

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южный федеральный университет»

*На правах рукописи*



**Грицай Максим Александрович**

**МИКРОФЛЮИДНЫЙ СИНТЕЗ И СИНХРОТРОННЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук, доцент  
Солдатов Михаил Александрович

Ростов-на-Дону

2026

## СОДЕРЖАНИЕ

1 ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ.....	4
2 СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ.....	6
3 ВВЕДЕНИЕ.....	9
4 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	16
4.1 Наноразмерные магнитные композиты и способы их получения .....	16
4.2 Обоснование выбора материалов и методов диагностики .....	19
4.3 Обоснование применения методики тонкой структуры рентгеновского поглощения в ближней области.....	23
4.4 Описание примененных методов диагностики, условий проведения экспериментов и экспериментальных установок .....	33
5 ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА.....	40
5.1 Электрохимический синтез суперпарамагнитных наночастиц оксида железа	40
5.2 Рентгеноструктурный анализ.....	41
5.3 Структура поглощения рентгеновских лучей вблизи края .....	44
5.4 Просвечивающая электронная микроскопия .....	46
5.5 Вибрационные магнитные измерения .....	48
6 ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3@MIL-88A$ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТА.....	51
6.1 Одностадийный электрохимический синтез магнитного композита $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$ .....	51
6.2 Просвечивающая электронная микроскопия .....	53
6.3 Рентгеноструктурный анализ.....	55
6.4 Инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием.....	57

6.5 Термогравиметрический анализ .....	59
6.6 Изучение магнитных свойств .....	62
6.7 Тонкая структура рентгеновского поглощения вблизи края .....	64
6.8 Определение фотокаталитической активности .....	65
7 ГЛАВА 3 РЕНТГЕНСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ И ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ Fe/Co- НАНОЧАСТИЦ .....	72
7.1 Синтез стержнеобразных магнитных наночастиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	72
7.2 Определение структуры, формы и размера синтезированных стержнеобразных магнитных наночастиц .....	74
7.3 Определение локальной и атомной структуры Fe/Co наночастиц методом линейной комбинации спектров рентгеновского поглощения .....	77
8 ГЛАВА 4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЕМКОСТИ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	84
8.1 Микрофлюидный синтез магнитных наночастиц оксида железа .....	84
8.2 Разработка и изготовление устройств технологией цифровой светодиодной проекции 3Д печати .....	87
8.3 Определение фазового состава, формы и размера магнитных наночастиц	88
8.4 Определение площади поверхности магнитных наночастиц .....	92
8.5 Измерение магнитных свойств магнитных наночастиц .....	93
8.6 Электрохимические свойства анода на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	94
8.7 <i>In situ</i> исследования методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии	99
9 ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	108
10 Основные публикации автора по теме диссертации .....	111
11 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	112

## 1 ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ

- ATR – (*англ.* Attenuated Total Reflection) метод ИК-спектроскопии с ослабленным полным внутренним отражением.
- СМС – карбоксиметилцеллюлоза.
- COD – (*англ.* Crystallography Open Database) открытая кристаллографическая база данных.
- DLP – (*англ.* Digital Light Processing) технология послойной 3D-печати на основе цифровой световой проекции.
- DSC – (*англ.* Differential Scanning Calorimetry) дифференциальная сканирующая калориметрия.
- EDS – (*англ.* Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.
- EXAFS – (*англ.* Extended X-ray Absorption Fine Structure) дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения.
- FTIR – (*англ.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием.
- IR / ИК – инфракрасная спектроскопия.
- JCPDS – (*англ.* Joint Committee on Powder Diffraction Standards) международная картотека порошковых дифрактограмм.
- LCF – (*англ.* Linear Combination Fitting) аппроксимация спектров линейной комбинацией эталонных спектров.
- MOF – (*англ.* Metal–Organic Framework) металл-органический каркас.
- MRT / MRI – (*англ.* Magnetic Resonance Imaging) магнитно-резонансная томография.
- PVDF – (*англ.* Polyvinylidene Fluoride) поливинилиденфторид.
- PTFE – (*англ.* Polytetrafluoroethylene) политетрафторэтилен.
- PES – (*англ.* Polyethersulfone) полиэфирсульфон.
- STA – (*англ.* Simultaneous Thermal Analysis) совмещённый термоанализ (ТГА/ДСК).

- TGA – (*англ.* Thermogravimetric Analysis) термогравиметрический анализ.
- TEM – (*англ.* Transmission Electron Microscopy) просвечивающая электронная микроскопия.
- VSM – (*англ.* Vibrating Sample Magnetometry) магнитометрия колеблющегося образца.
- XANES – (*англ.* X-ray Absorption Near Edge Structure) ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения.
- XAS – (*англ.* X-ray Absorption Spectroscopy) рентгеновская спектроскопия поглощения.
- XRD – (*англ.* X-ray Diffraction) рентгеновская дифракция.
- МРТ – магнитно-резонансная томография.
- ПАВ – поверхностно активное вещество.
- SPIONs – суперпарамагнитные частицы оксида железа (*англ.* Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles).
- МНЧ – магнитные наночастицы.
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.
- БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера.
- DMF – диметилфумарат (*англ.* dimethyl fumarate).
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия.
- СМС — карбоксиметилцеллюлоза (*англ.* Carboxymethyl Cellulose).

## 2 СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

### Основные материалы и фазы

- Маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) – суперпарамагнитная форма оксида железа (III) кубической структуры типа шпинели (Fd-3m), отличающаяся дефектностью по ионам железа (III) и низкой коэрцитивной силой, получаемая окислением магнетита.
- Гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) – одна из стабильных форм оксида железа с валентностью III и состоящей из ромбоэдрической структуры (R-3c).
- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  – ферримагнитный оксид шпинельной структуры состоящий из атомов металлов кобальта и железа (Fd-3m).
- MIL-88A(Fe) – металл-органический каркас на основе кластеров, состоящих из атомов железа с валентностью III и фумаровой кислоты, полиморфный материал с гибкой пористой структурой.

### Методы синтеза и исследования

- Электрохимический синтез – метод получения различных материалов, в том числе и наночастиц, путём контролируемого восстановления ионов металлов на электроде, для усовершенствования метода может применяться внешнее магнитное поле для направленного роста частиц и снижения коэрцитивной силы.
- Микрофлюидный синтез – непрерывный процесс в микрочипах, обеспечивающий точный контроль гидродинамики и кинетики нуклеации для воспроизводимого получения наночастиц.
- XANES/EXAFS – синхротронные методы рентгеновской спектроскопии поглощения для анализа локальной координации и степени окисления ионов в реальном времени (*in situ/operando*).
- *In situ* – это научный термин латинского происхождения (*in situ* переводится как «на месте» или «в естественной среде»), обозначающий проведение опытов, наблюдений или измерений непосредственно в ходе реакции.

- *Operando* – в спектроскопии это аналитический метод, в котором спектроскопическая характеристика материалов, подвергающихся реакции, сочетается одновременно с измерением каталитической активности и селективности [1]. Основная цель *operando* спектроскопии – установить взаимосвязь между структурой и реакционной способностью (селективностью) катализаторов и, таким образом, получить информацию о реакционных механизмах проведения измерения одновременно с происходящим явлением.
- Фентон-подобный процесс – каталитическое разложение  $H_2O_2$  на гидроксильные радикалы ( $\cdot OH$ ) на поверхности оксидов железа для окисления органических загрязнителей.

Физические и функциональные характеристики:

- Суперпарамагнетизм – магнитное состояние наночастиц с нулевой коэрцитивностью и высокой насыщенной намагниченностью, обусловленное термальными флуктуациями моментов без остаточной намагниченности.
- Магнитная анизотропия – направленная зависимость магнитных свойств от ориентации кристаллической решётки, определяемая формой частиц и поверхностными эффектами в магнитных материалах и композитах на их основе.
- Коэрцитивная сила ( $H_c$ ) – это характеристика магнитных материалов, представляющая собой напряжённость внешнего магнитного поля, необходимого для полного размагничивания ферро- или ферримагнитного вещества после намагничивания до насыщения.
- LCF (*англ.* Linear Combination Fitting) – математический метод декомпозиции спектров XAS на эталонные фазы для количественной фазовой идентификации.

- *In line* – встроенный или последовательный метод/устройство, выполняющий анализ или обработку прямо в потоке вещества/процесса без его прерывания.
- RMSE – корень из среднеквадратичной ошибки (*англ.* Root Mean Square Error), метрика для оценки точности моделей регрессии: квадратный корень из среднего квадрата разностей между предсказанными и истинными значениями.
- IUPAC – Международный союз чистой и прикладной химии (*англ.* International Union of Pure and Applied Chemistry), глобальная организация, устанавливающая стандарты номенклатуры, терминологии и измерений в химии.
- SEI – твердотельный электролитный интерфазный слой (*англ.* Solid Electrolyte Interphase), пассивирующая наноплёнка на аноде литий-ионного аккумулятора, образующаяся при первой зарядке для защиты электрода и пропуска Li<sup>+</sup>-ионов.
- DLP – технология печати из фотополимерной смолы, основана на цифровой светодиодной проекции (*англ.* Digital Light Processing), используется проектор для отверждения фотополимерной смолы светом.

### 3 ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Ферро- и ферримагнитные соединения оксидов железа и шпинели на их основе являются перспективными материалами для магнитного резонансного контрастирования и анодных материалов для литий-ионных источников тока и гетерогенного катализа, однако свойства наночастиц критически зависят от тонкого контроля структуры, наличия дефектов и формы на наноуровне [2-5]. Увеличение эффективности синтеза суперпарамагнитных наночастиц с узким распределением по размерам остается актуальной темой. Управление магнитной анизотропией и устойчивыми каталитическими центрами можно добиться методами электрохимического синтеза и микрофлюидного синтеза в чипах, изготовленных методом печати 3D-технологии. Эти методы синтеза помогут решить задачи и устранить ограничения развития высокопроизводительных каталитических систем Фентона, биомедицинских наноплатформ и электродных материалов нового поколения [6-9].

**Объектом исследования** являются корреляции свойств магнитных наноматериалов на основе оксидов железа и кобальта (маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , шпинель  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , композиты  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88A}$ ) в зависимости от способа их получения (электрохимический и микрофлюидный метод синтеза) и выявление их применения в гетерогенном каталитическом разложении перекиси водорода, магниторезонансной визуализации и литий-ионных аккумуляторах. **Предметом исследования** является установление взаимосвязи между условиями синтеза (электрохимические параметры, состав исходных растворов, наличие внешнего магнитного поля, этапы щелочной обработки и термообработки, конфигурация 3D-печатных чипов для синтеза) и структурно-морфологическими, магнитными, каталитическими и электрохимическими свойствами указанных наноматериалов с применением синхротронных методов исследования.

**Целью** работы является установление фундаментальных закономерностей взаимосвязи локальной атомной структуры, морфологии и

электронно-магнитных свойств наноразмерных магнитных оксидных систем и нанокомпозитов на их основе, формируемых различными физико-химическими методами получения, а также выявление механизмов, определяющих их функциональные свойства.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Установить влияние параметров синтеза (электрохимического, соосаждения, пиролиза и микрофлюидного метода), включая режим поляризации, состав электролита, воздействие внешнего магнитного поля и геометрию реакционного пространства, на фазовый состав, размер, морфологию и магнитные свойства наночастиц оксидов железа и нанокompозитов на их основе.
2. Исследовать структурные и морфологические характеристики магнитных наночастиц и нанокompозитных систем, включая распределение размеров, кристаллическую структуру и особенности формирования иерархических структур пониженной размерности.
3. Установить взаимосвязь между локальной атомной структурой, распределением катионов по координационным позициям и магнитными свойствами наноматериалов на основе оксидов железа.
4. Отследить эволюцию валентных состояний, степени окисления и локального атомного окружения атомов Fe в процессе формирования наночастиц и фазовых превращений с использованием синхротронного метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES/EXAFS).
5. Исследовать механизмы переноса заряда и структурные преобразования в наноструктурированных анодных материалах на основе оксидов железа при электрохимическом циклировании методом *in situ* и *operando* XAS и установить корреляции между изменениями локальной структуры и электрохимическим поведением материала.

6. Провести комплексную диагностику синтезированных наночастиц и нанокомпозитов методами рентгеновской дифракции, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, электронной микроскопии и магнитометрии с целью установления корреляций структуры и физико-химических свойств.
7. Исследовать влияние структурных и морфологических особенностей нанокомпозитов на основе оксидов железа на процессы генерации активных форм кислорода в реакциях гетерогенного Фентон-подобного катализа как модельной системы для анализа функциональных свойств магнитных нанокомпозитов.

**Научная новизна** работы состоит в развитии физико-математических представлений о связи условий синтеза магнитных наноматериалов на основе оксидов железа с их структурно-фазовым состоянием, магнитными и кинетическими характеристиками в каталитических и электрохимических процессах. Реализован электрохимический метод получения суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа во внешнем магнитном поле, что позволяет управлять распределением размеров, коэрцитивной силой и магнитной анизотропией частиц и интерпретировать наблюдаемые эффекты в рамках спин-динамических моделей и энергетики доменной структуры. Разработан одностадийный электрохимический подход к получению композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88A}$ , для которого показана связь между локальными координационными параметрами Fe (по данным XANES/EXAFS) и трёхмерной пористой архитектурой каркаса, описываемой кристаллографическими и квазиконтинуальными моделями переноса реагентов.

Показано, что контролируемая последовательность стадий щелочной обработки и термообработки гидроксокомплексов железа и кобальта приводит к фазовым превращениям  $\text{FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoFe}_2\text{O}_4$ , которые количественно описываются моделями нуклеации и роста и диаграммами термодинамической устойчивости шпинельных фаз, что позволяет связать

параметры синтеза с размером кристаллитов, текстурой и эффективными магнитными моментами. На основе совокупности данных рентгеновской дифракции, спектроскопии рентгеновского поглощения и магнитометрии установлены корреляции между локальной координацией и степенью окисления ионов Fe и Co, топологией пористой структуры и скоростными константами Фентон-подобного разложения органических красителей. В работе предложена физико-химическая модель поверхности, в которой скорость генерации активных радикалов выражается через плотность координационно ненасыщенных центров и параметры электронного переноса. Новизну представляет разработанный микрофлюидный метод синтеза магнитных наночастиц с применением 3D-печатных чипов. Проведена *in situ/operando* диагностика XANES/EXAFS локального окружения ионов железа при циклировании литий-ионных половинных элементов, что позволяет описывать эволюцию фазового состава и в рамках формализованных кинетических схем с учётом структурных переходов активной фазы.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Включение внешнего магнитного поля в методологически оптимизированный процесс электрохимического синтеза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (на фоне подбора состава водно-спиртового электролита и конфигурации электродов, с возможным применением ультразвуковой обработки) приводит к формированию суперпарамагнитных наночастиц со средним размером  $\sim 13$  нм, уменьшает коэрцитивную силу с 80 до 6 Э и повышает выход твёрдой фазы с 74% до 87%.
2. Формирование нанокompозита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88A$  в рамках одностадийного электрохимического синтеза приводит к возникновению функционально связанной иерархической структуры, в которой магнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  выступают центрами переноса заряда и генерации активных форм кислорода, а их взаимодействие с каркасной структурой MIL-88A обеспечивает появление

каталитической активности в реакции разложения метиленового синего, а также возможность магнитного управления и сепарации материала.

3. При термической обработке стержнеобразных наночастиц на основе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  происходит преимущественное распределение Co в тетраэдрических позициях  $\text{T}_d^{2+}$ , тогда как Fe локализуется в октаэдрических позициях  $\text{O}_h^{3+}$ , что определяет формирование шпинельной структуры и обуславливает наблюдаемые магнитные характеристики наноматериала.
4. Анодный материал на основе наноструктурированного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученный с использованием микрофлюидного подхода и пористых мембран, характеризуется устойчивой электрохимической ёмкостью, благодаря конверсионным превращениям с образованием и растворением металлических кластеров  $\text{Fe}^0$  и шпинельных фаз типа  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LiFeO}_2$ , сохранению обратимости структурных изменений и стабилизации локального окружения ионов железа при циклировании, установленным с помощью *Operando* рентгеновской спектроскопией поглощения.

**Практическая значимость** полученных результатов состоит в создании нового микрофлюидного подхода к созданию магнитных наночастиц на основе 3D-печатных микрореакторов, обеспечивающего точный контроль времени пребывания активного вещества в реакционной зоне, создания градиентов концентраций реактивов и эффективного тепломассопереноса вещества, а значит — высокую воспроизводимость размеров и фазового состава частиц при потенциально масштабируемом процессе. Разработанные конструкции микрофлюидных ячеек позволяют быстро менять геометрию каналов и конфигурацию активных зон смешения, что фактически превращает 3D-печать в инструмент эффективного прототипирования «лаборатории на чипе» для точного подбора условий получения магнитных наноматериалов с заданными свойствами.

Важной практической составляющей является использование синхротронных методов (*in situ* и *operando* XANES/EXAFS), которые дают возможность определять локальную структуру и координационное окружение ионов металлов в процессе синтеза и работы магнитных наночастиц. Это позволяет устанавливать количественные корреляции между структурными параметрами (степень окисления, тип координации, распределение фаз) и функциональными характеристиками материалов — каталитической активностью в Фентон-подобных процессах, магнитными параметрами и электрохимическим поведением, что существенно ускоряет рациональный дизайн новых магнитных наноматериалов для задач очистки воды, биомедицины и литий-ионной энергетики.

**Надежность и достоверность** полученных результатов и сделанных в работе заключений подтверждена публикациями в высокорейтинговых изданиях, входящих в первый и четвертый квартиль и индексируемых реферативными базами данных Scopus и Web of Science.

*Исследования методами поглощения рентгеновского излучения, приведенные в данной работе, выполнены на станции структурного материаловедения «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, Российская Федерация).*

**Апробация** основных результатов диссертации происходила на всероссийских и международных конференциях и школах:

1. Международная конференция «The international school for young researchers SYNCHROTRON RADIATION AND SMART NANOMATERIALS» (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 2023).
2. I Международная научная конференция «Smart Microfluidics». (г. Сочи, Российская Федерация, 2024).
3. 17-й Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва, Российская Федерация, 2023).

4. XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, Российская Федерация, 2021).
5. 59-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2021 (г. Новосибирск, Российская Федерация, 2021).

**Публикации.** Автором опубликовано 9 работ по тематике исследования, включая 4 научные статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также 5 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций и школ.

## 4 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ

### 4.1 Наноразмерные магнитные композиты и способы их получения

Магнитные нанокompозиты на основе оксидов железа относятся к числу наиболее востребованных функциональных материалов благодаря совокупности их магнитных [10, 11], поверхностных [12, 13] и структурных характеристик [14, 15], которые можно целенаправленно варьировать путем измерения размера и морфологии частиц [14, 16-18]. Наночастицы магнетита и маггемита широко применяют в биомедицине как контрастные агенты для МРТ [19-21], носители лекарственных препаратов [22, 23], агенты магнитной гипертермии [24, 25], платформы для адресной доставки генетического материала [26, 27] и биоразделения [28, 29], а также как активные компоненты сорбентов и катализаторов в процессах очистки воды и органического катализа [5, 30, 31]. Вне биомедицинской области магнитные оксидные наночастицы используют в сенсорах [32], феррожидкостях [33], запоминающих устройствах [34] и электрохимических устройствах [35], где важны высокая намагниченность насыщения, суперпарамагнитическое поведение и химическая устойчивость [36]. Совокупность этих применений делает магнитные нанокompозиты ключевым классом материалов для современных технологий диагностики, терапии, катализа и экологических решений.

Для успешной реализации перечисленных направлений требуется синтез частиц со строго заданными параметрами — распределением по размерам, фазовым и кристаллографическим составом, а также магнитными характеристиками ( $M_s$ ,  $H_c$ , суперпарамагнитическое или ферромагнитное состояние) [37, 38]. Известно, что переход от массивного материала к наночастицам приводит к возникновению суперпарамагнетизма [39-42] и размерно-зависимому [42-44] изменению коэрцитивной силы и намагниченности, а также к усилению поверхностных эффектов, что

принципиально влияет на релаксационные характеристики в МРТ [45], эффективность нагрева в магнитной гипертермии [14] и каталитическую активность в реакциях разложения загрязнителей [46]. Кроме того, геометрия и структура композита (ядро-оболочка [47, 48], многослойные [49, 50] и гибридные МОК- [51, 52], полимер- [53] и углерод-содержащие системы [54]) определяют биосовместимость, стабильность в растворах и возможность многофункционализации поверхности. Поэтому выбор метода синтеза и условий проведения реакции является принципиальным инструментом управления структурой и свойствами магнитных нанокompозитов [55].

