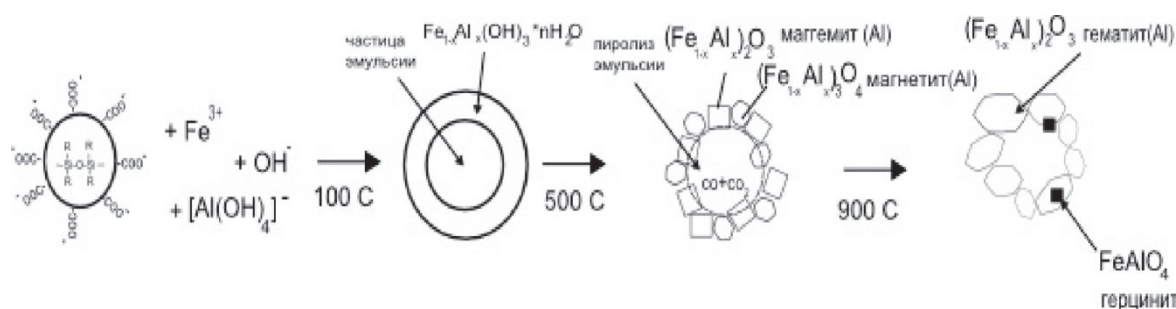


Рисунок 8. Схема темплатного синтеза смешанных оксидов железа и алюминия, в качестве прекурсора алюминия - алюминат натрия (NaAlO_2).

При синтезе пористых оксидов железа по схеме (рисунок 7), основанной на введении в систему нитрата алюминия совместно с хлоридом железа при определенных условиях, образование гидратированных оксидов железа и алюминия происходит при изменении pH раствора от кислого к щелочному (pH не более 7). Однако в этом случае наблюдается разделение гидроксидных фаз металлов. В композитной матрице отдельно существуют области с высоким содержанием как алюминия, так и отдельно с железом. При прокаливании таких материалов на дифрактограммах видны отдельные соединения железа и алюминия (рисунок 9).

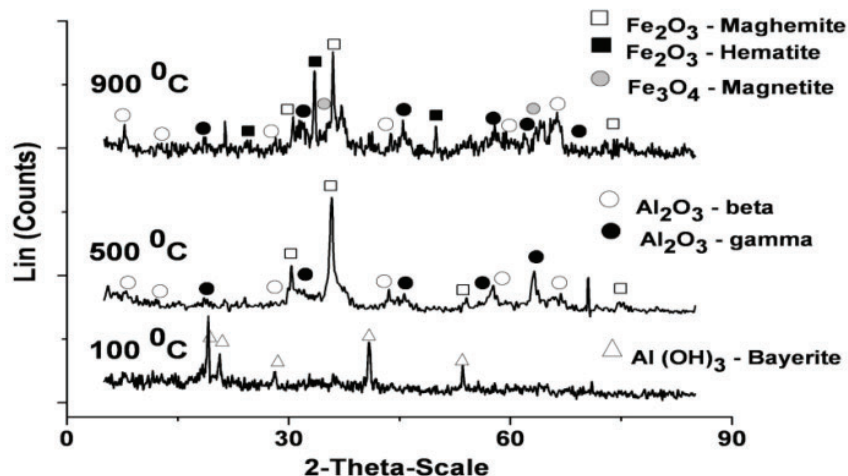


Рисунок 9. Дифрактограммы композитных материалов на основе оксидов железа и алюминия, полученных темплатным синтезом по схеме рисунка 7, при различных температурах прокаливания 100, 500 и 900 °C.