Одним из наиболее распространённых методов получения магнитных наночастиц на основе оксидов железа является соосаждение [56, 57], основанное на осаждении солей двух- [58] и трёхвалентного [59] железа сильным основанием в водной среде при контролируемых рН [60], температуре [61] и атмосферных условиях [62]. Данный метод позволяет получать частицы с размером, как правило, в диапазоне 5–20 нм, обеспечивая высокий выход продукта и относительную технологическую простоту, однако степень контроля над размером и формой наночастиц ограничена, а свойства сильно зависят от скорости смешивания, концентраций прекурсоров и скорости добавления щёлочи. Для улучшения стабильности и биосовместимости наночастиц соосаждение часто совмещают с одновременной или последующей модификацией поверхности органическими лигандами, полимерами и биомолекулами.

Золь-гель-метод, основанный на гидролизе и поликонденсации молекулярных прекурсоров с формированием золя и последующей гелеобразующей стадией, позволяет синтезировать железоксидные наночастицы с высокой однородностью состава и высокой степенью кристалличности [63-65]. К преимуществам золь-гель-метода относят возможность тонкого регулирования стехиометрии и введения дополнительных катионов (Co, Mn, Ni и др. [66-68]) на стадии золя, что делает его удобным для получения шпинелей и сложных композитов, в том числе в

виде пористых матриц и тонких плёнок. Вместе с тем золь-гель-синтез часто сопровождается агрегацией частиц при сушке и термообработке [69, 70], что требует использования стабилизаторов и оптимизации температурного режима для сохранения наноразмерного состояния и желаемых магнитных характеристик.

Гидротермальные [71, 72] и солвотермальные [73, 74] методы синтеза основаны на кристаллизации оксидов железа в автоклаве при повышенном давлении и температуре [75], что обеспечивает формирование многокристаллических наночастиц с узким распределением по размерам и разнообразной формой (сферической, кубической, наностержни и др.) [76]. Контролируя природу растворителя [77], концентрацию реактивов [78], минеральные прекурсоры и время синтеза [79], можно контролируемо изменять размер частиц, степень окисления и структуру шпинели, что важно для получения материалов с заданной намагниченностью и анизотропией [80-82]. Эти условия способствуют формированию кристаллитов с низким процентом дефектности, что положительно сказывается на магнитных потерях и стабильности к химической деградации, однако масштабирование гидротермальных процессов может быть затруднено из-за неравномерности температуры и переноса массы в реакторах при увеличении объема.

Методы микроэмульсионного синтеза и обратных мицелл используют водно-поверхностно-активные вещества (ПАВ) [83-85], в которых вода и прекурсоры железа распределены в виде нанодисперсных доменов, играющих роль наноразмерных реакционных «микрокапсул» [86]. Размер таких доменов, а значит и размер образующихся частиц, можно регулировать за счёт состава и концентрации ПАВ [87], соотношения вода/масло и температуры [88], что делает метод привлекательным для получения монодисперсных магнитных наночастиц малых размеров. Однако масштабирование микроэмульсионных систем и удаление ПАВ после синтеза зачастую сопряжены с технологическими сложностями и повышенными затратами, что ограничивает их использование в промышленном производстве.

В последнее десятилетие активно развиваются микрофлюидные технологии [89-91], открывающие новые возможности контроля синтеза магнитных наночастиц и композитов. Микрофлюидные устройства за счёт ламинарного течения [92], высоких градиентов концентраций и температуры [93], а также точного контроля времени пребывания реагентов в реакционной зоне позволяют управлять нуклеацией и ростом кристаллитов в режиме непрерывного потока, обеспечивая узкое распределение по размерам, высокую воспроизводимость и возможность масштабирования [94-97]. Для магнитных наночастиц разработаны микрофлюидные реакторы соосаждения и других методов, в которых изменением скорости подачи реактивов, конфигурации каналов и режимов смешения добиваются точного контроля размеров, формы, наличия дефектов и структуры «ядро-оболочка», что важно для получения наноматериалов с прогнозируемыми магнитными и функциональными свойствами [98-101]. Именно микрофлюидный метод синтеза обеспечивает тонкий контроль над кинетикой образования и ростом частиц, позволяя перейти от эмпирического подбора условий к рациональному получению магнитных нанокомпозитов для заданных свойств.

#### **4.2 Обоснование выбора материалов и методов диагностики**

Микрофлюидные методы синтеза занимают особое место среди современных подходов к созданию наночастиц на основе оксидов железа (SPIONs) благодаря возможности тонкого контроля параметров реакции и получения наночастиц с высокой воспроизводимостью заданных характеристик. В обзоре ученого James M. и соавторов [102] систематизированы преимущества микрофлюидных устройств для соосаждения SPIONs: ламинарный режим течения в микроканалах обеспечивает диффузионно-контролируемую нуклеацию и рост частиц, а малые объёмы реакционных зон приводят к повышению однородности полученных наночастиц и снижают междоменную вариабельность по сравнению со стандартным подходом соосаждения. Авторы описали, что с помощью реакторов, в которых реализован капле-генератор удаётся получать

суперпарамагнитные SPIONs с узким распределением по размерам, например ультрадисперсные частицы  $4 \pm 1.1$  нм со шпинельной структурой, подтверждённой методами просвечивающей микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и магнитометрией.

В недавней работе Prasad A. [103] и соавторов на платформе RSC Lab on a Chip продемонстрирован 3D-печатный микрофлюидный чип с T-образными каналами и спиральным смесителем, обеспечивающий синтез SPIONs со средним размером кластеров 90 нм при комнатной температуре методом соосаждения; уникальная геометрия каналов позволяла сокращать время реакции и контролировать смешение, гарантируя однородность продукта. Bemetz J. [104] разработали микрофлюидное устройство, сопряжённое с *in-line* ЯМР-детектором, для синтеза и одновременной онлайн-характеризации магнитных свойств SPIONs с размером ядра 12,3–24,6 нм, что демонстрирует потенциал интеграции синтеза и диагностики в едином потоке. Исследование James M. показало [102], что капельные микрофлюидные реакторы позволяют получать SPIONs со средним размером ядра  $10,5 \pm 0,1$  нм, что существенно уже распределения по сравнению со стандартным соосаждением.

В работе Yu Y. [101] использован 3D-печатный микрореактор для синтеза SPIONs с размером ядра от 30 до 150 нм; варьирование соотношения потоков раствора железа и основания позволяло контролировать размер частиц, причём оптимальная монодисперсность достигалась при соотношении 1:1. Применение реакторов с газовыми сегментами описаны в работе James M. [102] показано, что выбор сегментного газа ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ) влияет не только на распределение по размеру (23–70 нм), но и на морфологию частиц: водород и азот формируют кубические частицы, кислород — сферические или стержневидные, а  $CO$  — гексагональные. Данные примеры получения подтверждают, что микрофлюидный подход даёт возможность целенаправленно контролировать размер, форму и структуру SPIONs, что критически важно для биомедицинских и каталитических приложений.

Магнитные свойства наночастиц оксидов железа такие как: намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, суперпарамагнитное поведение, напрямую зависят от их фазового состава, степени окисления железа, распределения катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям шпинельной структуры, а также наличия вакансий и поверхностного окисленного слоя [105]. В наночастицах магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) соотношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и координационное окружение катионов определяют магнитный момент и релаксационные характеристики. Это напрямую влияет на эффективность при применении в МРТ, магнитной гипертермии и каталитических процессах [106]. Поверхностное окисление магнетита с формированием оболочки, состоящей из маггемита или нестехиометрических фаз является типичным для наночастиц с размером порядка 10–15 нм и приводит к отклонению магнитных параметров от параметров объёмных материалов.

Методы XANES и EXAFS являются мощными инструментами для определения локальной атомной структуры, степени окисления и координационного окружения катионов в магнитных наночастицах, позволяя различать фазы магнетита, маггемита и других оксидов железа даже при их сосуществовании в одной частице. В работе Kuzmin A. и Chaboy J. [107] подробно рассмотрены возможности и ограничения XAS для наноматериалов: показано, что Fe K-край XANES чувствителен к локальной геометрии (расстояния Fe–O, углы связей) и химическому сдвигу (~3–4 эВ между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ), что позволяет количественно определять соотношение фаз в наночастицах методом линейной комбинации эталонных спектров. Авторы продемонстрировали, что для номинально магнетитовых наночастиц размером 4–30 нм спектры Fe K-края XANES не воспроизводят профиль объёмного магнетита и не могут быть представлены как линейная комбинация чистых фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что указывает на формирование нестехиометрической шпинельной фазы с параметрами решётки, промежуточными между магнетитом и маггемитом.

В работе Sun X. [105] исследованы наночастицы оксида железа размером 14 нм методами XANES и EXAFS с применением линейной комбинации спектров FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: для исходных частиц получено соотношение ~2,5% FeO, ~45% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ~52%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а после отжига доля Fe<sup>3+</sup> возросла до 95%, что хорошо согласуется с данными о химическом сдвиге предкраевого пика и изменении координационных чисел по EXAFS. Авторы подчёркивают, что комбинация XANES и EXAFS позволяет установить взаимосвязь между структурным составом и магнитными свойствами SPIONs, что особенно важно для понимания механизма окисления и влияния термообработки на фазовый состав.

В работе Gilbert B. [106] методами EXAFS и XANES, а также мягкой рентгеновской спектроскопии (O K-край, Fe L<sub>2,3</sub>-край) для атомов Fe показано, что наночастицы магнетита диаметром менее 10 нм при хранении на воздухе окисляются до состояния, структурно и электронно неотличимого от маггемита; при этом частично окисленные частицы не описываются моделью «ядро–оболочка» из стехиометрических фаз, а представляют собой нестехиометрический оксид с распределением вакансий и Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, отличным от объёмных аналогов. Авторы отмечают, что XAS позволяет зондировать всю наночастицу, что делает его оптимальным для количественного анализа фазового состава.

В работе Nilsen M.H. [108] методами XANES и EXAFS исследованы нанодисперсные ферриты (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) размером 39–105 нм, синтезированные в сверхкритической воде: показано, что инверсная шпинельная структура магнетита и кобальтового феррита сохраняется в наноразмерном состоянии, а ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> остаётся нормальной шпинелью; для интерпретации EXAFS рассчитаны эффективные координационные числа для тетраэдрических и октаэдрических позиций, что позволило установить распределение катионов.

В работе Caddeo F. [109] методами EXAFS и XANES изучен медно-железный феррит (t-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): показано, что все ионы Cu<sup>2+</sup> занимают

октаэдрические позиции (полная инверсная шпинель), однако EXAFS не позволяет различить тетраэдрические и октаэдрические позиции железа без привлечения дополнительных данных.

#### 4.3 Обоснование применения методики тонкой структуры рентгеновского поглощения в ближней области

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) является мощным синхротронным методом элементной диагностики, позволяющим определять локальное координационное окружение ионов, их степень окисления, распределение катионов по кристаллографическим позициям и фазовый состав материалов. Для магнитных нанокмозитов на основе оксидов железа ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и кобальта ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), изучаемых в данной диссертационной работе, метод XAS является незаменимым, так как традиционные методы (рентгеновская дифракция, электронная микроскопия) не позволяют точно определить сосуществование близких по структуре фаз, отличающихся в основном степенью окисления металла и распределением вакансий в кристаллической решётке [110].

Ключевые преимущества применения метода XAS заключаются в нескольких пунктах:

- Элементоспецифичность: селективное определение выбранного элемента (Fe или Co) независимо от фазового состава [111]
- Локальность: информация о локальном окружении (до 5–10 Å) без требования дальнего порядка [112]
- Валентность и координация: точное определение степени окисления и типа координации металла [113]
- *in situ/operando*: возможность определять структурные изменения в процессе синтеза, реакции или циклирования анодного материала батареи [114]

Чувствительность XAS к локальному окружению позволяет установить точное соотношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , различить октаэдрическую ( $\text{O}_h$ ) и

тетраэдрическую ( $T_d$ ) координацию ионов металлов и отследить фазовые переходы на каждой стадии синтеза [115]. Это критически важно для понимания механизмов образования суперпарамагнитных наночастиц, эволюции фазового состава при обработке и отжиге, а также структурных изменений при литировании электродного материала.

XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) [116, 117] охватывает энергетический диапазон примерно  $\pm 50$  эВ от края поглощения и включает область предкраевого пика (pre-edge), главного пика (white line) и несколько структурных особенностей в области до  $\sim 50$  эВ выше края. Физически XANES формируется за счёт многократного рассеяния фотоэлектрона на соседних атомах, что делает этот метод чувствительным к степени окисления поглощающего атома, координационному числу и типу (гранецентрированная кубическая, октаэдрическая, тетраэдрическая) симметрии координационного полиэдра, плотности состояний выше уровня Ферми. Для К-края железа ( $E_0 = 7112$  эВ) [118] положение края поглощения спектра зависит от степени окисления, эти значения приведены в таблице 4.1.

**Таблица 4.1** – Положение главного максимума спектра для К-края Fe [119]

Фаза/состояние	Энергия края (эВ)	Характеристика
$Fe^0$ (металл)	$\sim 7112$	Низшее значение энергии
$Fe^{2+}$ (Oct)	$\sim 7110-7111$	Промежуточное
$Fe^{3+}$ (Oct)	$\sim 7116-7118$	Высокое значение
$Fe^{3+}$ ( $T_d$ )	$\sim 7120-7122$	Максимальное

Химический сдвиг между  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  составляет примерно 3–4 эВ, что позволяет чётко различать степени окисления даже в сложных многофазных системах с разрешением лучше 1 эВ.

Предкраевые пики в диапазоне 7105–7110 эВ соответствуют дипольно-запрещённым  $1s \rightarrow 3d$  переходам и возникают только при нарушении центра инверсии в координационном полиэдре. Следовательно:

- Fe в октаэдрической координации (центр инверсии есть): предкраевой пик отсутствует или имеет очень малую интенсивность.
- Fe в тетраэдрической координации (центра инверсии нет): предкраевой пик ярко выражен и отчётливо виден.

Это позволяет количественно определять долю Fe в T<sub>d</sub>-позициях в шпинельных структурах путём анализа интегральной интенсивности предкраевого пика. Для маггемита (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), содержащего смесь Fe<sup>3+</sup> в O<sub>h</sub> и T<sub>d</sub> позициях, интенсивность предкраевого пика прямо коррелирует с долей Fe в тетраэдрических позициях.

EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [116] охватывает энергетический диапазон выше края поглощения (обычно 50–1000 эВ за краем) и формируется за счёт одиночного рассеяния фотоэлектрона на соседних атомах. Осциллирующая функция χ(k) в EXAFS — это безразмерная «тонкая» часть сигнала поглощения, которую выделяют путем вычитания гладкого фона и нормировки, и именно она содержит структурную информацию о ближайшем окружении поглощающего атома. Физически эти осцилляции возникают из-за интерференции исходящей волны фотоэлектрона с волнами, рассеянными на соседних атомах, поэтому χ(k) колеблется при росте k (волнового числа фотоэлектрона). Формула функции выглядит как:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (4.1)$$

где μ(E) — коэффициент поглощения, μ<sub>0</sub>(E) — гладкий фон, обычно определяют как «нормальное» (неосциллирующее) поглощение, которое было бы у изолированного атома без интерференции с рассеянными волнами фотоэлектрона (smooth background), описываемый полиномом или сплайном, Δμ<sub>0</sub>(E) — величина интенсивности поглощения за краем выбранного элемента.

Осцилляции χ(k) в k-пространстве содержат информацию о:

- Расстояниях на соседних атомах (R): каждой координационной сфере соответствует пик на определённом значении R (Å).

- Координационном числе (N): амплитуда пика пропорциональна количеству соседних атомов измеряемого элемента.
- Среднеквадратичном отклонении ( $\sigma^2$ ): ширина пика отражает динамический и статический беспорядок.
- Амплитуде рассеяния: зависит от типа рассеивающего атома и его локального окружения.

При преобразовании Фурье функция  $\chi(k)$  переводится в пространство радиальных расстояний (R-пространство):

$$\chi(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) k^n \exp(-2ikR) dk \quad (4.2)$$

где n — степень взвешивания (часто принимают n=2 для улучшения проявления высокочастотных осцилляций). Каждый пик в R-пространстве соответствует определённой координационной сфере (nearest neighbors). Для оксидов железа обычно наблюдают:

- Первый пик (~1.5–2.1 Å): Fe–O расстояния в первой координационной сфере.
- Второй пик (~2.8–3.3 Å): Fe–Fe или Fe–Co расстояния.
- Третий и далее: атомы на больших расстояниях.
- Количественный анализ EXAFS для определения локальной структуры.

Из полученного спектра в R-пространстве экстрагируют ключевые параметры локальной структуры, описанные в таблице 4.2.

**Таблица 4.2** – Типичные значения параметров EXAFS для оксидов железа [120, 121]

Координация	R(Fe-O), Å	N	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>	Характеристика
<b>O<sub>h</sub></b> (октаэдрическая)	2.05-2.1	6	0.005– 0.01	Оксиды железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
<b>T<sub>d</sub></b> (тетраэдрическая)	1.85-1.9	4	0.004- 0.008	Шпинели (γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )

<b>FeOОН</b>	1.95-2	6	0.006-	Переходная фаза
<b>(оксогидроксид)</b>			0.012	

Различие расстояний Fe–O между  $T_d$  (~1.88 Å) и  $O_h$  (~2.05 Å) координациями достаточно велико (~0.17 Å), поэтому в преобразованном спектре можно получить отдельные пики для каждого типа координации. Это позволяет прямо оценить долю каждого типа координации.

Для шпинельных ферритов типа  $CoFe_2O_4$  анализ второй координационной сферы (Fe–Fe и Fe–Co расстояния) позволяет установить инверсность шпинели (распределение катионов по А- и В-позициям). В инверсной шпинели часть или все дивалентные катионы (например,  $Co^{2+}$ ) занимают октаэдрические В-позиции вместе с трёхвалентными катионами ( $Fe^{3+}$ ), что приводит к характерному изменению координационных расстояний.

При исследовании материалов, в состав которых входят несколько металлов, экспериментальный спектр (как XANES, так и EXAFS) можно представить как линейную суперпозицию эталонных спектров чистых фаз:

$$\mu_{exp}(E) = \sum_{i=1}^n a_i \mu_i(E) \quad (4.3)$$

где  $\mu_{exp}(E)$  – экспериментальный спектр исследуемого образца,  $\mu_i(E)$  – спектр  $i$ -й эталонного соединения,  $a_i$  – коэффициент содержания эталонной фазы  $i$ ,  $n$  – количество эталонных соединений в линейной комбинации. Физический смысл коэффициентов: если материал содержит две фазы А и В в массовом соотношении 70:30, то  $a_A = 0.70$  и  $a_B = 0.30$ , и фазовый состав определяется непосредственно из значений коэффициентов.

Коэффициенты  $a_i$  определяются путём минимизации функции невязки методом наименьших квадратов. В программе Athena (пакет Demeter) используется алгоритм:

$$Minimize: S = \sum_i [\mu_{exp}(E_j) - \sum_{i=1}^n a_i \mu_i(E_j)]^2 \quad (4.4)$$

Решение этой оптимизационной задачи дает набор коэффициентов ( $a_1, a_2, \dots, a_n$ ), обеспечивающих наилучшее соответствие экспериментального спектра линейной комбинации эталонов.

Для оценки надёжности результатов LCF используются несколько метрик, таких как R-фактор, нормализованное среднеквадратичное отклонение (RMSE), коэффициент детерминации ( $R^2$ ). Далее рассмотрим каждую метрику подробнее.

R-фактор (*Reliability factor*) является основной метрикой качества подгонки в программе Athena и вычисляется по формуле:

$$R = \frac{\sum_j (S_E(j) - S_{model}(j))^2}{\sum_j (S_E(j) - S_{mean}(j))^2} \quad (4.5)$$

где  $S_E(j)$  – экспериментальное значение  $\chi_{exp}(k_j)$  спектра в точке  $j$ ,  $S_{model}$  – модельное значение (линейная комбинация эталонов)  $\chi_{model}(k_j)$  в точке  $j$ ,  $S_{mean}$  – среднее значение  $\chi_{mean}(k_j)$  спектра, суммирование ведется по всем точкам спектра в выбранном энергетическом диапазоне.

Интерпретация R-фактора:

- $R < 0.001$ : идеальная подгонка (редко, требует проверки).
- $R < 0.005$ : отличная подгонка, результаты надёжны.
- $R < 0.01$ : хорошая подгонка, результаты приемлемы.
- $0.01 < R < 0.03$ : удовлетворительная подгонка, требует внимания к выбору эталонов.
- $R > 0.05$ : плохая подгонка, следует пересмотреть набор эталонов или диапазон энергий.

Нормализованное среднеквадратичное отклонение разницы между экспериментальной и теоретической моделью спектра (RMSE) дополнительно оценивает абсолютную ошибку в единицах коэффициента поглощения:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (S_E(j) - S_{model}(j))^2} \quad (4.6)$$

где  $N$  — количество точек в спектре. Меньшее значение RMSE соответствует лучшей подгонке. RMSE полезна при сравнении подгонок разных образцов или разных диапазонов энергий.

Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) показывает долю дисперсии экспериментального спектра  $\chi(k)$  объяснённой формульной моделью:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N (S_E(j) - S_{model}(j))^2}{\sum_{j=1}^N (S_E(j) - S_{mean})^2} \quad (4.7)$$

- $R^2 = 1.0$ : идеальная подгонка, модель объясняет 100% дисперсии.
- $R^2 > 0.95$ : близкая к идеалу подгонка.
- $R^2 > 0.90$ : приемлемая подгонка.
- $R^2 < 0.90$ : может указывать на наличие фаз, отсутствующих в наборе эталонов.

Алгоритм практического применения линейной комбинации:

**Первый пункт:** Подготовка и нормировка спектров эталонных соединений. Для каждой известной фазы (например, для железосодержащих материалов:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ ) записываются спектры XANES и EXAFS с хорошей статистикой (отношение сигнал/шум  $S/N > 100$ ).

Процедура нормировки спектров:

Для XANES части:

- Вычитание предкраевого фона (polynomial fit или linear fit в области до края поглощения).
- Нормировка таким образом, чтобы интенсивность спектра за краем поглощения приближалась к значению 1.
- Обычно используется участок интенсивности спектра в диапазоне энергий от -50 эВ до +150 эВ относительно края поглощения.

Для EXAFS части:

- Вычитание гладкого фона (кубический сплайн с количеством узлов, определяемым по формуле Autobkg:

$$N_{knots} = \frac{2R_{bkg}\Delta k}{\pi} \quad (4.8)$$

где,  $R_{bkg}$  параметр —  $\sim 1 \text{ \AA}$ , нижний предел информации в R-пространстве.  $\Delta k$  — ширина диапазона в k-пространстве ( $\text{\AA}^{-1}$ ). Узлы равномерно распределяются в k-пространстве, сплайн интерполируется обратно в E-пространство.

- Нормировка функции  $k^2\chi(k)$  относительно максимальной амплитуды взвешенной осциллирующей части.
- Рассматривается участок функции k в диапазоне от 2 до 12–14  $\text{\AA}^{-1}$  (выбор зависит от качества данных и наличия статистики).

**Второй пункт:** Подбор энергетического диапазона для линейной подгонки. Правильный выбор диапазона критичен для получения надёжных результатов:

Для XANES части:

- Рекомендуемый энергетический диапазон: от -50 эВ слева от края поглощения до +100–150 эВ за краем.
- Пример для Fe K-края (7112 эВ): 7062–7250 эВ.
- Включение достаточного диапазона до края поглощения важно для правильного учёта полноты вычитания фона и начальных осцилляций белой линии.

Для EXAFS части:

- Рекомендуемый энергетический диапазон в k-пространстве: от 2 до 12  $\text{\AA}^{-1}$  (или выше при хорошей статистике).
- Нижний предел  $k \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$  соответствует энергиям примерно 50 эВ выше края поглощения.
- Верхний предел определяется качеством данных: при  $S/N < 10$  на высоких k не рассматривать.

**Третий пункт:** Проведение линейной комбинации в Athena.

Входные параметры:

- Экспериментальный спектр (нормированный).
- Набор спектров эталонных соединений (обычно 2–5 фаз).
- Выбор энергетического диапазона для подгонки.

- Ограничение на коэффициенты ( $0 \leq a_i \leq 1$ ).

Процесс можно описать так:

1. Программа Athena автоматически варьирует коэффициенты  $a_i$  для каждой комбинации эталонов.
2. Для каждой комбинации рассчитывается R-фактор.
3. Выводится список полученных комбинаций, отсортированный по возрастанию R-фактора.
4. Оптимальная подгонка соответствует минимальному значению R-фактора.

**Пример результата LCF для трёхфазной системы:**

$$\text{Fit \#1: } 0.70 * \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 0.20 * \text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.10 * \text{FeO} \rightarrow R = 0.0043 \quad (4.9)$$

$$\text{Fit \#2: } 0.75 * \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 0.25 * \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow R = 0.0062 \quad (4.10)$$

$$\text{Fit \#3: } 0.80 * \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 0.20 * \text{FeO} \rightarrow R = 0.0089 \quad (4.11)$$

**Четвертый пункт:** Валидация и интерпретация результатов

Критерии надёжности подгонки:

- R-фактор  $< 0.01$  указывает на хорошее качество проведенной подгонки.
- Сумма коэффициентов должна стремиться к 1 (проверяется автоматически).
- Все коэффициенты должны быть положительными и  $< 1$ .

Проверка надёжности (в EXAFS/XAFS анализе — это устойчивость результатов подгонки (параметров структуры) к изменениям в выборе энергетических диапазонов данных, весовых факторов, начальных приближений или алгоритмов обработки):

- Повторить подгонку с другим энергетическим диапазоном (увеличить и уменьшить).
- Если результаты совпадают в пределах допустимой ошибки ( $\sim 5\%$ ), то подгонка надёжна.
- Если результаты существенно отличаются, стоит выбрать другие эталонные соединения.

Физическая осмысленность:

- Если материал синтезирован путём отжига FeOOH, появление фаз Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> логично.
- Появление фаз, невозможных в данных условиях (например, FeO при синтезе в воздушной атмосфере), указывает на проблемы в выборе эталонов.

Методология рентгеновской спектроскопии поглощения, дополненная методом линейной комбинации спектров эталонных соединений, обеспечивает широкое понимание атомной структуры магнитных наноматериалов. Комбинация XANES (чувствительность к валентности и электронной структуре) и EXAFS (чувствительность к координационной геометрии) позволяет идентифицировать содержание различных фаз, но и еще установить механизмы фазовых переходов, распределение катионов по кристаллографическим позициям и отследить структурные изменения во время формирования наночастицы (*in situ/operando*). Критерии качества подгонки (R-фактор, RMSE, R<sup>2</sup>) обеспечивают количественную оценку надёжности результатов подгонки и позволяют отслеживать процесс от наносекундного масштаба синтеза до макроскопического поведения материалов в практических приложениях.

Таким образом в этой диссертационной работе проведено исследование по разработке и оптимизации методов синтеза магнитных наноматериалов на основе оксида железа с использованием электрохимических процессов и микрофлюидных технологий на 3Д-печатных устройствах. Исследования направлены на установление взаимосвязи между параметрами синтеза (электрохимические режимы, состав электролита, наличие внешнего магнитного поля, конфигурация микрофлюидных чипов) и получаемыми структурно-морфологическими, магнитными, каталитическими и электрохимическими характеристиками наночастиц. Применение синхротронных методов спектроскопии (XANES/EXAFS) позволит провести *in situ/operando* диагностику фазовых превращений и локальной структуры координационного окружения ионов металлов на всех этапах синтеза и

функционирования материалов. Полученные результаты обеспечат научное обоснование для рационального создания функциональных магнитных нанокompозитов, пригодных для применения в гетерогенном катализе (процессы Фентон-подобного разложения загрязнителей), биомедицинских приложениях (магнитно-резонансная томография и магнитная гипертермия) и электрохимических устройствах (литий-ионные аккумуляторы нового поколения).

#### **4.4 Описание примененных методов диагностики, условий проведения экспериментов и экспериментальных установок**

Для диагностики материалов, описанных в данной работе, применялся ряд общих спектральных и не спектральных методов характеристики. Ниже следует описание оборудования, заданных параметров и условий проведения экспериментов, общих для образцов. Более конкретные и специфичные для каждого образца детали эксперимента приведены в главах 1–4.

##### **Методы диагностики с использованием рентгеновского излучения**

Рентгенофлуоресцентный элементный анализ (РФА) проводился на спектрометре Bruker M4 Tornado (Bruker, Биллерика, МА, США), оснащённом энергодисперсионным детектором XFlash 430, в энергетическом диапазоне регистрации от 0 до 26 кэВ. Для измерения образцы помещались в специальный держатель с углублением, куда насыпали 2–3 мг порошка и производили его запрессовывание для обеспечения плотного формирования образца в форме.

Анализ осуществлялся в вакууме (20 мБар), что повышало чувствительность метода, особенно к элементам с малым атомным номером. Для каждого образца регистрировали спектры флуоресценции от 15 независимых точек с экспозицией 30 секунд на точку; результаты усреднялись программным обеспечением Bruker для повышения достоверности данных и минимизации возможных влияний локальной неоднородности распределения элементов по образцу.

Рентгеновские дифрактограммы порошковых образцов регистрировались с использованием дифрактометра D2 PHASER компании Bruker (г. Биллерика, МА, США) в классической геометрии Брэгга-Брентано. Источником излучения служила энергия  $K\alpha$  медной рентгеновской трубки с длиной волны 1,5406 Å. Измерения проводились в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $90^\circ$  с шагом сканирования  $0,02^\circ$  при времени экспозиции 0,1 секунды на каждую точку.

Образцы в виде порошка равномерно наносились на низкофоновую подложку, обеспечивая случайную ориентацию кристаллитов для правильного сбора статистических данных дифракционного сигнала. Измерение основывалось на регистрации интенсивности отражённых рентгеновских лучей при последовательном сканировании угла падения, что позволяет выявить характерные пики дифракции, соответствующие межплоскостным расстояниям в кристаллической решётке образца согласно закону Брэгга.

Полученные дифрактограммы служили для идентификации фазового состава, определения параметров элементарной ячейки и оценки размера кристаллитов методом приближенного вычисления ширины дифракционных пиков. Данные обрабатывались с помощью специализированного программного обеспечения OriginPro для построения графиков и анализа параметров структуры исследуемого материала.

Образцы для измерений XANES были тщательно измельчены в агатовой ступке, после чего равномерно смешаны с целлюлозой для оптимизации коэффициента поглощения в режиме пропускания. Полученные смеси прессовали в тонкие таблетки диаметром 10 мм с контролируемой плотностью, обеспечивающей оптимальную толщину для получения экспериментального спектра [122].

Спектры рентгеновского поглощения на K-крае железа ( $E_0 = 7112$  эВ) были зарегистрированы с использованием лабораторного рентгеновского абсорбционного спектрометра R-XAS Looper (Rigaku, Япония). В качестве монохроматора использовался кристалл Ge(311), обеспечивающий

энергетическое разрешение  $\Delta E \approx 1.4$  эВ на К-крае железа. Энергетическая шкала прибора калибровалась по стандартной фольге Fe, принимая энергию первой производной её края за 7112.0 эВ [123].

Сканирование спектров выполнялось в диапазоне 6900–7500 эВ с шагом 0.3 эВ в области XANES и 1 эВ в EXAFS-области. Для повышения отношения сигнал/шум измерения проводились с усреднением не менее трёх повторных сканов на каждом образце.

Регистрация интенсивностей падающего ( $I_0$ ) и прошедшего ( $I_1$ ) излучения осуществлялась с помощью ионизационных камер, заполненных смесью аргона и азота при атмосферном давлении.

Данные спектроскопии рентгеновского поглощения на К-крае Fe также были получены на линии СТМ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [124]. В качестве источника излучения использовался кольцо-накопитель с током 80–100 мА и энергией электронного пучка 2,5 ГэВ. Вычитание фона, нормализация, калибровка по энергии и аппроксимация спектров рентгеновского поглощения были выполнены в программном пакете Demeter [125].

### **Методы электронной микроскопии**

Исследования морфологии и распределения размеров наночастиц проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP (FEI Company, Хиллсборо, OR, США), эксплуатируемом при ускоряющем напряжении 80–200 кВ. Для получения статистически достоверных результатов анализ распределения размеров наночастиц выполнялся не менее чем по 500 частицам для каждого образца. Изображения, полученные с помощью ПЭМ, обрабатывались программным комплексом ImageJ, который использовался для автоматизированного определения диаметров частиц и построения гистограмм распределения их размеров. Образцы наносились на стандартные медные сетки с ультратонкой углеродной пленкой и высушивались на воздухе перед проведением измерения.

## **Инфракрасные спектральные методы диагностики**

Измерения ИК-спектров образцов проводились методом нарушенного полного внутреннего отражения (АТР-FTIR) с использованием спектрометра Bruker Vertex 70, оснащенного приставкой ATR Bruker Platinum с алмазным кристаллом и детектором на основе ртутно-кадмиевого теллурида (МСТ), охлаждаемого жидким азотом. Спектры регистрировались в диапазоне от 4000 до 500 см<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup> и накоплением 64 сканирований для улучшения отношения сигнал/шум. Перед каждой серией измерений производился сбор фонового спектра с пустым кристаллом приставки на воздухе, который использовался для вычитания фонового сигнала и коррекции данных.

Для получения спектра небольшое количество образца наносилось непосредственно на поверхность алмазного кристалла приставки АТР, обеспечивая плотный контакт для оптимальной передачи ИК-луча. После регистрации фонового значения проводилась серия сканирований с заданными параметрами, обеспечивавшая надежное определение полос поглощения исследуемого материала.

Полученные ИК-спектры подвергались стандартной обработке: вычитание фонового сигнала, нормировка и выделение характерных полос поглощения, относящихся к функциональным группам и структурным особенностям материала.

## **Измерения магнитных свойств материалов**

Магнитные измерения образцов проводились с использованием вибрационного магнетометра Lakeshore VSM 7404. Измерения кривых намагничивания выполнялись при комнатной температуре в диапазоне магнитных полей от -19 до +19 кЭ. Для каждого образца кривая намагничивания регистрировалась дискретно, не менее чем по 160 точкам, с временной экспозицией 10 секунд для каждой точки, что обеспечивало высокую точность определения магнитного момента при каждом значении поля.

Перед измерениями образец взвешивался и помещался в зону измерений магнетометра и фиксировался с помощью держателя, подходящего по геометрии. Магнитное поле изменялось ступенчато в заданном диапазоне, при каждой установке поля прибор регистрировал значение магнитного момента. Полученные петли гистерезиса позволяли определить ключевые магнитные параметры исследуемого материала: намагниченность насыщения, остаточную намагниченность и коэрцитивную силу.

Данные с прибора проходили первичную цифровую обработку и анализировались с целью извлечения параметров магнитного упорядочения, а также строились и сравнивались кривые намагничивания для разных образцов.

### **Измерения удельной площади поверхности по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера**

Удельная площадь поверхности синтезированных образцов была определена методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) на основании изотерм адсорбции-десорбции азота, зарегистрированных при температуре 77 К с использованием прибора ASAP 2020 (Micromeritics, США). Перед проведением измерений образцы подвергались предварительной активации при температуре 150 °С в течение 10 часов в условиях динамического вакуума (давление ниже  $10^{-3}$  мБар) для удаления адсорбированной влаги и летучих примесей, которые могут повлиять на форму изотермы и точность расчётов.

Изотермы адсорбции-десорбции были получены в диапазоне относительных давлений  $P/P_0$  от 0,01 до 1,0. Анализ экспериментальных данных проводился в соответствии с моделью БЭТ в области относительных давлений 0,05–0,30, где предпосылки модели наиболее корректно выполняются. На основе линейной аппроксимации участка изотермы были рассчитаны значения объёма монослоя адсорбированного азота и, соответственно, удельная площадь поверхность образцов.

### **Проведение термогравиметрического анализа**

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием прибора

STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Германия) путем нагревания образца до 800 °С со скоростью 5 °С в минуту. Измерения проводились в корундовом тигле в воздушном потоке, что обеспечивало контролируемую атмосферу во время нагрева. В ходе эксперимента одновременно регистрировались изменения массы образца (ТГА) и тепловые эффекты (ДСК), что позволяло оценить процессы термического разложения, фазовые переходы и другие термохимические реакции в образце.

### Метод линейной комбинации эталонных спектров в Athena

Методика линейной комбинации спектров (LCF), реализованная в программном обеспечении Athena, применяется для количественного анализа фазового состава материалов с помощью спектров рентгеновского поглощения (XAS). Экспериментальный спектр поглощения  $S_{exp}(E)$  описывается как сумма эталонных спектров  $S_i(E)$  с весовыми коэффициентами  $a_i$ :

$$S_{exp}(E) = \sum_{i=1}^N a_i S_i(E) \quad (4.12)$$

Ограничение  $\sum a_i = 1$  часто накладывается для нормировки спектра.

**Критерии сходимости и качества аппроксимации.** Для оценки качества подгонки в Athena используется несколько метрик.

- Среднеквадратическое отклонение (RMS error):

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n [S_{exp}(E_j) - S_{model}(E_j)]^2} \quad (4.13)$$

где  $n$  — число энергитических точек спектра.

- Критерий хи-квадрат ( $\chi^2$ ):

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \frac{[S_{exp}(E_j) - S_{model}(E_j)]^2}{\sigma(E_j)^2} \quad (4.14)$$

Здесь  $\sigma(E_j)$  — стандартное отклонение (шум) экспериментального спектра для точки  $E_j$ .

- Коэффициент детерминации ( $R^2$ ):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n [S_{exp}(E_j) - S_{model}(E_j)]^2}{\sum_{j=1}^n [S_{exp}(E_j) - S_{exp}^-]^2} \quad (4.15)$$

где  $S_{exp}^-$  — среднее значение интенсивности экспериментального спектра поглощения.

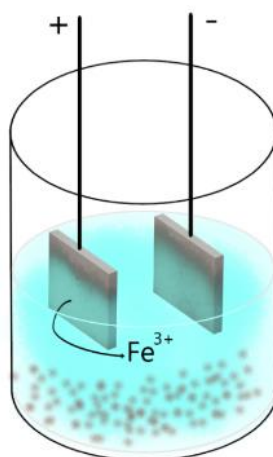
Подбор коэффициентов  $a_i$  производится с помощью минимизации указанных метрик (например, методом наименьших квадратов).

## 5 ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

В этой части работы представлены результаты оптимизации электрохимического синтеза магнитных наночастиц из оксида железа. Методами рентгеновской дифракции, спектроскопии поглощения и просвечивающей электронной микроскопии установлена структура, фазовый состав, распределение по размеру и форме полученных наночастиц. Показана зависимость магнитных свойств (коэрцитивной силы, силы намагничивания остаточной намагниченности) от размера и структуры получаемых наночастиц [A1].

### 5.1 Электрохимический синтез суперпарамагнитных наночастиц оксида железа

Электрохимический синтез магнитных наночастиц (МНЧ) проходил в водно-спиртовом растворе в ячейке (рисунок 5.1). В качестве электродов выступали железные пластинки (Alfa Aesar) с чистотой металла 99,9995% 2.5 см x 2.5 см, расположенные на расстоянии 6 см друг от друга (кроме образца S3). Объем раствора составлял 150 мл; соотношение воды и этанола указано в Таблице 5.1.



**Рисунок 5.1** – Схема электрохимического синтеза магнитных наночастиц

Для улучшения электропроводности в раствор электролита добавляли хлорид натрия в концентрации  $C = 0,1 \text{ M}$  ( $m = 0,87 \text{ г.}$ ). Потенциостат-гальваностат Р-20х фирмы Electrochemical Instruments был настроен на

следующие параметры: напряжение  $U = 15$  В, сила тока  $I = 120$  мА, время синтеза  $t = 30$  мин. Помимо основных параметров дополнительные факторы, влияющие на электрохимический синтез согласно литературным данным, варьировались таким образом, как указано в Таблице 1.1. Суспензию, полученную после синтеза, центрифугировали и промывали водой. После финального центрифугирования образец переносили в чашку Петри и помещали в сушильный шкаф на 24 часа при температуре  $60^{\circ}\text{C}$ . В результате синтеза были получены темно-коричневые порошки.

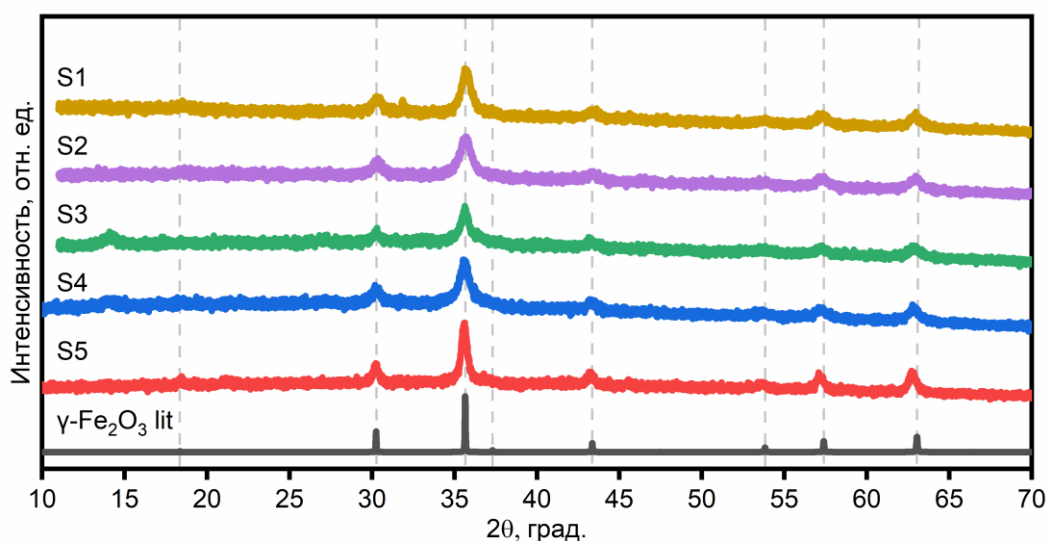
**Таблица 5.1** – Список особенностей синтезированных образцов

Образец	Особенности электрохимического синтеза	Состав раствора (%)	Выход готового вещества (%)
S1	Варьирование состава раствора	H <sub>2</sub> O/EtOH (100/0)	74
S2	Базовый электрохимический синтез	H <sub>2</sub> O/EtOH (50/50)	67
S3	Уменьшение расстояния между электродами до 2 см	H <sub>2</sub> O/EtOH (50/50)	75
S4	Использование магнитного поля	H <sub>2</sub> O/EtOH (50/50)	78
S5	Ультразвук во время синтеза	H <sub>2</sub> O/EtOH (50/50)	87

## 5.2 Рентгеноструктурный анализ

Полученные рентгенограммы представлены на рисунке 5.2. Все образцы демонстрируют схожий набор ярко выраженных пиков интенсивности на спектре, что указывает на успешный синтез и высокую кристалличность полученных материалов. Этот набор дифракционных пиков соответствует структуре шпинели с кристаллической кубической симметрией Fd-3m (пространственная группа № 227) [126]. Наиболее интенсивное Брэгговское отражение находится на  $35,5^{\circ}$  и соответствует кристаллографической

плоскости (311). Остальные пики расположены на дифракционных углах  $18.3^\circ$ ,  $30.1^\circ$ ,  $37.1^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $57.0^\circ$ ,  $62.6^\circ$  и относятся к плоскостям с индексами (111), (220), (222), (400), (422), (511), (440) соответственно.