Реализация другой схемы (рисунок 8) приводит к образованию гомогенного железо-алюминатного геля, далее ксерогеля, термообработка которого формирует фазы оксидов железа с включенным алюминием. Варьирование температурными условиями позволяет изменять химический состав материалов (рисунок 10), так при прокаливании в пределах 100 °C наблюдается отсутствие кристаллической фазы в материале, а с

повешением температуры формируются различные формы оксидов железа, наличие алюминатных фаз не просматривается. Это, по-видимому, связано с тем, что алюминий в оксиде железа присутствует не в виде отдельного оксида, а равномерно распределен в объеме оксида железа, в качестве добавки, его присутствие возможно зафиксировать при термообработке свыше 1000 °С, где образуются твердые растворы гематита и герцинита (железная шпинель FeAlO_4) [12]. Дифрактограммы данных материалов приведены на рисунок 10.

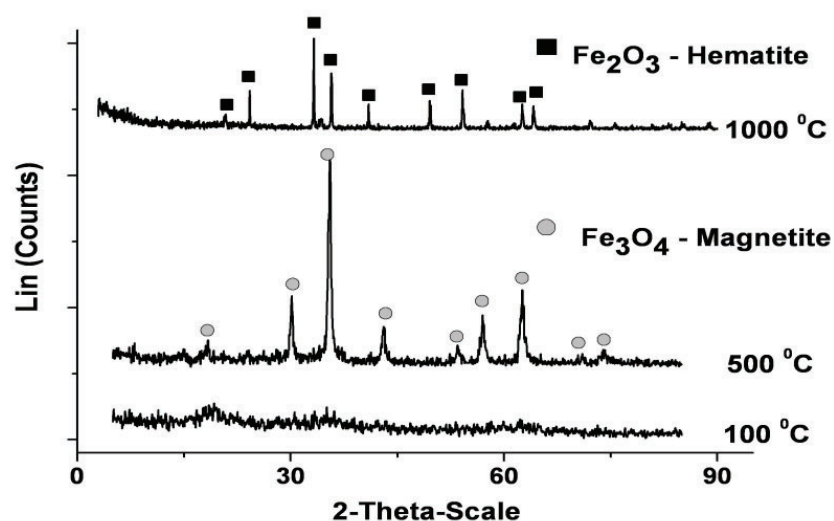


Рисунок 10. Дифрактограммы композитных материалов на основе оксидов железа и алюминия, полученных темплатным синтезом по схеме рисунка 8, при различных температурах прокаливания 100, 500 и 1000 °С.

Следует отметить, что исходные прекурсоры (алюминат натрия, нитрат алюминия) не играют определяющей роли в направлении протекания синтеза тех или иных составов смешанных оксидов железа и алюминия. Ключевую роль играет порядок и скорость введения реагентов, а также pH раствора в момент добавления реактивов.

Основываясь на экспериментальных данных о структурных параметрах оксидных систем, необходимо отметить то, что пористая структура материалов получаемых по схеме рисунка 7 на стадии высокотемпературной обработки материала, аналогична, как и в случае синтеза индивидуальных окисленных форм железа рассмотренных выше. В этом случае наблюдается полное разрушение (спечение) пористых областей материала в момент перехода магнетит-гематит, со значительно низким значением удельной поверхности образца, порядка 2-3 м²/г (рисунок. 11, кривая 1).

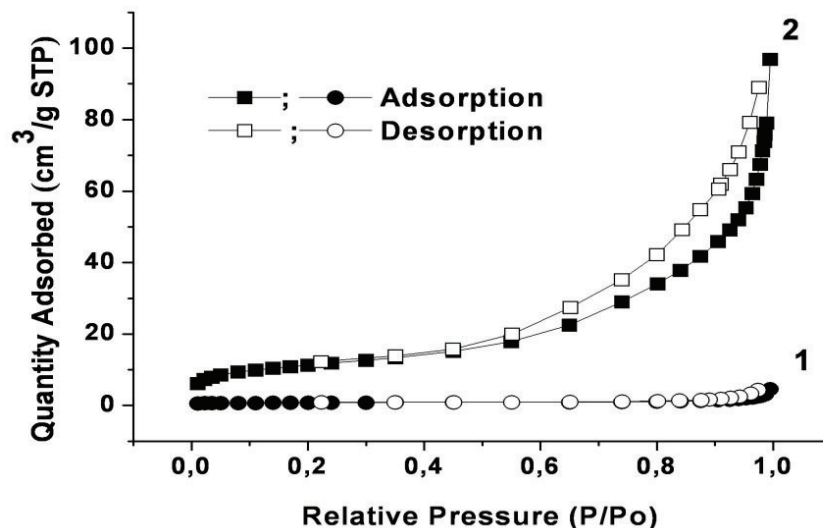


Рисунок 11. Изотермы низкотемпературной сорбции азота на образцах полученных при высокотемпературной термообработке (900 °С): 1- по схеме рисунка 6 ($S_{уд}=2.7 \text{ м}^2/\text{г}$); 2- по схеме рисунка 7 ($40,2 \text{ м}^2/\text{г}$).

Однако осуществление синтеза по схеме рисунка 8, где в материале отсутствует фаза оксидов алюминия (рисунок 10), позволяет сохранить пористую структуру материалов получаемых обработкой при 900 °С - удельная поверхность остается практически такой же высокой как у низкотемпературных образцов (рисунок 11, кривая 2). Из СЭМ изображений на рисунке 12 видно, что пористая структура образца сохраняется.

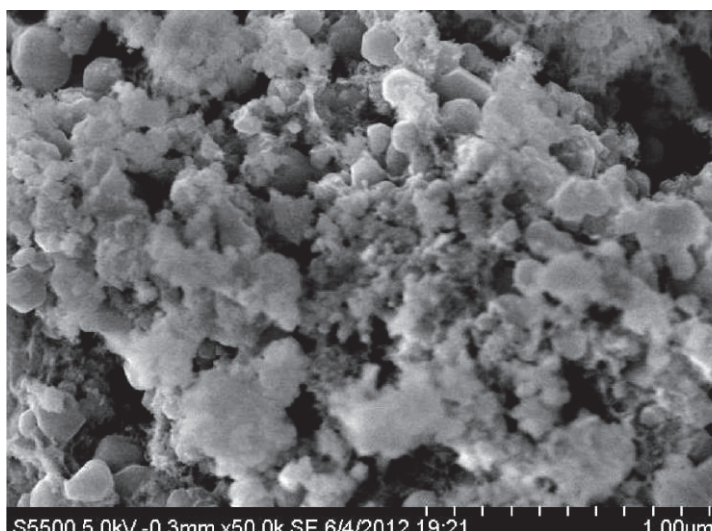


Рисунок 12. СЭМ-изображение образца макропористого материала $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ полученного прокаливанием при 900 С.