**Рисунок 5.2** – Рентгенограммы синтезированных образцов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Метки указывают на положения дифракционных плоскостей с индексами (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), и (440), соответственно

Фаза маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) отличается от фазы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) наличием вакансий железа в структуре. В зависимости от порядка упорядочения вакансий возможны три случая: 1) гранецентрированная кубическая структура  $Fd\text{-}3m$  со случайным распределением вакансий; 2) примитивная кубическая структура  $R4_332$  с частичным упорядочением вакансий; 3) тетрагональная структура  $R41212$  с полностью упорядоченными вакансиями и суперячейкой  $c/a \approx 3$  [127-129]. Таким образом, общее эмпирическое правило можно сформулировать следующим образом: более высокий порядок вакансий железа в маггемите приводит к более низкой симметрии и, следовательно, к более “богатой” дифракционной картине.

Однако полученные данные рентгеновской дифракции не позволяют однозначно идентифицировать какие-либо пики из “упорядоченного” маггемита, как  $R4_332$ , так и особенно  $R41212$ . С одной стороны, уширение пиков в сочетании с низким отношением сигнал/шум рентгенограмм скрывает

дополнительные отражения. С другой стороны, возможно физическое ограничение из-за небольших размеров кристаллитов (<20 нм). Ранее сообщалось, что пики сверхячейки не наблюдаются для таких наночастиц из-за эффектов соотношения размера частиц/поверхности, которые, вероятно, препятствуют упорядочению вакансий железа [130, 131].

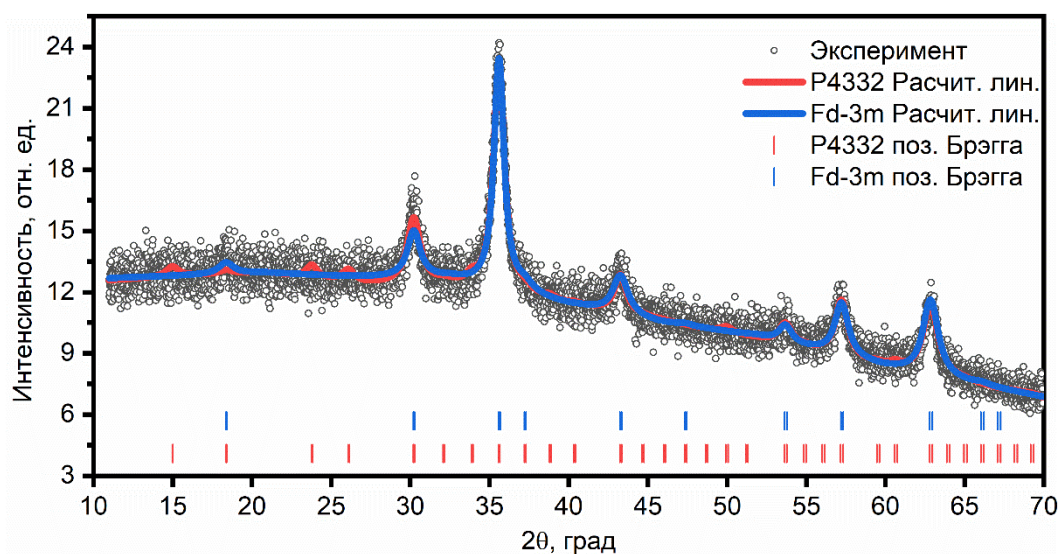
**Таблица 5.2** – Параметры, полученные в результате проведения полнопрофильного анализа в рамках пространственной группы Fd-3m

Образец	Параметр решетки, Å	Средний размер кристаллитов $\langle D_v \rangle$ , нм	R-фактор Брэгга	$\chi^2$
S1	8.383	14.4	6.91	1.11
S2	8.365	6.7	5.48	1.13
S3	8.370	6.1	7.91	1.23
S4	8.365	6.2	5.22	1.05
S5	8.377	7.5	6.64	1.17

С учетом этого и в соответствии с результатами процедуры индексации уточнение Ритвельда было выполнено для группы симметрии Fd-3m (COD #1528611), а также для группы симметрии P4<sub>3</sub>32 (COD #9017489) [132, 133]. Результаты подгонки со значениями параметров решетки, средних размеров кристаллитов и коэффициентов соответствия приведены в таблице 5.2 и таблице 5.3. Лучшее уточнение было получено для группы симметрии Fd-3m, что хорошо видно по Брэгговскому R-фактору и визуальной сходимости экспериментального и расчетного профилей (рисунок 5.3). Значения критерия согласия Пирсона не изменяются между различными пространственными группами, скорее всего, из-за “шумных” данных. Средние размеры частиц находятся в диапазоне 6–8 нм для большинства образцов, и только материал, полученный без использования спирта, показывает примерно в два раза больший размер кристаллитов (14–15 нм).

**Таблица 5.3** – Параметры полученные в результате проведения полнопрофильного анализа в рамках пространственной группы  $P4_332$

Образец	Параметр решетки, Å	Средний размер кристаллитов $\langle D_v \rangle$ , нм	R-фактор Брэгга	$\chi^2$
S1	8.4	14.9	10.1	1.12
S2	8.4	7.2	6.9	1.12
S3	8.4	7.2	10.7	1.22
S4	8.3	6.7	6.2	1.04
S5	8.4	7.6	9.4	1.17

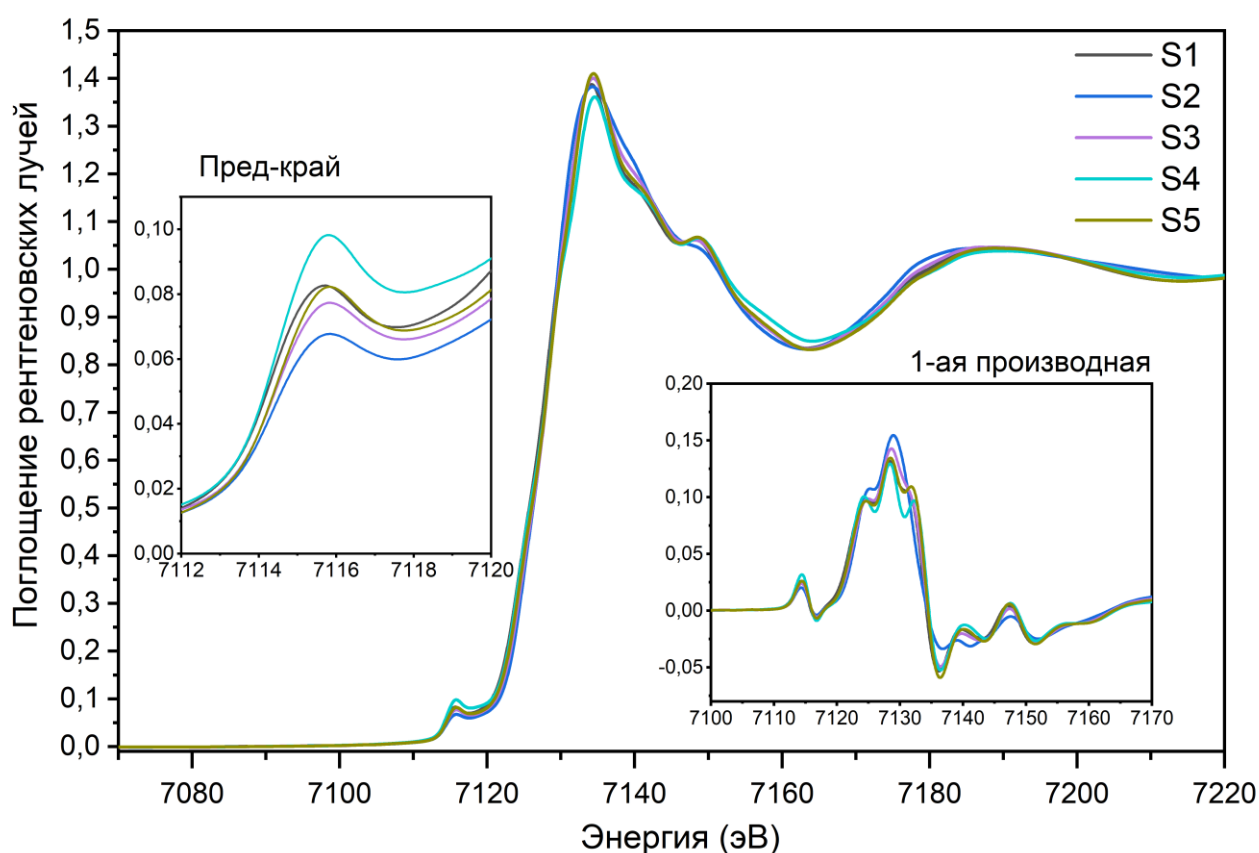


**Рисунок 5.3** – График с результатами уточнения по Ритвельду образца S4 в пространственной группе Fd-3m и  $P4_332$

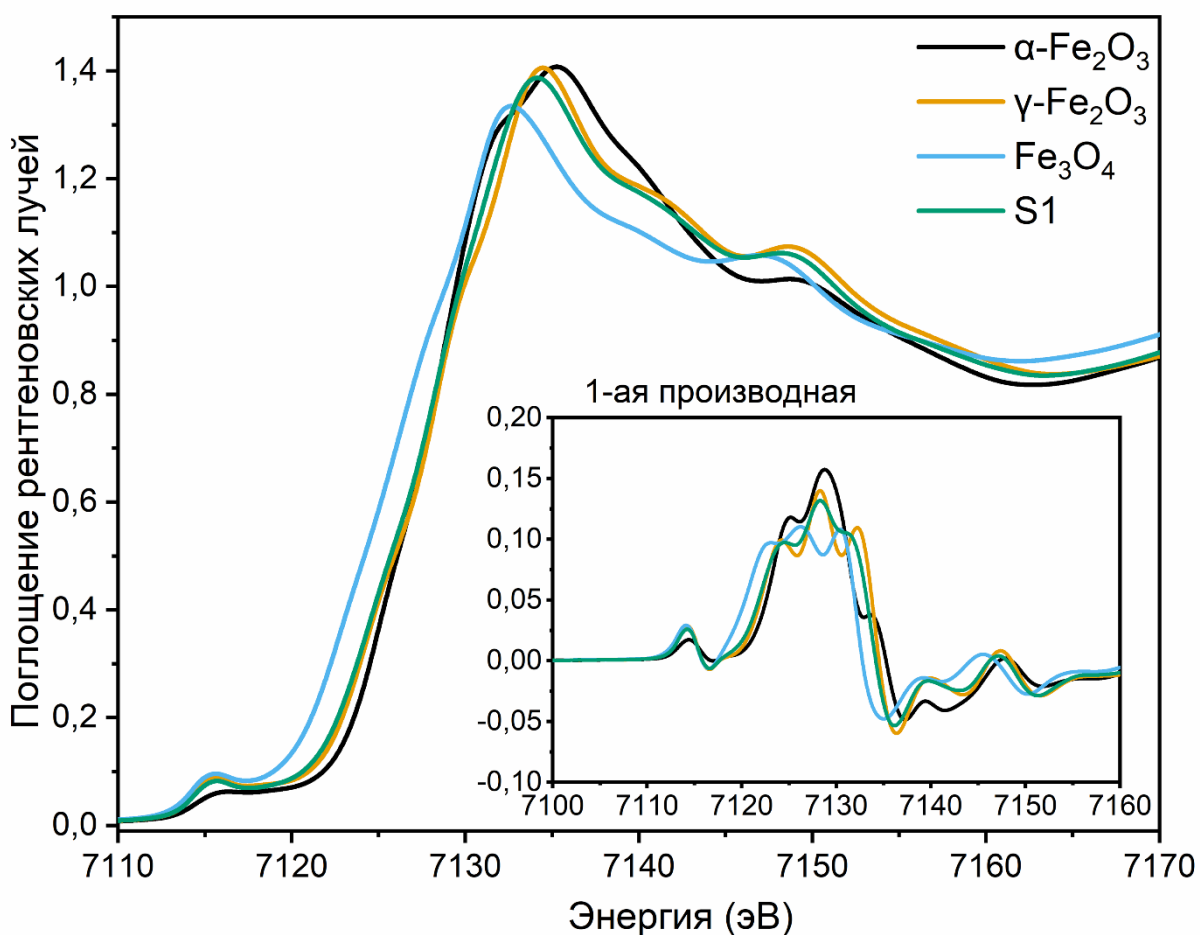
### 5.3 Структура поглощения рентгеновских лучей вблизи края

Измеренные спектры поглощения для синтезированных магнитных наночастиц в различных параметрах синтеза, получены около краевой области рентгеновского поглощения К-края Fe. Результаты сравнения показывают, что степень окисления не меняется в зависимости от параметров синтеза. Для определения фазы в качестве экспериментального спектра взяты данные для образца S1 и спектры поглощения эталонных соединений различных фаз оксида железа ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Результаты сравнения экспериментального спектра поглощения с спектрами эталонных соединений показаны на рисунке 5.5. Экспериментальный спектр близок к спектру

эталонного соединения фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Положение края поглощения спектров соответствует степени окисления  $\text{Fe}^{3+}$ . Это согласуется с предыдущими исследованиями и может быть дополнительным аргументом в пользу  $\gamma$ -фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для наночастиц оксида железа, которые часто путают с другой магнитной фазой шпинели оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которая содержит атомы Fe смешанной степени окисления [134, 135]. Исходя из этого, можно предположить, что наночастицы, полученные с помощью предлагаемого электрохимического синтеза, представляют собой магнитную фазу  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 5.4** – Спектры поглощения рентгеновского излучения для образцов, синтезированных электрохимическим методом



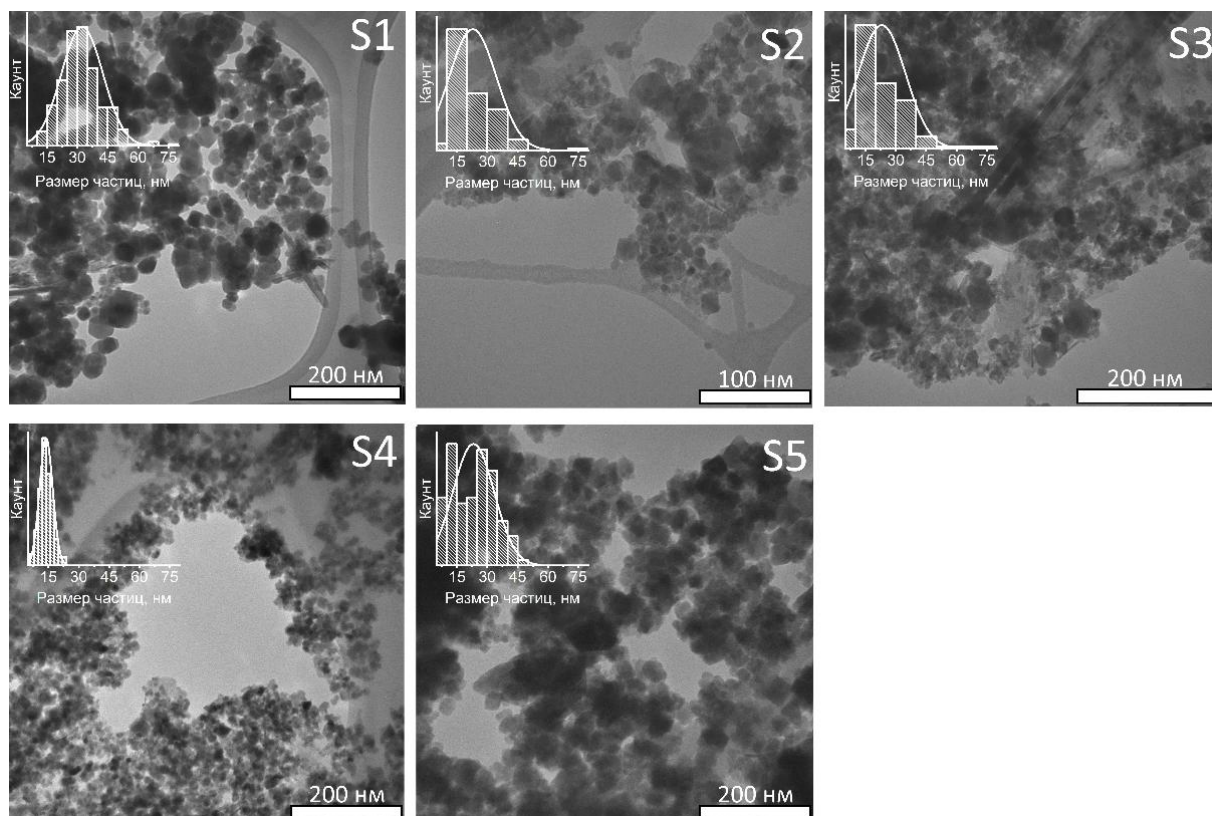
**Рисунок 5.5** – Спектры поглощения рентгеновского излучения для образца S1 и эталонных соединений

#### 5.4 Просвечивающая электронная микроскопия

На изображениях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, наблюдаются частицы с четкими границами преимущественно круглой или эллиптической формы (рисунок 5.6). Можно отметить, что частицы довольно сильно слипаются, образуя агломераты больших размеров.

Распределения средних размеров частиц указывают на то, что магнитное поле, добавленное в ходе эксперимента, оказывает благоприятное влияние на рост наночастиц. Полученный материал с приложенным магнитным полем имеет самое узкое распределение частиц по размерам, в таблице 5.4. В соответствии с этим результатом и данными рентгеновской дифракции можно сделать вывод, что наличие внешнего магнитного поля предотвращает

агломерацию частиц во время синтеза или, по крайней мере, замедляет этот процесс. Таким образом, среди рассмотренных вариантов синтеза, образец S4 является наиболее перспективным из-за его наименьшего размера частиц и формы, а также самого высокого выхода реакции.



**Рисунок 5.6** – ПЭМ-изображения полученных магнитных наночастиц

**Таблица 5.4** – Размер частиц, полученный при помощи просвечивающей электронной микроскопии

Образец	Средний размер частиц, нм
S1	33±0,6
S2	23±1
S3	23±1,1
S4	13±0,3
S5	23±0,7

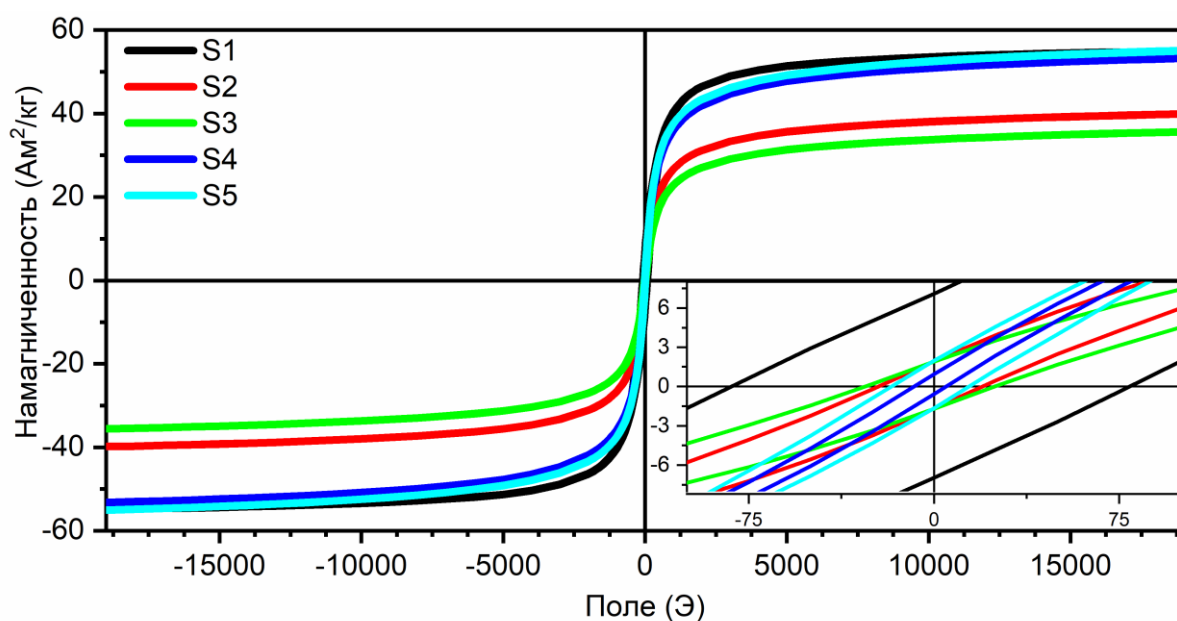
## 5.5 Вибрационные магнитные измерения

Кривые намагниченности полученных образцов (рисунок 5.7) соответствуют магнитомягкому ферромагнетику. Размер частиц определяет магнитные свойства ферромагнитных наночастиц [136, 137]. Величина удельной намагниченности увеличивается с увеличением размера МНЧ, а также в большинстве исследований показано, что коэрцитивная сила следует аналогичной тенденции, но после достижения максимума, коэрцитивная сила уменьшается с увеличением размера. Последнее явление возникает из-за того, что по мере увеличения размера МНЧ наночастицы становятся псевдо-доменами, а затем многодоменными структурами, в которых момент каждого домена может быть ориентирован не в одном направлении. При приложении магнитного поля некоторые из непараллельных моментов аннулируются (векторное сложение сил), что приводит к снижению уровня коэрцитивного поля, необходимого для сведения намагниченности к нулю. Уменьшение коэрцитивной силы для образцов может быть связано с увеличением суперпарамагнитных свойств. По мере уменьшения размера частиц они переходят в однодоменное состояние и становятся равномерно намагниченными по всему объему. Магнитный момент таких частиц может случайным образом менять направление, а средняя намагниченность суперпарамагнитных частиц равняется нулю [137]. Однако магнитная восприимчивость суперпарамагнетика намного больше, чем парамагнитного. Сводные данные результатов магнитных измерений представлены в таблице 5.5.

**Таблица 5.5** – Значения параметров магнитных свойств

Образец	Коэрцитивная сила, е	Намагниченность насыщения, Ам <sup>2</sup> /кг	Остаточная намагниченность, Ам <sup>2</sup> /кг
S1	81	55	7.1
S2	21	40	1.9
S3	26	36	1.9
S4	6	53	0.9
S5	15	55	1.9

Значения намагниченности насыщения для образцов, синтезированных с добавлением внешнего магнитного поля и использованием ультразвука в процессе синтеза, являются самыми высокими. Это значение находится в диапазоне 53–55 Ам<sup>2</sup>/кг, что сравнительно меньше, чем 91,5 Ам<sup>2</sup>/кг для кристаллического магнетита с размером частиц 37 нм [138]. Для объемного магнетита это значение составляет 98 Ам<sup>2</sup>/кг, а для маггемита – 87 Ам<sup>2</sup>/кг. Это расхождение в значениях может быть объяснено не сонаправленным соединением намагниченности на участках поверхности зерен, которые, вероятно, окислены, а также наличием примесей.



**Рисунок 5.7** – Петли гистерезиса кривых намагничивания синтезированных образцов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Данные, полученные на магнитометре, подтверждают предыдущие исследования, предполагающие, что магнитные наночастицы, синтезированные с использованием внешнего магнитного поля в процессе синтеза, имеют меньший средний размер частиц по сравнению с другими образцами.

Исходя из всех полученных данных, мы видим, что частицы, синтезированные с добавлением внешнего магнитного поля в качестве дополнительного фактора, определяющего синтез, имеют наименьший

средний размер – 13 нм. С помощью внешнего магнитного поля происходит меньшая агломерация частиц при осаждении уже синтезированных наночастиц. Внешнее магнитное поле увеличивает выход вещества до 78% по сравнению с синтезом без влияния магнитного поля (67 %). Значения намагниченности насыщения для образцов, синтезированных с использованием добавления внешнего магнитного поля и применение ультразвука в процессе синтеза, являются самыми высокими. Эти значения находятся в диапазоне 53–55 Ам<sup>2</sup>/кг. Данные характеристики делают наночастицы перспективными для использования в биомедицине.

В результате проведенных исследований было сформулировано **первое положение**, выносимое на защиту:

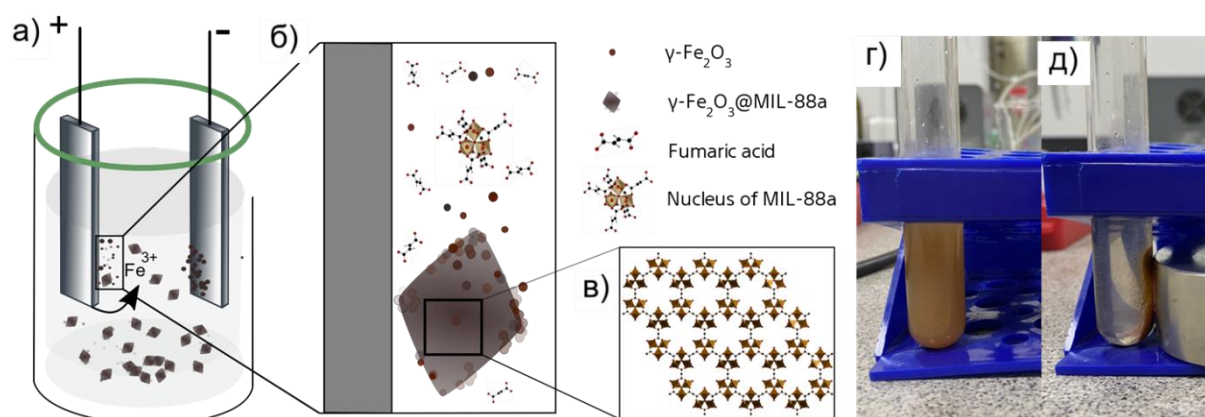
«Включение внешнего магнитного поля в методологически оптимизированный процесс электрохимического синтеза  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (на фоне подбора состава водно-спиртового электролита и конфигурации электродов, с возможным применением ультразвуковой обработки) приводит к формированию суперпарамагнитных наночастиц со средним размером ~13 нм, уменьшает коэрцитивную силу с 80 до 6 Э и повышает выход твердой фазы с 74% до 87%».

## **6 ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-88A НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТА**

В этой части работы описан одностадийный электрохимический синтез магнитного композита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-88a при комнатной температуре без токсичных растворителей. Для полученного композита методом рентгеновской порошковой дифракции идентифицированы фазы МОК и магнитной структуры Fd-3m, методом рентгеновской спектроскопии поглощения подтвержден фазовый состав (Fe<sup>3+</sup>, ~10 мас.%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >80 ат.% Fe в MIL-88a). Также измерены параметры проявления магнитных свойств (Ms 2.86 эму/г, Hc 3.6 Э, парамагнетизм MIL-88a). Композит проявляет фото-Фентон-подобную активность в разложении метиленового синего (МВ) с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> под действием света, каталитическая активность композита k=0.0408 мин<sup>-1</sup>, полное обесцвечивание происходит за 60 мин, в результате катализа образуются -ОН-радикалы, продукты разложения SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Добавление в состав фазы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> усиливает активность даже в темноте (40% за 60 мин), после чего композит обладает магнитной сепарацией и проявляет стабильностью 2 циклов, что делает его перспективным для очистки сточных вод [A2].

### **6.1 Одностадийный электрохимический синтез магнитного композита $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-88a**

Электрохимическая ячейка для получения  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-88a содержала два железных электрода (Alfa Aesar) с чистотой металла 99,995%. Железные пластины размером 2,5 см × 2,5 см были погружены в электролит на 2 см так, что 0,5 см электродов оставались сухими и использовались для подключения к гальваностату. Объем электролита составлял 150 мл. Объемное соотношение компонентов электролита: 50% H<sub>2</sub>O, 50% этанол. Концентрация линкера (фумаровой кислоты) составляла 0,02 М. В раствор электролита добавляли 0,559 г хлорида калия для увеличения проводимости. Электролиз проводили с использованием гальваностата P-20x (Electrochemical Instruments).



**Рисунок 6.1** – (а) Схема электрохимической ячейки; (б) механизм образования

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$ : ионы железа соединяются с молекулами фумаровой кислоты, образуя зародыши кристаллов MIL-88a, из которых образуется структура  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  (в); (г) реакционная смесь после синтеза; (д) реакционная смесь, полученная с применением магнитного поля

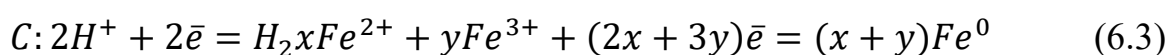
Оптимизация синтеза выполнялась путем варьирования силы тока и времени электролиза. На основании данных РФА, FTIR и ПЭМ были определены оптимальные параметры синтеза для получения наноразмерных кристаллов с ромбовидной морфологией. Оптимальные параметры синтеза: напряжение  $U = 15 \text{ В}$ , плотность тока  $I = 12 \text{ мА/см}^2$  и время электролиза 30 мин при перемешивании. По окончании синтеза полученные дисперсии центрифугировали, промывали водой, снова центрифугировали и сушили в течение 18 часов.

В данной работе впервые был использован электрохимический метод для одностадийного получения композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$ . Во время электрохимического окисления происходило растворение железного анода с образованием ионов железа. Электроды помещали в раствор фумаровой кислоты, которая взаимодействовала с ионами железа с образованием осадка  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$ . Электрохимическая ячейка и механизм образования  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  показаны на рисунке 6.1. Кристаллическая решётка MIL-88a содержит ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако при растворении анода образовывались как ионы

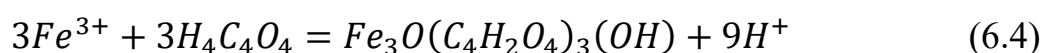
$Fe^{3+}$ , так и  $Fe^{2+}$ . Для подтверждения этого предположения был собран и исследован надосадочный раствор. К одной части жидкости добавляли раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$ , который окрашивал раствор в тёмно-синий цвет, что указывало на присутствие ионов  $Fe^{2+}$ . К другой части добавляли раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; при этом образовывался тёмно-синий осадок  $KFe[Fe(CN)_6]$ , что свидетельствовало о наличии ионов  $Fe^{3+}$  в надосадочном растворе. Таким образом, металлическое железо сначала окислялось до ионов  $Fe^{2+}$ , а затем ионы  $Fe^{2+}$  окислялись до ионов  $Fe^{3+}$  по уравнению реакции:



В этом случае на катоде одновременно происходило выделение газообразного водорода и частичное восстановление ионов железа:



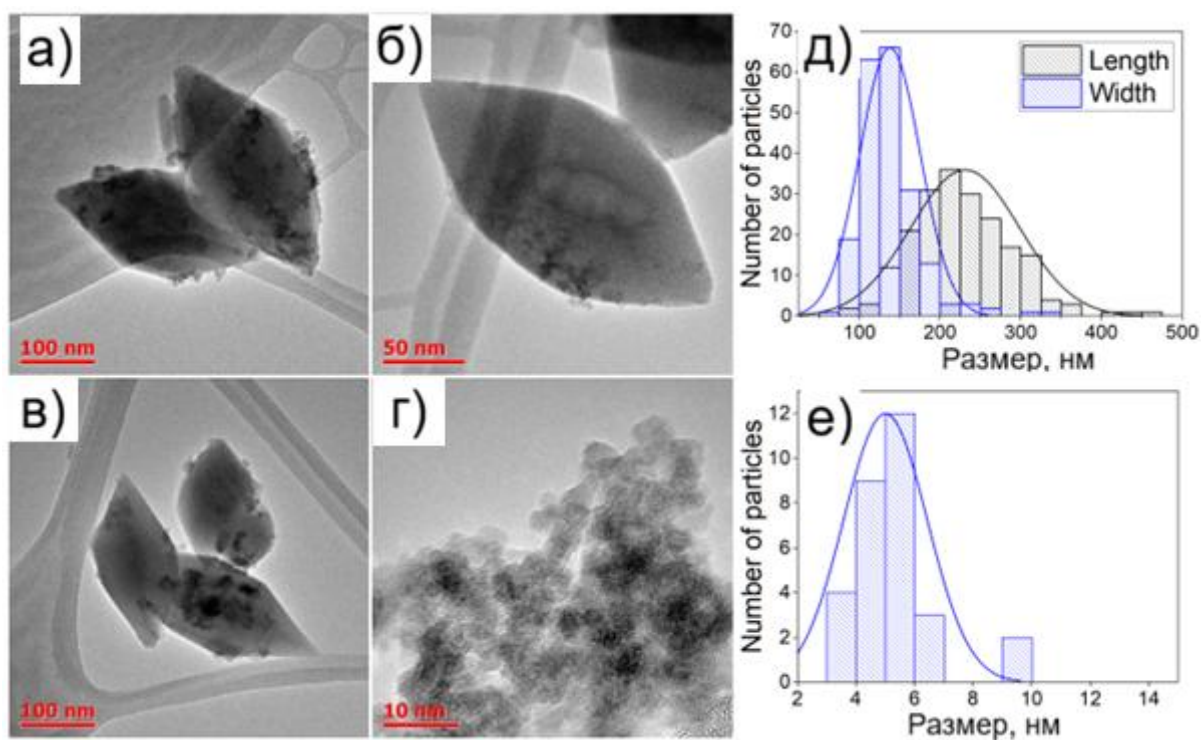
Ионы железа перемещались из области анода в область катода. Часть из них участвовала в образовании оксида  $\gamma-Fe_2O_3$ . Другая часть ионов  $Fe^{3+}$  взаимодействовала с фумаровой кислотой в растворе:



Оба конкурирующих процесса – образования  $\gamma-Fe_2O_3$  и MIL-88a – протекают параллельно. В результате поверхность алмазоподобных кристаллов MIL-88a была покрыта наночастицами  $\gamma-Fe_2O_3$ , образующими композит  $\gamma-Fe_2O_3@MIL-88a$ . Полученный материал был собран с помощью постоянного магнита.

## 6.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Для определения формы и размера синтезированных частиц были получены изображения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образец  $\mu MIL-88a$  состоял из кристаллов стержнеобразной формы со средней шириной около 400 нм и длиной 1–4 мкм. В образце  $\gamma-Fe_2O_3@MIL-88a$  наблюдались частицы длиной 100–350 нм и шириной 100–200 нм (рисунок 6.2). Кристаллы ромбовидной формы были покрыты мелкими плотными наночастицами.



**Рисунок 6.2** – ПЭМ изображения (а-в) композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ , (г) наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности кристаллов MIL-88a и распределение по размерам (д) наночастиц MIL-88a и (е) наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Предполагается, что начальным этапом электрохимического синтеза является образование зародышей оксида железа. Для зародышеобразования существует энергетический барьер, и, следовательно, для инициирования процесса кристаллизации требуется пересыщение раствора [139]. Поэтому необходим определённый промежуток времени для накопления зародышей соединений  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Согласно изображениям ПЭМ высокого разрешения, контрольный электрохимический синтез без фумаровой кислоты приводил к образованию магнитных наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рисунок 6.2 г, е), их размер находится в диапазоне 3–10 нм.

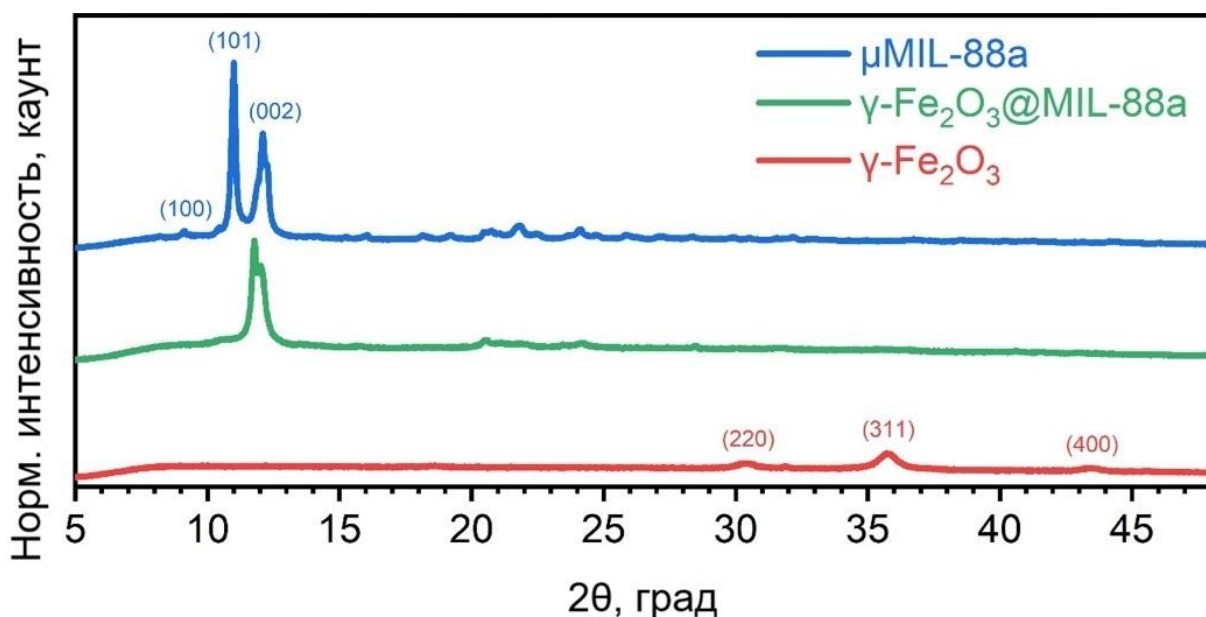
Вторым этапом является рост кристаллов. Скорость этого процесса различна для разных кристаллографических плоскостей. В результате квадратные кристаллы преобразуются в ромбовидные. Дальнейшее увеличение частиц приводит к формированию стержнеобразной формы. Подобная морфология типична для MIL-88a, синтезированного в водной среде

[140]. Такая структура наблюдалась нами для образца  $\mu\text{MIL-88a}$ . Хотя синтез в водной среде является предпочтительным, ранее получение ромбовидных наночастиц  $\text{MIL-88a}$  было возможно только с использованием токсичных растворителей, таких как ДМФ [141, 142]. Насколько нам известно, предложенная методика является первой, позволившей сформировать ромбовидные наночастицы композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{MIL-88a}$  в нетоксичной водной среде.

### 6.3 Рентгеноструктурный анализ

Кристалличность и фазовый состав образцов  $\mu\text{MIL-88a}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{MIL-88a}$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были определены методом рентгеновской дифракции. Соответствующие результаты представлены на рисунке 6.3. Дифрактограмма  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  показала стандартный набор чётко выраженных пиков при  $30,2^\circ$ ,  $35,6^\circ$  и  $43,3^\circ$ , соответствующих отражениям (220), (311) и (400) структуры маггемита (COD #9006316). Для более детального анализа структуры был проведён Ритвельдовский анализ. Параметр решётки оксида железа составил  $8,36 \text{ \AA}$ , а средний размер кристаллитов — около 8 нм.

Кроме того, были зафиксированы дополнительные пики при  $31,8^\circ$  и  $45,6^\circ$ , которые отнесены к фазе хлорида натрия (COD #2311042). Такая примесь возникла вследствие добавления  $\text{NaCl}$  в раствор для повышения электропроводности [143].



**Рисунок 6.3** – Рентгенограммы  $\mu\text{MIL-88a}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Диаграммы были сдвинуты вдоль оси ординат для лучшего представления

Дифрактограмма  $\mu\text{MIL-88a}$  совпала с ранее опубликованными данными по MIL-88a, демонстрируя характерную группу пиков при  $9,0^\circ$ ,  $10,8^\circ$  и  $11,9^\circ$ , соответствующих отражениям (100), (101) и (002) соответственно [144-147]. Соотношение интенсивностей Брэгговских отражений (100) и (101) указывает на стержнеобразную морфологию частиц, что согласуется с данными ПЭМ и литературными источниками [146, 148, 149]. Согласно Ритвельдовскому структурному анализу, параметры решётки  $\mu\text{MIL-88a}$  оценены как  $a = b = 11,35 \text{ \AA}$  и  $c = 14,88 \text{ \AA}$ . Эти значения соответствуют результатам термодифракционного анализа синтезированной структуры, приведённым в работе Mellot-Draznieks S. [145].

Структура MIL-88a обладает высокой гибкостью и способностью к набуханию [144, 150], её поры могут находиться как в открытом, так и в закрытом состоянии. Такое поведение сопровождается значительными вариациями параметров решётки, что приводит к изменению взаимного расположения дифракционных отражений. Более детальное исследование слабых дифракционных пиков затруднено, что может привести к ошибочным интерпретациям. Например, анализ группы отражений в диапазоне  $20\text{--}25^\circ$  ( $2\theta$ )

оказался невозможным из-за перекрытия вкладов от MIL-88a и возможных фаз оксидов железа.