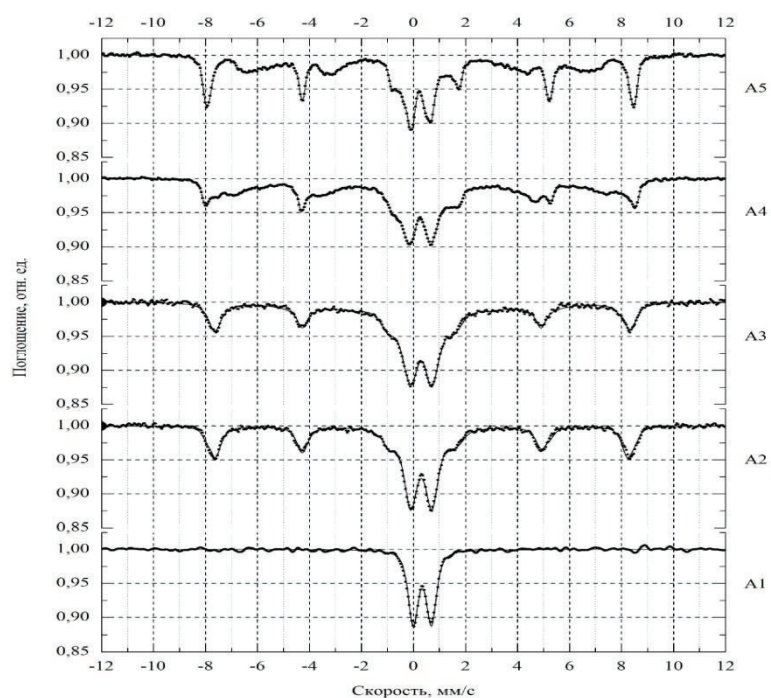


Рисунок 13. Мессбауэровские спектры образцов смешанных оксидов железа-алюминия, полученных темплатным синтезом по схеме 7. Температура прокаливания А1-100 °С; А2- 300 °С; А3-500 °С; А4-900 °С; А5-1000 °С.

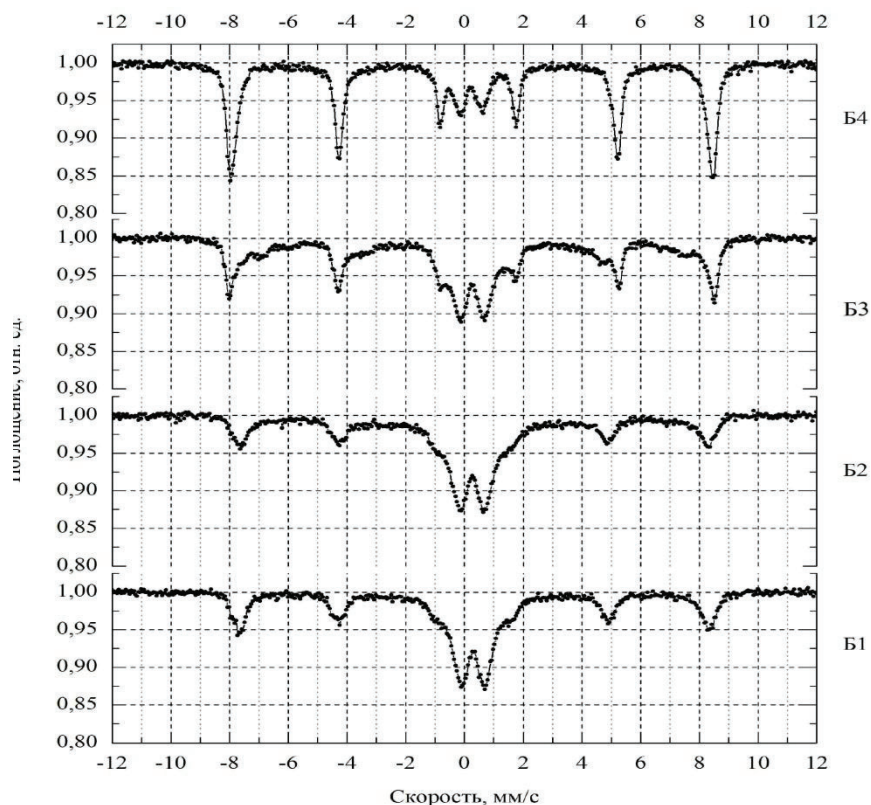


Рисунок 14. Мессбауэровские спектры образцов смешанных оксидов железа-алюминия, полученных темплатным синтезом по схеме 6. Температура прокаливания Б1-300 °С; Б2- 500 °С; Б3-800 °С; Б4-900 °С.

Как видно из приведенных ЯГР-спектров образцы смешанных оксидов железа-алюминия, полученные по различным схемам значительно отличаются друг от друга. При этом результаты РФА не всегда совпадают с результатами ЯГР. Так рентгенофазовый анализ обнаруживает в образце только магнетит (рисунок 10, образец при 500 °С). Метод, как следует из спектрального анализа, обнаруживает в образце присутствие магнетита, маггемита, гематита и указывает на присутствие железа в парамагнитном состоянии (рисунок 13, 14). Возможно, рентгено-дифракционный метод не обнаруживает присутствие данных фаз из-за малых размеров частиц материала.