Сравнение дифрактограммы композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  с дифрактограммами исходных образцов  $\mu\text{MIL-88a}$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  позволило сделать следующие выводы. Композитный материал характеризуется меньшей кристалличностью по сравнению с исходным  $\mu\text{MIL-88a}$ , поскольку большинство пиков, соответствующих структуре МОК, имеют меньшую интенсивность. Кроме того, отражение (100) MIL-88a полностью исчезло, а наиболее интенсивный пик (101) превратился в слабую дополнительную особенность на хвосте пика (002). При этом относительная интенсивность отражений (100) и (101) осталась прежней, что указывает на ромбовидную морфологию МОК.

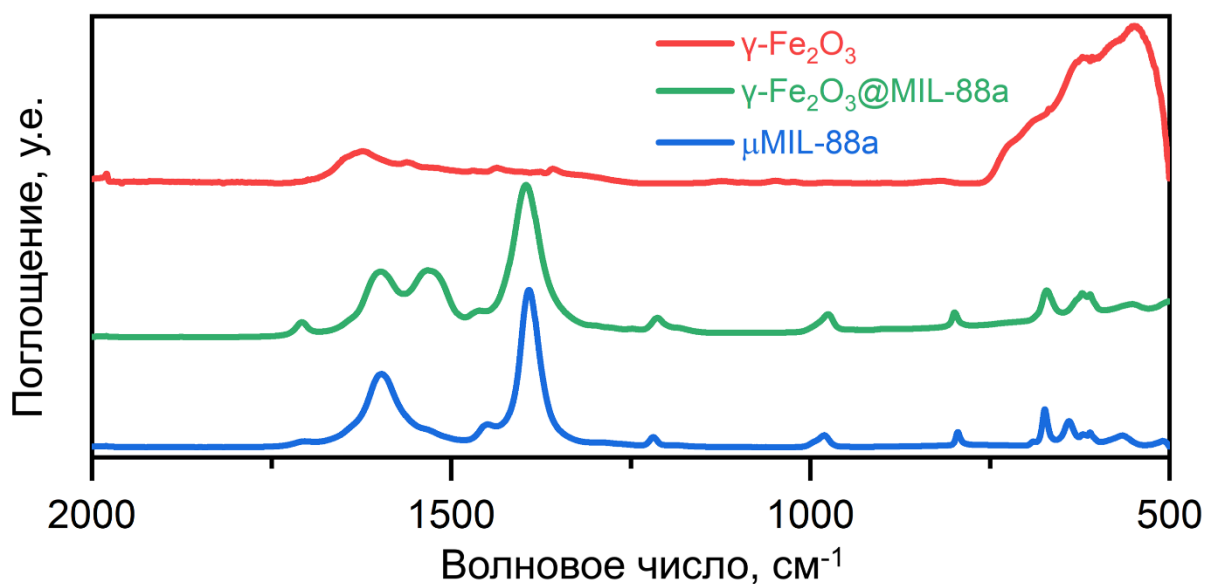
Интересно отметить, что отражение (002) сохранило свою форму, но сместилось примерно на  $0,1^\circ$  в сторону меньших углов рассеяния. Можно предположить, что такие изменения обусловлены частичной аморфизацией структуры вследствие вклада магнитных наночастиц оксида железа [151]. С другой стороны, частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были достаточно малы, и по данным ПЭМ их вклад в общий объём композита невелик. По этой причине прямое наблюдение фазы оксида железа в композите  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  методом рентгеновской дифракции затруднено; был обнаружен лишь слабый след отражения (311) около  $35,9^\circ$ .

Согласно Ритвельдовскому анализу, параметры решётки композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  оценены как  $a = b = 11,81 \text{ \AA}$  и  $c = 15,0 \text{ \AA}$ . Аналогично случаю чистого  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , были зафиксированы дополнительные пики при  $28,5^\circ$  и  $40,6^\circ$ , которые соответствуют примесной фазе хлорида калия (KCl).

#### **6.4 Инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием**

На рисунке 6.4 представлены ИК-спектры (FTIR) для наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  и образца  $\mu\text{MIL-88a}$ . Два выраженных двойных пика в спектрах наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $549 \text{ см}^{-1}$  и  $621 \text{ см}^{-1}$ , в спектре  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  при  $551 \text{ см}^{-1}$  и  $611 \text{ см}^{-1}$ , а также в спектре  $\mu\text{MIL-88a}$  при

566  $\text{cm}^{-1}$  и 641  $\text{cm}^{-1}$ , соответствуют колебаниям связи железо–кислород (Fe–O) [152].



**Рисунок 6.4** – ИК-спектры для наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (красный),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  (зеленый) и  $\mu\text{MIL-88a}$  (синий)

Для композита наблюдался более выраженный и интенсивный двойной пик, что указывает на более высокое содержание железа в композите по сравнению с  $\mu\text{MIL-88a}$ . Пики при 671  $\text{cm}^{-1}$  и 673  $\text{cm}^{-1}$  для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  и  $\mu\text{MIL-88a}$ , соответственно, относятся к колебаниям карбоксилатных групп ( $-\text{COO}^-$ ) лигандов [153, 154].

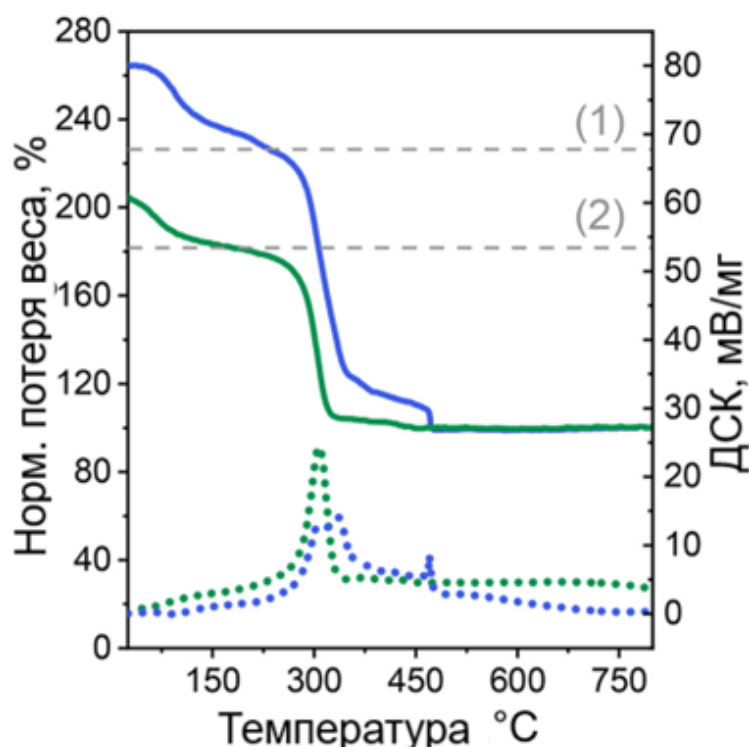
Характерные пики при 800  $\text{cm}^{-1}$  и 796  $\text{cm}^{-1}$  отнесены к деформационным колебаниям связи C–H [155, 156]. Пики при 975  $\text{cm}^{-1}$ , 982  $\text{cm}^{-1}$  и 1213  $\text{cm}^{-1}$ , 1218  $\text{cm}^{-1}$  объясняются валентными колебаниями связей C–C и C=C соответственно [157, 158].

Характерные полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний связи C=O при 1601  $\text{cm}^{-1}$ , 1598  $\text{cm}^{-1}$  и 1395  $\text{cm}^{-1}$ , 1392  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно, относятся к координированным карбоксильным группам фумаровой кислоты [159]. Эти данные подтверждают наличие железа и органических лигандов, что полностью согласуется с химическим составом MIL-88a. Композит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  был синтезирован в водной среде.

Поэтому широкий пик в области 3200–3400  $\text{см}^{-1}$  обусловлен присутствием адсорбированной воды. Наличие воды, адсорбированной композитом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ , было также подтверждено методом термогравиметрического анализа.

### 6.5 Термогравиметрический анализ

Кривые термогравиметрического (ТГА) и дифференциального сканирующего калориметрического (ДСК) анализа представлены на рисунке 2.5. Первая стадия потери массы наблюдалась в температурном диапазоне 25–150  $^{\circ}\text{C}$  и соответствовала удалению воды из пор MIL-88a. Вторая стадия потери массы была связана с экзотермическим процессом разрушения каркасной структуры. На ДСК-кривых обоих образцов в диапазоне температур 200–500  $^{\circ}\text{C}$  наблюдались положительные пики.



**Рисунок 6.5** – Кривые ТГА (сплошные линии) и ДСК (пунктирные линии) для композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  (зеленые линии) и  $\mu\text{MIL-88a}$  (синие линии).

Пунктирные серые линии представляют расчетное положение плато в соответствии с формулой  $\text{Fe}_3\text{O}$  в единицах измерения  $(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)_3\text{OH}$  (1) и  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)_3\text{OH}\cdot 0,8\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2). Кривые ТГА были нормализованы

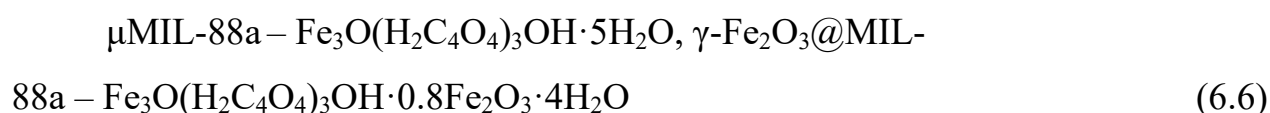
Ступень на ТГА-кривой и пик на ДСК-кривой для образца  $\mu\text{MIL-88a}$  в интервале 250–450 °С соответствовали образованию оксида железа с углеродной оболочкой в виде твёрдого остатка. При дальнейшем нагревании происходило образование чистого оксида железа, при этом углеродная оболочка взаимодействовала с кислородом с образованием углекислого газа. Аналогичные, но менее выраженные неровности кривых наблюдались и для образца  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ . Предполагается, что это связано с меньшим содержанием MIL-88a в составе композита. Кроме того, можно ожидать, что наночастицы МОК в образце  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  взаимодействовали с кислородом быстрее из-за большей удельной площади поверхности.

Термическое разложение MIL-88a на воздухе соответствует следующей реакции:



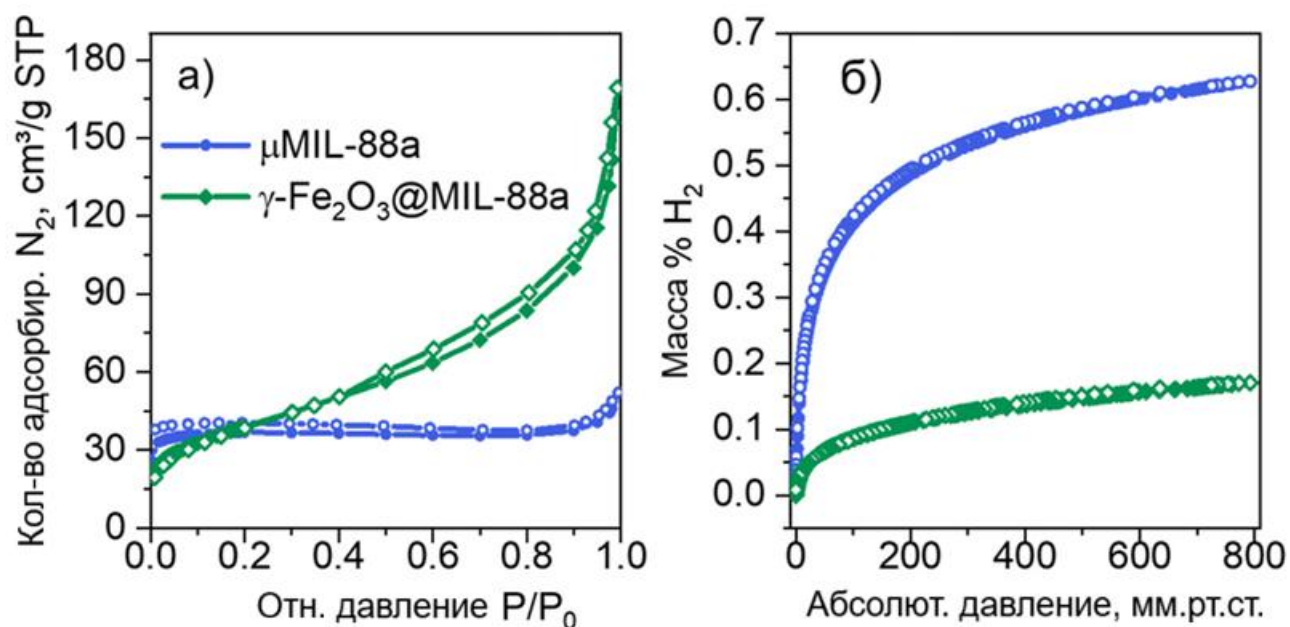
Теоретическая потеря массы для MIL-88a, рассчитанная по формуле 6.5, составляет 55,9 %. Экспериментальная потеря массы для образца  $\mu\text{MIL-88a}$  была близка к этому значению. В противоположность этому, образец  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  показал меньшую потерю массы — около 45 %, что объясняется присутствием наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в составе. В данном случае наночастицы оксида железа при нагревании на воздухе не выделяют газообразных продуктов, вследствие чего образование фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению массы твёрдого остатка после разложения.

На основании экспериментальных данных по потере массы и формульной единице MIL-88a, выраженной как  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)_3\text{OH}$ , предложены следующие составы синтезированных образцов:



Удельная площадь поверхность образцов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  и  $\mu\text{MIL-88a}$ , рассчитанная по модели БЭТ, составила 128,5 м<sup>2</sup>/г и 143,9 м<sup>2</sup>/г соответственно (рисунок 6.6 а). Оба значения оказались ниже теоретически ожидаемых. Согласно литературным данным, структура MIL-88a обладает гибким каркасом

[145, 160]. Замещение растворителя или дегазация влияют на стабилизацию открытых или закрытых модификаций. Предполагается, что предварительная дегазация стабилизировала закрытую форму MIL-88a, что привело к низким значениям удельной поверхности по БЭТ. Аналогичные результаты наблюдались ранее [161-163].



**Рисунок 6.6** – Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и водорода (б)

Согласно классификации IUPAC, изотерма адсорбции  $\mu$ MIL-88a относится к типу I, характерному для микропористых материалов. В то же время композит  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ @MIL-88a продемонстрировал изотерму типа II, характерную для непористых или макропористых систем. Это свойство объясняется вкладом наночастиц  $Fe_2O_3$ . Выраженная петля гистерезиса в изотерме  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ @MIL-88a связана с капиллярной конденсацией азота в мезополостях. Её форма соответствует типу H3 по классификации IUPAC, типичной для пор пластинчатой формы. Такие полости могут соответствовать пространствам между частицами в агломератах.

Изотермы сорбции водорода были измерены для обоих образцов, при этом наблюдалась обратная зависимость (рисунок 6.6 б). Образец  $\mu$ MIL-88a адсорбировал 0,63 мас.% водорода при давлении 790 мм рт. ст., тогда как композит  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ @MIL-88a показал ёмкость по водороду 0,17 мас.% при том

же давлении. Обе изотермы физической адсорбции — азота и водорода — были измерены при температуре 77 К, которая соответствует температуре кипения азота. В этих условиях азот может адсорбироваться на поверхности твёрдого тела за счёт капиллярной конденсации в мезопорах и заполнения микропорного объёма.

Однако критическая температура водорода составляет 33 К, и при 77 К его физическая адсорбция ограничивается образованием мономолекулярного слоя на поверхности без капиллярной конденсации. Это объясняет, почему микропористый образец  $\mu\text{MIL-88a}$  продемонстрировал более высокую ёмкость по водороду, чем композит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ , содержащий непористый компонент  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и мезопоры в агломератах.

## 6.6 Изучение магнитных свойств

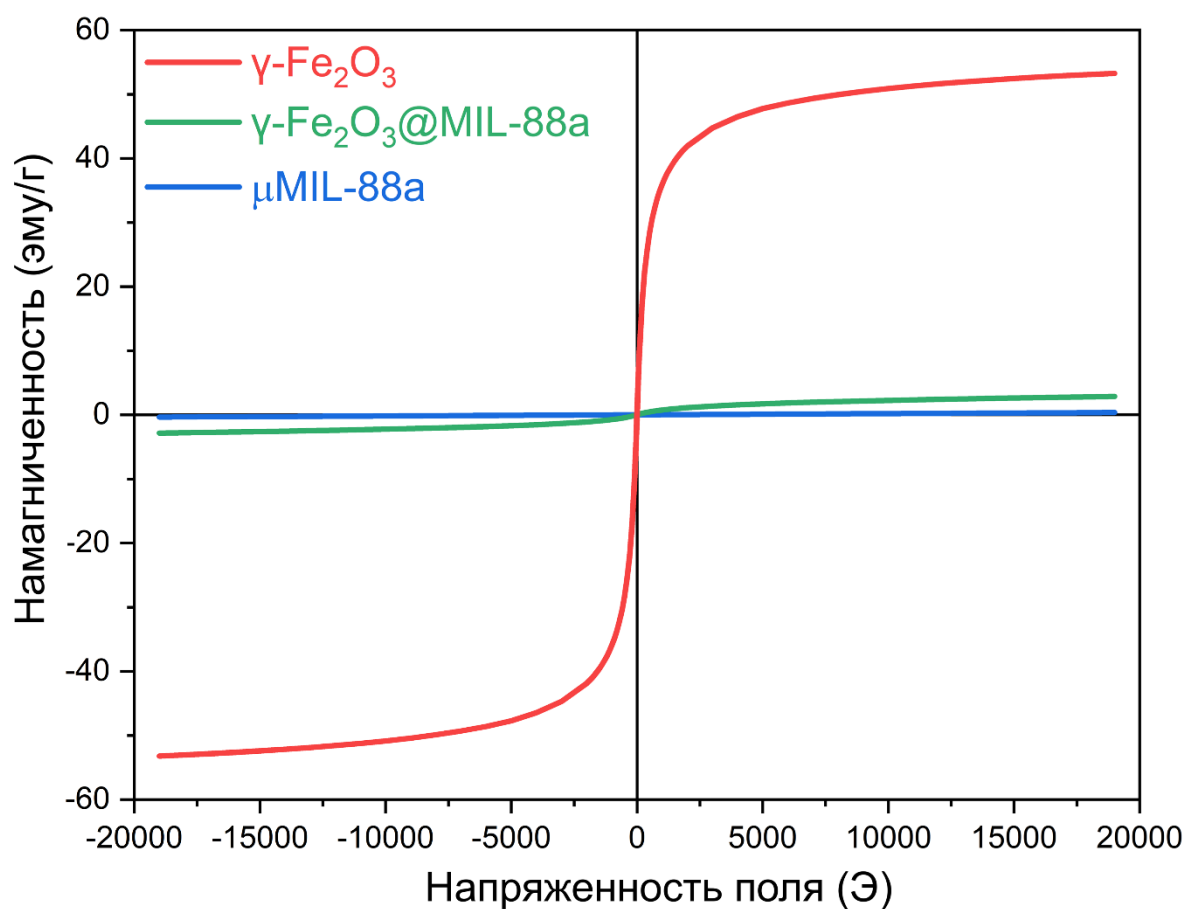
Результаты измерений магнитных петель гистерезиса для наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\mu\text{MIL-88a}$  и композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  (рисунок 6.7) суммированы в таблице 6.1.

Образец  $\mu\text{MIL-88a}$  проявлял парамагнитные свойства и не достигал насыщения даже при максимальном приложенном магнитном поле. Парамагнетизм данного образца объясняется тем, что атомы железа не образуют частицы с доменной структурой, а локализованы исключительно в координационных узлах МОК.

Образец  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  состоял из магнитных наночастиц. При увеличении внешнего магнитного поля наблюдалась тенденция к насыщению. Магнитный момент при 19 кЭ оценивался в  $39,9 \text{ эму} \cdot \text{г}^{-1}$ . Коэрцитивная сила составила примерно 21 Э, что соответствует  $\gamma$ -фазе оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) со средним размером частиц менее 9 нм [164, 165].

Образец  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  не достигал магнитного насыщения даже при максимальном магнитном поле. Это связано с его составом — он представляет собой смесь магнитных наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и парамагнитных кристаллов  $\text{MIL-88a}$ . Магнитный момент при 19 кЭ составлял  $2,9 \text{ эму} \cdot \text{г}^{-1}$ . Этот образец

практически не имел остаточной намагниченности и характеризовался на порядок меньшей коэрцитивной силой, чем чистый  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



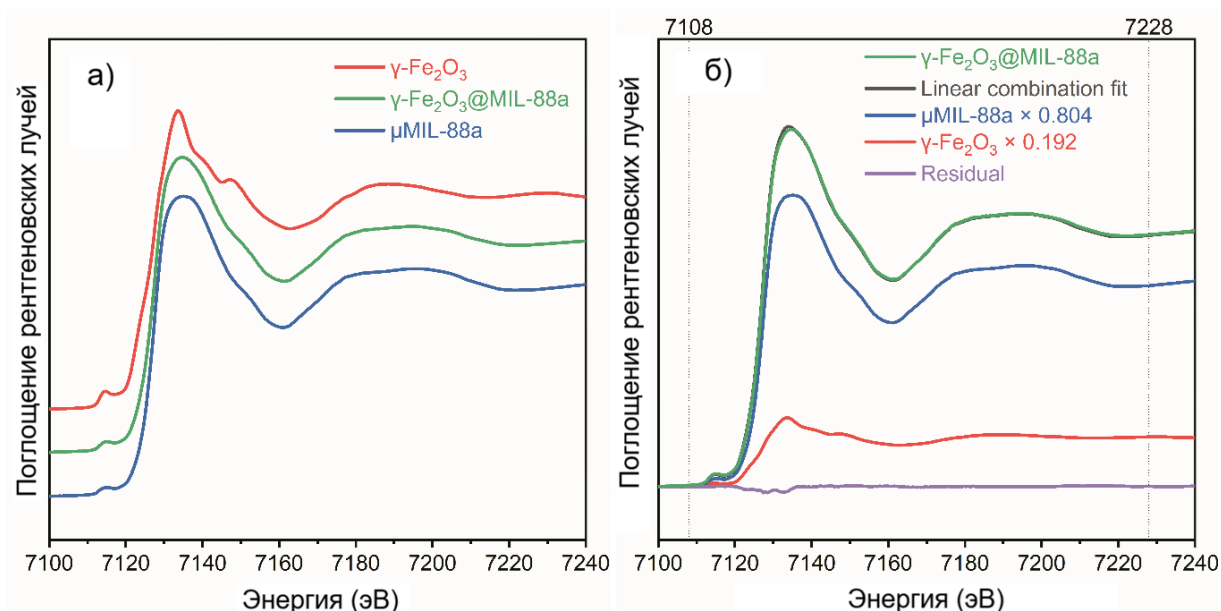
**Рисунок 6.7** – Петли гистерезиса кривых намагничивания синтезированных образцов

**Таблица 6.1** – Измерения магнитных свойств магнитных нанокompозитов

Образец	Коэрцитивная сила, Э	Остаточная намагниченность, $\text{эму}\cdot\text{г}^{-1}$	Намагниченность насыщения, $\text{эму}\cdot\text{г}^{-1}$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	21.0	1.8	39.9
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@$ MIL- 88a	3.6	< 0.01	2.9

## 6.7 Тонкая структура рентгеновского поглощения вблизи края

XANES-спектры за К-краем поглощения железа для наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  и образца  $\mu\text{MIL-88a}$  представлены на рисунке 6.8 (а). Положение края поглощения спектров соответствует степени окисления  $\text{Fe}^{3+}$ . С одной стороны, это согласуется с ранее опубликованными исследованиями XANES для MIL-88a [166]. С другой — данный результат служит дополнительным подтверждением наличия  $\gamma$ -фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , поскольку оксид железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  часто путают с другой шпинельной магнитной фазой  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , содержащей атомы железа в смешанной степени окисления [135].



**Рисунок 6.8** – а) спектры XANES, измеренные для наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (красный), композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  (зеленый) и  $\mu\text{MIL-88a}$  (синий).

б) Результаты линейного комбинационного анализа (серый) спектров  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  композита XANES (зеленый) с использованием двух компонентов: наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (красный) и  $\mu\text{MIL-88a}$  (синий). Остаток показан фиолетовым цветом. Диапазон соответствия отмечен пунктирными линиями при 7108 эВ и 7228 эВ

Хотя спектры композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  в целом схожи со спектрами  $\mu\text{MIL-88a}$ , магнитные измерения указывают на присутствие в композите

магнитной фазы. Это позволяет предположить, что  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  представляет собой смесь магнитной фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и парамагнитной фазы  $\mu\text{MIL-88a}$ . Таким образом, спектры  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\mu\text{MIL-88a}$  можно рассматривать как спектры чистых компонентов, которые воспроизводят суммарный спектр композита.

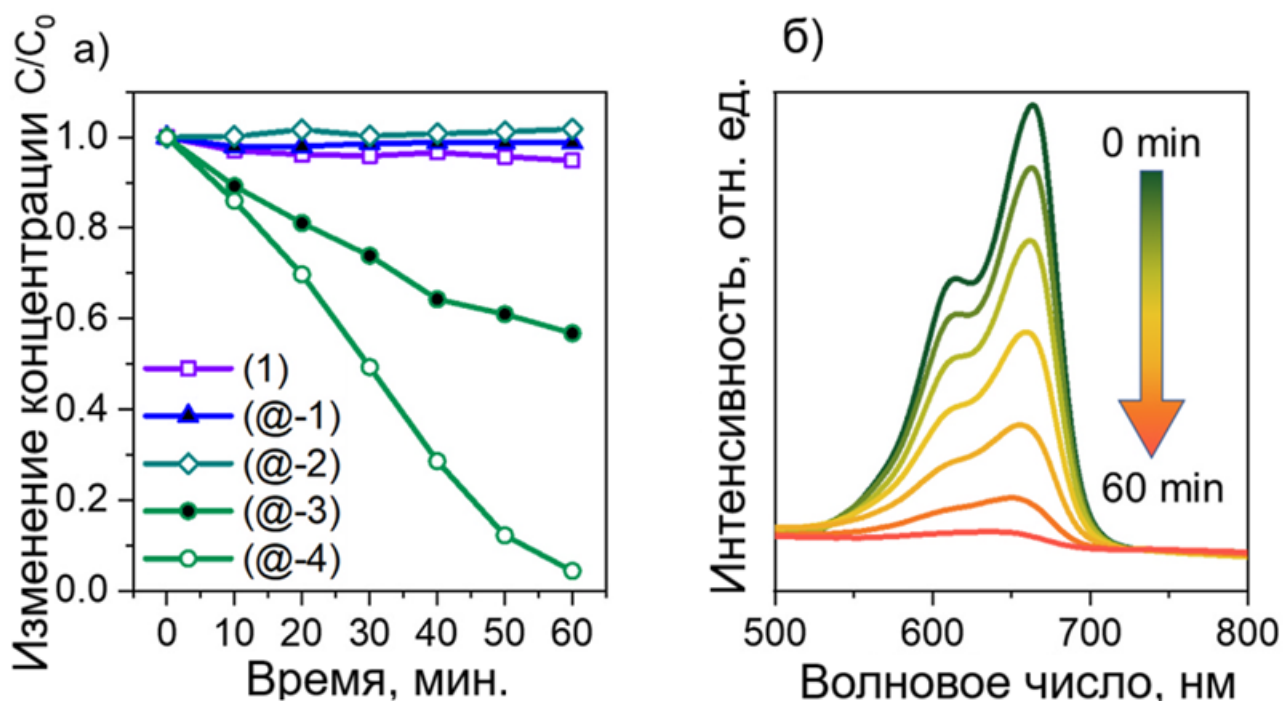
Для проверки этой гипотезы был проведён анализ методом линейной комбинации спектров (LCF), использованный для количественной интерпретации данных XANES.

На основании анализа LCF (рисунок 6.8 б) была выполнена количественная оценка содержания атомов железа, соответствующего фазам  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\mu\text{MIL-88a}$  в составе композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ . Для аппроксимации использовались спектры  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\mu\text{MIL-88a}$  в качестве эталонных. Процедура подгонки, выполненная в различных энергетических диапазонах, дала согласованные результаты.

По данным анализа LCF было установлено, что более 80 ат.% атомов железа в композите  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  принадлежат фазе  $\mu\text{MIL-88a}$ , а менее 19 ат.% — фазе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Приблизительная оценка массовой доли (wt%)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и MIL-88a на основе результатов LCF показала, что композит содержит около 10 мас.%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Эта оценка находится в хорошем согласии с результатами магнитных измерений и термогравиметрического анализа (ТГА), обсуждёнными выше.

## **6.8 Определение фотокаталитической активности**

Фотокаталитические свойства синтезированных образцов были исследованы в реакции разложения метиленового синего (МС) в водном растворе перекиси водорода. На рисунке 6.9 представлен спектр поглощения МС. Пики при 664 и 612 нм соответствуют серо-азотной сопряжённой системе [167]. Первый пик обычно приписывают мономеру МС, а плечо при 612 нм — образованию димера [168]. Пик при 290 нм связан со структурой фенотиазина.



**Рисунок 6.9** – (а) График каталитической эффективности разложения МС в зависимости от времени в системах:

(1) МС +  $H_2O_2$  + свет, (@-1) МС +  $\gamma-Fe_2O_3@MIL-88a$ ,

(@-2) МС +  $\gamma-Fe_2O_3@MIL-88a$  + свет, (@-3) МС +  $\gamma-Fe_2O_3@MIL-88a$  +  $H_2O_2$ ,

(@-4) МС +  $\gamma-Fe_2O_3@MIL-88a$  +  $H_2O_2$  + свет. (б) Последовательные спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах для разложения МС, катализируемого образцом  $\gamma-Fe_2O_3@MIL-88a$  (условия (@-4))

В целом, обесцвечивание раствора МС может быть результатом сорбции или каталитического разложения. Для исключения влияния сорбции были проведены контрольные эксперименты: образцы  $\gamma-Fe_2O_3@MIL-88a$  и  $\mu MIL-88a$  смешивали с раствором МС без добавления  $H_2O_2$  (таблица 6.2 условия (@-1), (@-2), ( $\mu$ -1), ( $\mu$ -2)). Однако значительных изменений не наблюдалось, что позволило заключить, что основным механизмом деградации МС является каталитический процесс.

Интенсивность всех полос поглощения постепенно снижалась (рисунок 6.9 б). Было отмечено смещение пика с 664 нм до 656 нм после 50 минут фотокатализа, что указывает на ступенчатое деметилирование МС в ходе окислительной деградации [169]. Снижение интенсивности всех пиков

соответствовало процессу разложения. Через 60 минут спектр не содержал новых полос, подтверждая отсутствие устойчивых промежуточных продуктов.

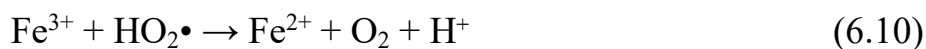
**Таблица 6.2** – Условия эксперимента по деградации МС.

«К» - константу скорости в соответствии с псевдопервым порядком

Образец	МС	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Light	K, min <sup>-1</sup>	
γ-	+	+	+	Нет	1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-88a</b>	+	-	-	Нет	@-1
	+	-	+	Нет	@-2
	+	+	-	0.0103	@-3
	+	+	+	0.0408	@-4
<b>μMIL-88a</b>	+	-	-	Нет	μ-1
	+	-	+	Нет	μ-2
	+	+	-	Нет	μ-3
	+	+	+	0.0930	μ-4
<b>γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	+	+	-	Нет	γ-1
	+	+	+	Нет	γ-2

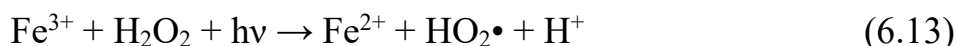
Жидкая фаза после катализа была проанализирована для определения продуктов реакции. По данным FTIR, жидкая фаза содержала сульфат-анионы и оксид железа, покрытый фумаровой кислотой, что свидетельствует о частичном разложении катализатора. Образование SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> также было подтверждено выпадением белого осадка при добавлении раствора BaCl<sub>2</sub>. Следовательно, метиленовый синий разлагался до неорганических продуктов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Как отмечено во введении, MIL-88a использовался в качестве катализатора Фентон-подобных реакций. Классический процесс Фентона связан с повышением окислительного потенциала H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> за счёт ионов металлов. Механизм был впервые описан в 1894 году Фентоном для ионов Fe<sup>2+</sup> [170]. Основные стадии реакции следующие [171]:



На первой стадии  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$  под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием  $\bullet\text{OH}$ -радикалов, разрушающих органические загрязнители.  $\text{Fe}^{3+}$  далее восстанавливается, обеспечивая новый приток  $\text{Fe}^{2+}$  для генерации  $\bullet\text{OH}$ . Однако накопление  $\text{Fe}^{3+}$  со временем тормозит образование радикалов, что ограничивает процесс.

УФ-излучение способствует фотохимическому восстановлению  $\text{Fe}^{3+}$  — так называемому фото-Фентон-процессу [172], который повышает скорость деградации органики. Эти стадии описываются реакциями [171]:



Образец  $\mu\text{MIL-88a}$  проявил фотокаталитическую активность в соответствии с механизмом фото-Фентона. При освещении  $\mu\text{MIL-88a}$  полностью обесцвечивал раствор МС за 30 минут, тогда как в темноте изменений не наблюдалось даже через час. Это указывает, что при освещении  $\text{H}_2\text{O}_2$  восстанавливает  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\mu\text{MIL-88a}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ , образуя  $\bullet\text{OH}$ -радикалы, которые и разрушали МС.

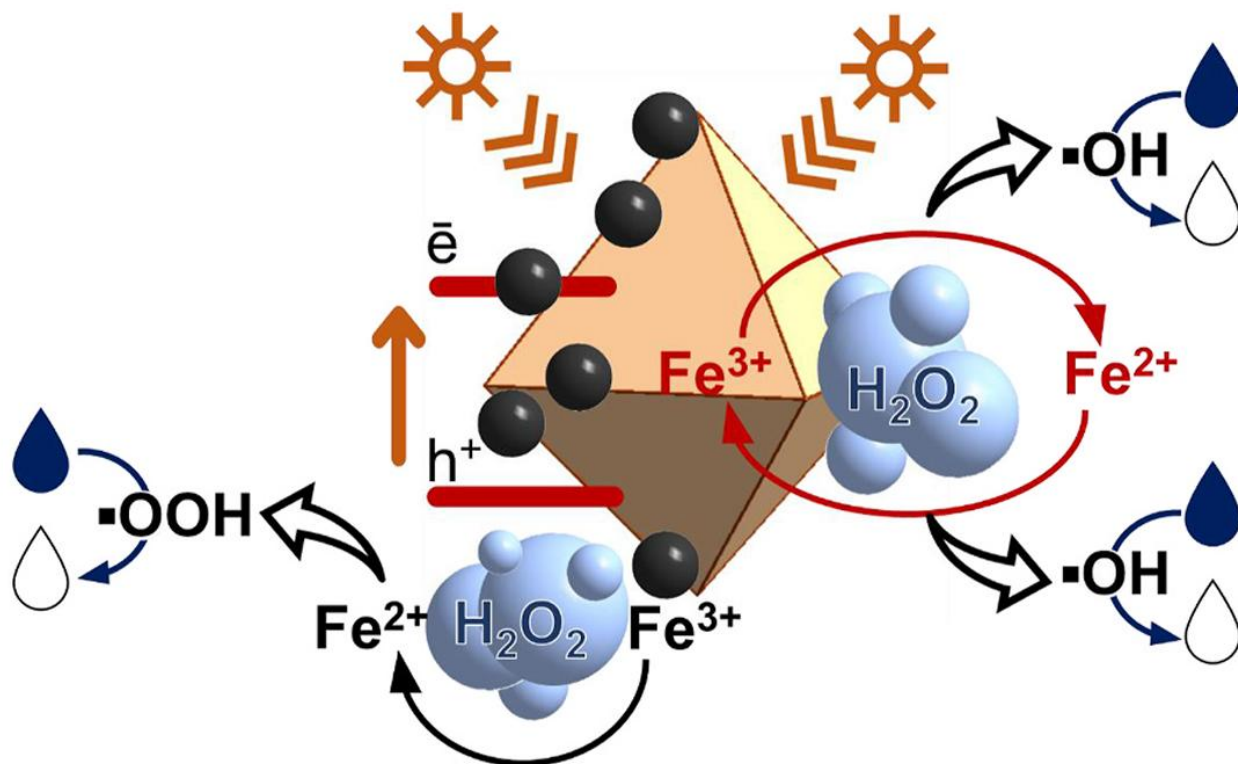
Наноккомпозит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ , в отличие от кристаллического  $\mu\text{MIL-88a}$ , проявлял каталитическую активность даже без освещения — за 1 час разлагалось порядка 40% МС. Это можно объяснить усилением реакции за счёт наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Однако чистый наноматериал  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не проявлял активности, но его внедрение в структуру  $\text{MIL-88a}$  усилило каталитические свойства наноккомпозита.

В полученном композите  $\text{Fe}^{3+}$  на поверхности наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  способен реагировать с  $\text{H}_2\text{O}_2$  даже без присутствия света, образуя  $\bullet\text{OON-}$ радикалы и переход атомов  $\text{Fe}^{2+}$ . Последние затем взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

генерируя  $\bullet\text{OH}$  (уравнение 6.7). Однако скорость реакции ниже, так как восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  протекает медленно, а окислительный потенциал  $\bullet\text{OON}$  меньше, чем у  $\bullet\text{OH}$ . Это объясняет более низкую скорость деградации МС.

Под действием света  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  демонстрировал повышенные фотокаталитические свойства — МС полностью разлагался за 1 час. Скорость деградации была ниже, чем у  $\mu\text{MIL-88a}$ , что связано с разной морфологией кристаллов MIL-88a. Стержнеобразная форма  $\mu\text{MIL-88a}$  более благоприятна для реакций Фентон-подобного типа [148].

Образец  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  состоит из кристаллов MIL-88a и частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые напрямую не катализируют реакцию, но способствуют восстановлению  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом,  $\text{Fe}^{2+}$  формируется как из структуры MIL-88a (по фото-Фентон-механизму), так и из  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  благодаря полупроводниковым свойствам MIL-88a (рисунок 2.10). Оба типа  $\text{Fe}^{2+}$  взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , генерируя  $\bullet\text{OH}$  для разрушения МС.



**Рисунок 6.10** – Схема фотокаталитического процесса деградации МС с использованием образца  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$

Наноккомпозит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  обладает магнитными свойствами, что упрощает отделение от раствора и повторное использование катализатора с помощью магнитного поля.

Испытания на рециклинг показали, что материал стабилен в течение двух циклов, однако начиная с третьего эффективность снижается в 4 раза. По данным РФА, FTIR и ТГА после третьего цикла наблюдалось существенное разрушение структуры. MIL-88a деградировал из-за кислой среды реакционной смеси (рН снижался с 4.6 до 4.0 за 1 час). Как показано в [173], нанесение защитной оболочки может значительно повысить устойчивость MIL-88a в кислых условиях.

В данной части работы представлен новый одностадийный электролитический синтез наноккомпозита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ . В отличие от других методов получения MIL-88a и его композитов, этот подход не требует специальных или экстремальных условий. Композит был синтезирован при комнатной температуре и за короткое время. Кроме того, синтез не использовал опасные или токсичные реагенты.

Образец  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  состоял из ромбических нанокристаллов MIL-88a и магнитных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Электрохимический синтез интерпретируется как многоступенчатый процесс. На первой стадии в реакционной смеси формировались виды оксида железа в результате растворения анода Fe. Часть этих кластеров служила нуклеационной основой для роста MIL-88a, формируя алмазоподобные наночастицы МОК. Другая часть кластеров железа формирует магнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, предложенная электрохимическая методика позволила получить композит MIL-88a с ромбовидными нанокристаллами и магнитными наночастицами на их поверхности в одну стадию при комнатной температуре.

На основании анализа XANES, а также полученных данных РФА было доказано, что магнитный наноккомпозит формирует в основном фазу  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Полученный композит обладает магнитными свойствами, что дает

возможность отделять его от реакционной смеси с помощью постоянного магнита.

Композит был применён для фото-Фентонного разложения МС в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Магнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  усиливали каталитические свойства материала. Даже без воздействия света магнитный композит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ ) преобразовывал 40% МС за один час. Чистые компоненты  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и стержнеобразный MIL-88a не проявляли активности без освещения, что доказывает успешность создания каталитически активного композита.

Кроме того, частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обеспечивают магнитный отклик композита, что является значительным преимуществом для гетерогенных катализаторов. Полученный композит может быть собран из реакционной смеси с помощью постоянного магнита для повторного использования.

Мы предполагаем, что предложенный одностадийный электролитический синтез магнитного композита для фото-Фентонного разложения красителей может быть использован для очистки сточных вод.