Для решения одной из поставленных задач работы были исследованы магнитные свойства оксидов железа полученных темплатным синтезом, а именно было изучено поведение намагниченности образцов в условиях изменения температуры и магнитного поля.

Согласно полученным данным, вид температурной зависимости намагниченности образца оксида железа, полученного прокаливанием при 500 °С свидетельствует о том, что образец состоит из двух ферромагнитных фаз (рисунок 15А).

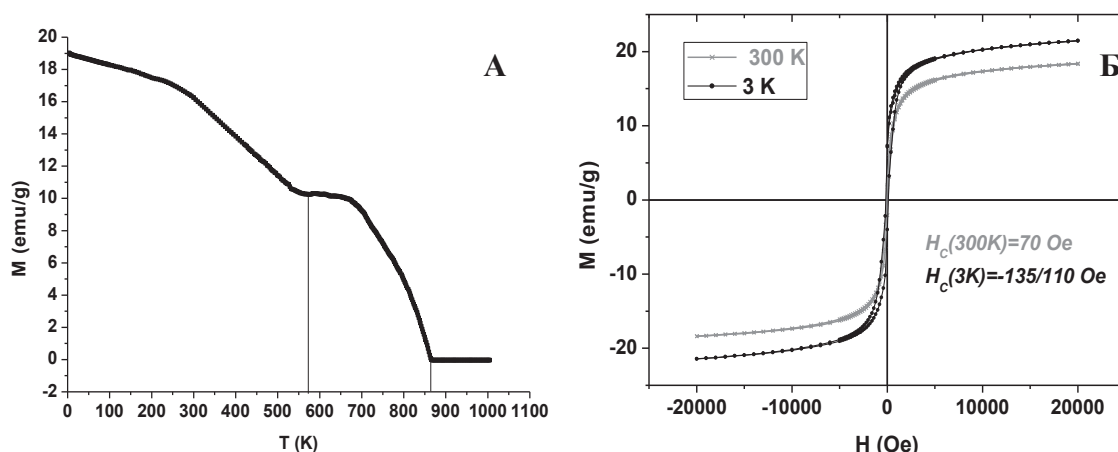


Рисунок 15. Температурные (А) и полевые зависимости (Б) намагниченности макропористого оксида железа, полученного прокаливанием при 500 °С (Fe₂O₃- маггемит и (Fe₃O₄-магнетит).

Сопоставление литературных и экспериментальных данных по намагниченности позволяет предположить, что образец состоит из магнетита (Fe₂O₄) с температурой Кюри 575-585 °С (848-858 К) и якобита (или герцинита [13] с температурой Кюри 300 °С (573 К). Полученные при 300 и 3 К полевые зависимости намагниченности данного образца показали, что данный материал относится к магнито жестким (H_c>26 Э) (рисунок 15Б). Намагниченность насыщения приблизительно равна 20 э.м.е./г, что в 4,5 ниже, чем у магнетита. По-видимому, это связано с особенностями получения материала.

Совершенно иначе обстоит дело с оксидом железа полученным при 900 °С, где на температурных зависимостях намагниченности образца оксида железа прокаленного при 900 °С можно выделить две характерные точки $T \approx 940$ и $T \approx 256$ К (рисунок 16). Эти температуры практически совпадают с температурой Нееля 948 К (675 °С) и температурой Морина 263 К (-10 °С) для гематита. Однако, вид температурной зависимости ниже 300К свидетельствует о том, что в данном образце присутствует не идентифицированная ферро- или ферримагнитная фаза.

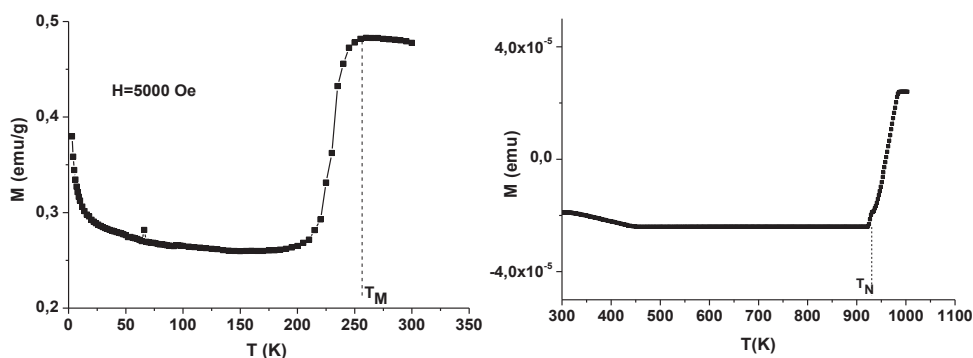


Рисунок 16. Температурные (А) и полевые зависимости намагниченности макропористого оксида железа, полученного прокаливанием при 500 °С (Fe_2O_3 - маггемит и Fe_3O_4 -магнетит).

Полевые зависимости намагниченности данного образца (рисунок 17) при 300 и 3 К свидетельствуют о наличии достаточно высокой коэрцитивной силы у данного образца 1300 Э при 300 К и 300 Э при 3 К. Сдвиг петли гистерезиса при 3 К в область отрицательных полей свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа антиферромагнетик/ферро - ферримагнетик.

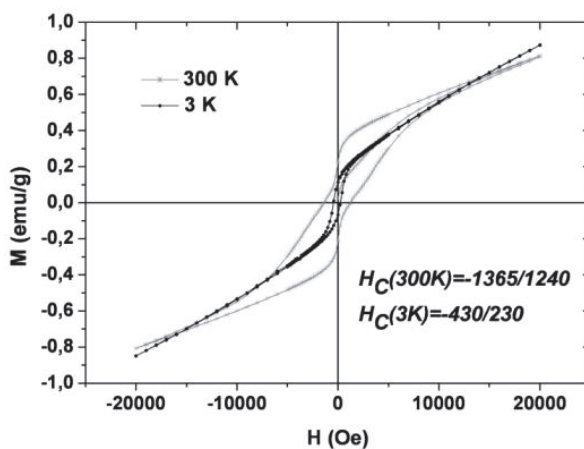


Рисунок 17. Полевые зависимости намагниченности макропористого оксида железа полученного прокаливанием при 900 °С (Fe_2O_3 - гематит).

Вид температурной зависимости представленной на рисунке 18 говорит о ферро-ферримагнитной природе образца, представляющего собой пористый смешанный железо-алюминатный композитный материал, полученный по схеме рисунок 7 в условиях термообработки при 900 °С.

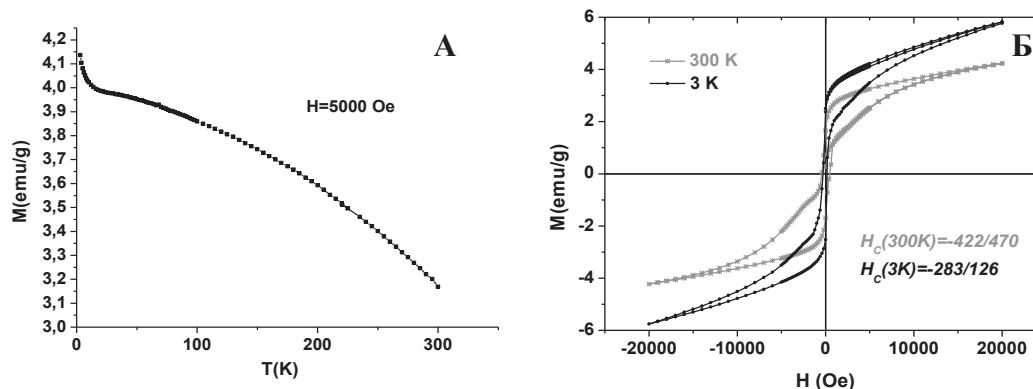


Рисунок 18. Температурные (А) и полевые зависимости (Б) намагниченности макропористого железо-алюминатного композитного материала, полученного прокаливанием при 900 °С.

Коэрцитивная сила оксида железа допированного алюминием равна 420 Э при 300 К и 200 Э при 3 К (рисунок 18). Сдвиг петли гистерезиса при 3 К в область отрицательных полей свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа антиферромагнетик/ферро- ферримагнетик.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение ионов алюминия в процессе темплатного синтеза макропористых оксидов железа не только позволяет сохранить пористую структуру материалов при высокотемпературной обработке, что улучшает каталитические свойства (рисунок 6, кривые 3 и 4), но и существенным образом влияет магнитные свойства получаемых оксидов железа (рисунок 18).

Список использованных источников

1. С.Т. Yavuz, A. Prakash, J.T. Mayo, V.L. Colvina, Magnetic separations: from steel plants to biotechnology // Chem. Eng. Sci. – 2009. - V. 64, No.10. - P. 2510–2521.
2. R.D. Ambashta, M. Sillanpaa. Water purification using magnetic assistance: A review // Journal of Hazardous Materials – 2010. - V. 180. – P. 38–49.
3. Wei Wang, Yongxin Pang, Simon NB Hodgson. XRD studies of thermally stable mesoporous tungsten oxide synthesized by a template sol-gel process from tungstic acid precursor // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. - V. 121. – P. 121-128.

4. D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *JACS*. – 1998. – V. 120(24). – P. 6024-6036.
5. Partap S, Hebb A.K., Rehman I.U., Darr J.A. Formation of porous natural-synthetic polymer composites using emulsion templating and supercritical fluid assisted impregnation // *Polymer Bull.* – 2007. – V. 58(5/6). – P. 849–860.
6. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. Processing Routes to Macroporous Ceramics // *J. Amer. Ceramic Society.* – 2006. – V. 89(6). – P. 1771–1789.
7. L.L. Hench, J.K. West. The sol-gel process *Chem. Rev.* – 1990. – V. 90(1). P.- 33-72.
8. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов. / Изд-во «Эломор». – СПб: ООО «Техномедия». - 2007. – 255 с.
9. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Марковцева Т.Г., Рябушкин А.Н., Narjula R. Наноразмерные латексы, содержащие полиакриловую кислоту, и их роль в переносе и фиксации радионуклидов на объектах атомной энергетики // *Вопросы радиационной безопасности.* - 2010. - №4. - С. 23-29.
10. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Царев С.А., Сергиенко В.И. Коллоидно-устойчивые наноразмерные селективные сорбенты для дезактивации сыпучих материалов // *Доклады Академии наук.* - 2008. - Т. 422, № 5. - С. 625-628.
11. Fenton H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // *J. Chem. Soc.* – 1984. – V. 65(65). – P. 899–911.
12. Turnock A.C., Eugster H.P. Fe—Al Oxides: Phase Relationships below 1000 °C // *Journal of Ptootogj.* - 1962. - Vol. 3, No 3. – P. 53-65.
13. Ute Golla-Schindler, Hugh St.C. O’Neill, Andrew Putnis Direct observation of spinodal decomposition in the magnetite-hercynite system by susceptibility measurements and transmission electron microscopy // *American Mineralogist.* - V. 90. - P. 1278-1283.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ
НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ДВО РАН

Том 6

Технический редактор *Вознесенский С.С.*
Оператор верстки *Кажура А.Н.*

Отпечатано с оригинал-макета,
подготовленного в Институте автоматике
и процессов управления ДВО РАН,
минуя редподготовку в «Дальнаука»

Подписано к печати 12.10.2013г.

Печать офсетная. Бумага офсетная. Формат 70x100/16.
Усл. п. л. 18,69. Уч.-изд. л. 17,45. Тираж 100 экз. Заказ 109

Отпечатано в типографии ФГУП Издательство «Дальнаука» ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7