В результате проведенных исследований было сформулировано **второе положение**, выносимое на защиту:

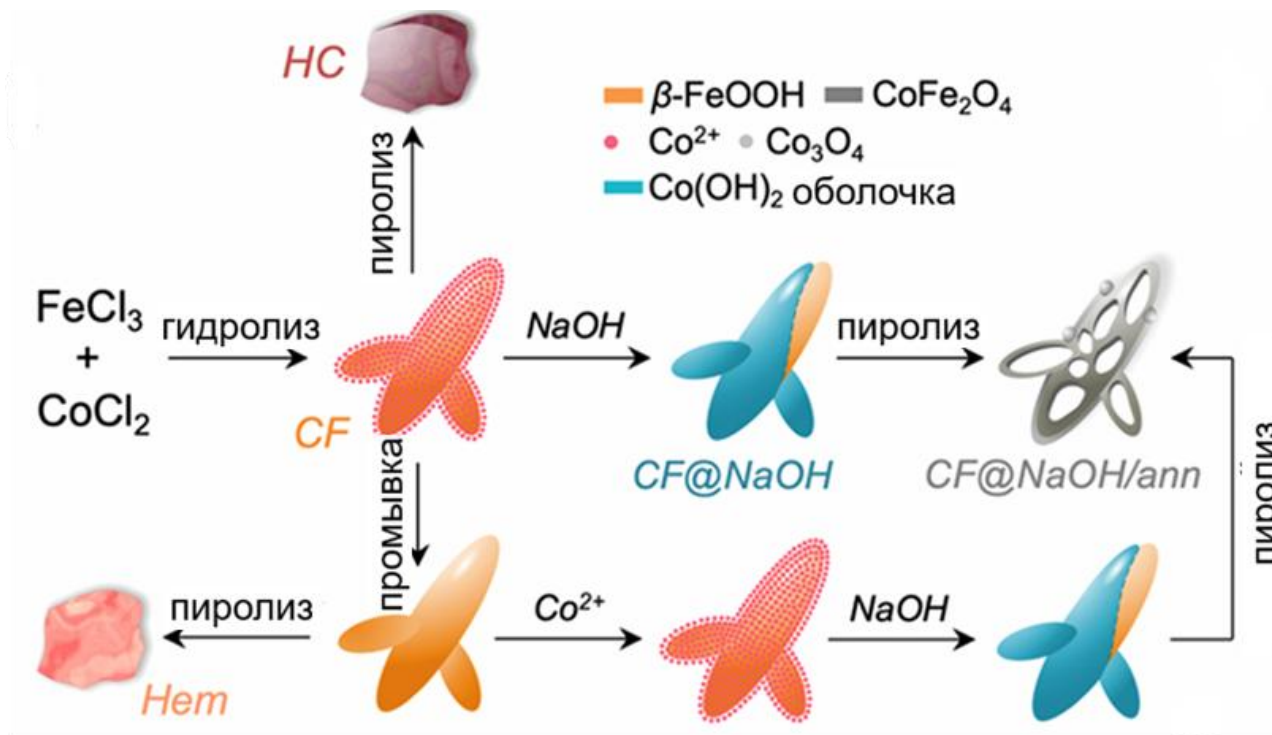
«Формирование нанокompозита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88A}$  в рамках одностадийного электрохимического синтеза приводит к возникновению функционально связанной иерархической структуры, в которой магнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  выступают центрами переноса заряда и генерации активных форм кислорода, а их взаимодействие с каркасной структурой MIL-88A обеспечивает появление каталитической активности в реакции разложения метиленового синего, а также возможность магнитного управления и сепарации материала».

## 7 ГЛАВА 3 РЕНТГЕНОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ И ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ Fe/Co-НАНОЧАСТИЦ

В третьей части диссертационного исследования представлен многостадийный синтез стержнеобразных магнитных наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , дающий мезопористые шпинели, подтвержденные ПЭМ/EDS, РФА. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) с линейной комбинацией спектров на К-краях Fe/Co установлено фазовое и атомное соотношение на каждом этапе формирования стержнеобразных магнитных наночастиц: для Fe —  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{O}_h$  ~62–69%,  $\text{T}_d$  ~31–33%, LCF: 82–89%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  + 6–17%  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  + ~4%  $\text{FeO}$ , R-фактор 0.001–0.002); для Co —  $\text{T}_d^{2+}$  преобладает (~74%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  + 9–28%  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$   $\text{O}_h^{2+}$  + 6–17%  $\text{Co}(\text{OH})_3$   $\text{O}_h^{3+}$ , R 0.005–0.008). Примененный метод позволил точно отследить изменения окисления/координации ( $\text{O}_h/\text{T}_d$ ) на всех этапах синтеза, определяющие фазы/магнитные свойства [A3].

### 7.1 Синтез стержнеобразных магнитных наночастиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Первый этап синтеза стержнеобразных наночастиц происходит путем смешения раствора  $\text{FeCl}_3$  с концентрацией 0.02 М и раствора  $\text{CoCl}_2$  с концентрацией 0.01 М. Полученную смесь помещали в круглодонную колбу объемом 250 мл с двумя горловинами, оснащенную термометром и конденсатором, и перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. Затем раствор нагревали до 90 °С и перемешивали при этой температуре 2 часа. Чтобы выделить образовавшиеся наночастицы первой стадии, полученный коллоидный раствор после охлаждения до комнатной температуры центрифугировали (6000 об/мин, 30 минут) на центрифужных фильтрах (Amicon Ultra-15, 30 кДа), а полученный пастообразный осадок сушили в вакууме. Полученные наночастицы обозначали как образец "CF".



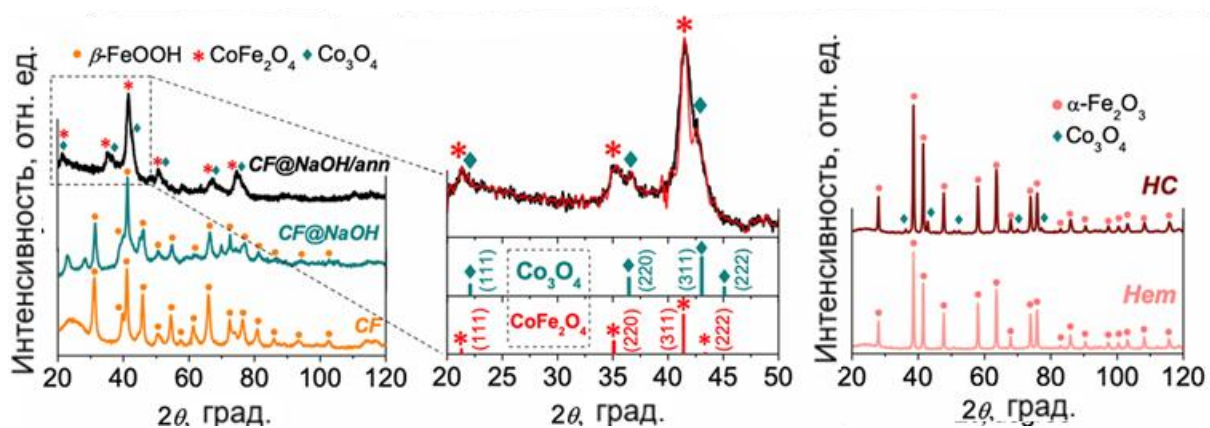
**Рисунок 7.1** – Схема синтеза стержнеобразных магнитных наночастиц

Этап осаждения наночастиц происходит с первого шага: полученный коллоидный раствор наночастиц после гидролиза (шаг 1) заливали в 50 мл раствора NaOH с концентрацией 1 М при 90 °С и перемешивали 30 минут. После охлаждения до комнатной температуры осадок отделяли центрифугированием (6000 об/мин, 10 минут), повторно диспергировали в дистиллированной воде (30 мл) и промывали на центрифужных фильтрах до достижения  $\text{pH} = 7$ . Очищенный концентрированный коллоид передавали в круглодонную колбу и сушили в вакууме. Полученные наночастицы обозначали как образец "CF@NaOH".

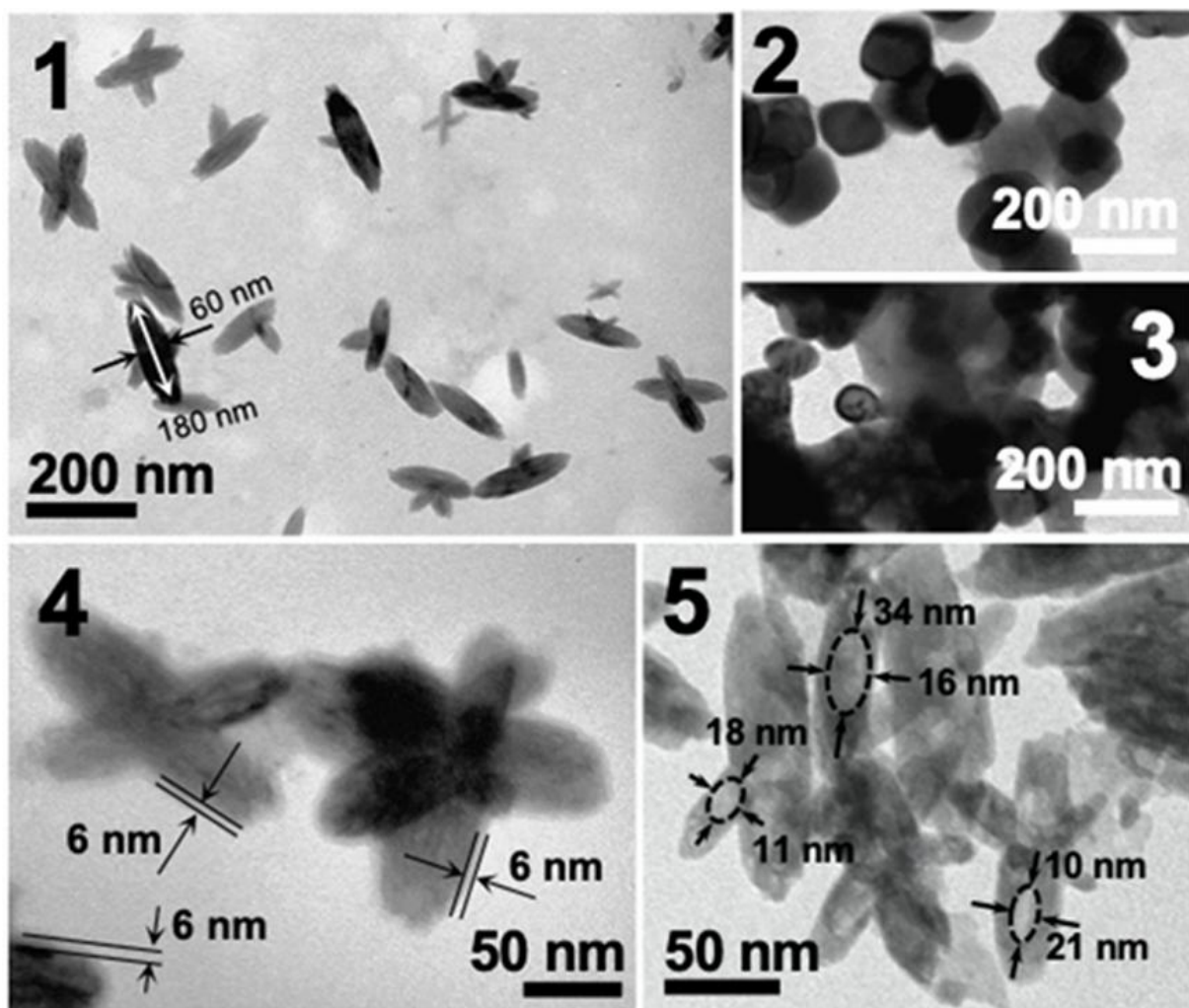
Последний этап формирования наночастиц из сухого порошка CF@NaOH отжигали при 500 °С в течение 2 часов в воздушной атмосфере. Полученный порошок наночастиц не подвергали дополнительным очистным процедурам. Образец обозначали как "CF@NaOH/ann". Схема последующих этапов синтеза наночастиц показана на рисунке 7.1.

## 7.2 Определение структуры, формы и размера синтезированных стержнеобразных магнитных наночастиц

Сначала была подготовлена матрица на основе высококачественных наночастиц оксигидроксида железа (FeOOH) стержнеобразной формы. Для этого использовали метод принудительного гидролиза и в качестве основного прекурсора – хлорид железа (III) (рисунок 7.1). На рисунке 7.3(1) показано, что синтезированные наночастицы (образец CF) имеют морфологию стержней, включая как дендритные структуры, так и неразветвленные стержни. Средняя длина стержней составляет около 130 нм, а коэффициент формы – 3,5. Боковой рост наночастиц связан с влиянием ионов хлора, которые, как показано ранее, являются ключевыми факторами гетерогенной нуклеации, приводящей к образованию октаподобных/разветвленных наноструктур [174, 175]. Рентгенодифракционный (РФА) рисунок образца CF соответствует чистой тетрагональной фазе  $\beta$ -FeOOH (параметры ячейки:  $a=10.515(3)$  Å,  $c=3.029(1)$  Å, пространственная группа I4/m), идентичной по данным JCPDS #34-1266, что соответствует порошковому дифракционному рисунку стандартного акатанита (рисунок 7.2). Образованные мостики Fe–OH–Fe и Fe–O–Fe в процессе оляции и оксоляции между лигандом OH и H<sub>2</sub>O вызывают нуклеацию фазы FeOOH, которая относится к тетрагональной симметрии и способствует росту одномерных стержневых структур в направлении [001] [176]. Химическая реакция может быть описана как  $Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeOOH + 3H^+$ . Размер и морфология полученных наночастиц зависят не только от исходной концентрации раствора FeCl<sub>3</sub>, но и от наличия различных добавок катионов/анионов, а также от общего значения pH. Оптимальное значение pH для получения  $\beta$ -FeOOH наночастиц стержневой формы с высоким выходом составляет примерно 2.2, что совпадает с результатами работы Musić S. [177]. Более того,  $\beta$ -FeOOH способен адсорбировать многочисленные двух- и трехвалентные ионы металлов, такие как Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> и другие, при этом их присутствие в гидролизующем растворе FeCl<sub>3</sub> способствует росту хорошо определенных, высококристаллических  $\beta$ -FeOOH наночастиц [178].



**Рисунок 7.2** – Рентгеновские дифракционные спектры наночастиц с увеличенным фрагментом спектра образца CF@NaOH/ann в диапазоне 20–50° для шпинели



**Рисунок 7.3** – Яркостные ПЭМ-изображения полученных наночастиц: (1) CF, (2) Hem, (3) HC, (4) CF@NaOH и (5) CF@NaOH/ann

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) показала, что отношение  $\text{Co}/(\text{Fe} + \text{Co})$  в наночастицах CF составляет 1.7 моль %, что хорошо совпадает с ранее опубликованными данными для  $\text{Cu}^{2+}$  и свидетельствует об адсорбции  $\text{Co}^{2+}$  на поверхности  $\beta\text{-FeOOH}$  наночастиц путем комплексообразования с гидроксильными группами на поверхности наночастиц согласно реакции  $-\text{FeOH} + \text{Co}^{2+} \leftrightarrow -\text{FeOCo}^+ + \text{H}^+$  [178]. Энергетически-дисперсионный рентгеновский анализ (EDS) не выявил следов кобальта в наночастицах CF после многократной промывки чистой водой ( $3 \times 50$  мл) с использованием центрифужных фильтров, что указывает на десорбцию  $\text{Co}^{2+}$  с поверхности наночастиц. Отжиг порошка CF без кобальта при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в воздушной атмосфере привел к формированию наночастиц алмазовидной формы (образец Нем) чистой ромбоэдрической фазы гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $a = 5.039(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.763(1) \text{ \AA}$ , пространственная группа R-3c) с размером кристаллитов около 90 нм (рисунки 7.3 (2) и 7.2). Другие фазы, включая соединения кобальта, не были обнаружены. В то же время, отжиг наночастиц CF с адсорбированными ионами  $\text{Co}^{2+}$  привел к потере морфологии стержнеобразных наночастиц и рекристаллизации в смешанные фазы, состоящие из 95% гематита и 5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $a = 8.098(6) \text{ \AA}$ , пространственная группа Fd-3m) (рисунки 7.2 (3)), однако фаза  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  не была обнаружена, что свидетельствует об отсутствии химической связи между образовавшимися  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В то же время очевидно, что общее количество адсорбированных ионов  $\text{Co}^{2+}$  на наночастицах  $\beta\text{-FeOOH}$  недостаточно для образования стехиометрического  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Для увеличения концентрации  $\text{Co}^{2+}$  на поверхности наночастиц был применен подход «ядро–оболочка» и ионы  $\text{Co}^{2+}$  «запечатаны» добавлением раствора NaOH после формирования стержней  $\beta\text{-FeOOH}$ . Это вызывает мгновенное пересыщение  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$  (единиц роста) и приводит к образованию гидроксидной оболочки на поверхности наночастиц CF. Полученные изображения методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и элементное картирование методом энергетически

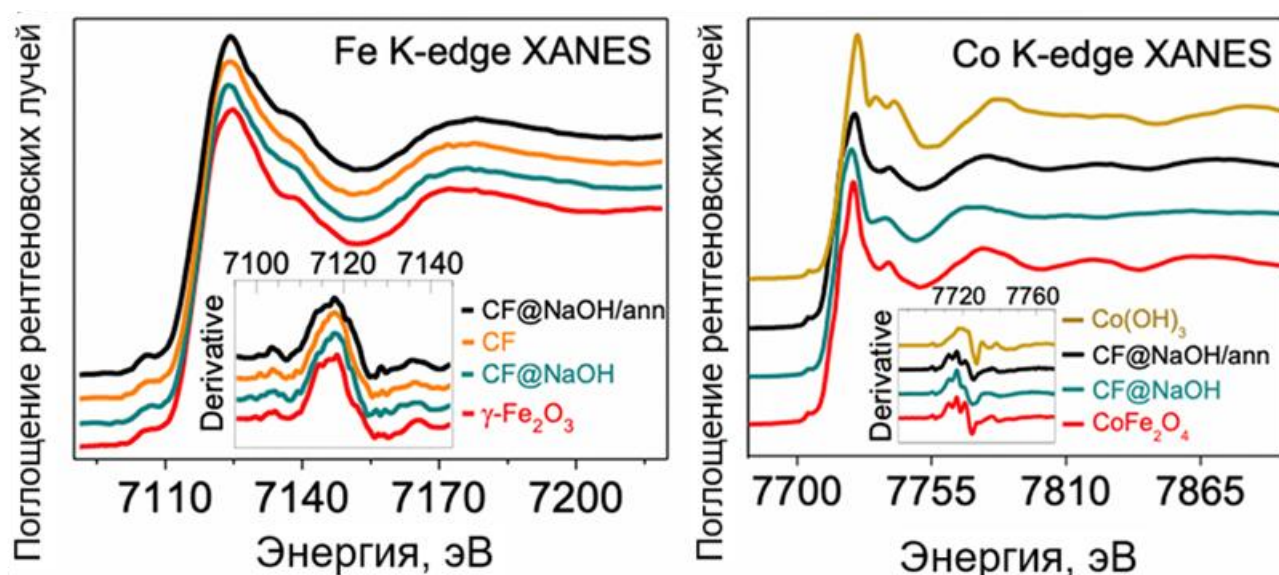
дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) отдельных наночастиц CF@NaOH (рисунок 7.3 (4)) показывают, что их ядро окружено тонкой оболочкой толщиной около 6 нм. Изображение рентгеновской дифракции наночастиц CF@NaOH по-прежнему указывает на доминирование фазы акаганита в образце CF@NaOH (рисунок 7.2), однако четких отражений  $\text{Co}(\text{OH})_2$  на РФА не наблюдается, вероятно, из-за его плохой кристалличности.

Далее наночастицы CF@NaOH подверглись отжигу при 500 °С в течение 2 часов в воздушной атмосфере. При этом сохранилась морфология наночастиц в форме стержней CF@NaOH/ann, однако наблюдается формирование большого количества как открытых, так и закрытых мезопор, неравномерно распределенных по всему ядру наночастиц (рисунки 7.3 (5)). Поры являются результатом дегидроксилирования  $\beta\text{-FeOOH}$  в процессе отжига, что приводит к образованию более плотно упакованной кристаллической фазы. Рентгенодифракционный рисунок отожженного образца CF@NaOH/ann демонстрирует полную рекристаллизацию  $\beta\text{-FeOOH}$  в новую фазу, при этом следов образования  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не выявлено (рисунок 3.2). Каждый отражательный пик состоит из двух дифракционных максимумов, расположение которых смещено на несколько градусов. Можно выделить две кубические шпинельные структуры: (1)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $a = 8.081(2) \text{ \AA}$ , пространственная группа Fd-3m) и (2)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $a = 8.382(4) \text{ \AA}$ , пространственная группа Fd-3m) в первом приближении, что хорошо согласуется с эталонными картами JCPDS #42-1467 для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и JCPDS #34-1266 для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  соответственно. Пики сильно расширены, что свидетельствует о малом размере кристаллитов формирующихся наночастиц CF@NaOH/ann. Высокое значение деформации (0.3%) указывает на присутствие деформаций и дислокаций, что характерно для наночастиц с большим количеством мезо- и макропор.

### **7.3 Определение локальной и атомной структуры Fe/Co наночастиц методом линейной комбинации спектров рентгеновского поглощения**

Чувствительная к небольшим изменениям степени окисления и локальной координации спектроскопия XANES, с помощью которой можно

отследить малые изменения степени окисления и локальной координации, даёт убедительные доказательства преобладания  $\text{Fe}^{3+}$  в структурах наночастиц CF, CF@NaOH и CF@NaOH/ann после каждого этапа синтеза. Спектры XANES за К-краем железа и их первая производная для наночастиц CF, CF@NaOH и CF@NaOH/ann показаны на рисунке 7.4. Похожее положение края поглощения рентгеновских лучей на уровне 7117 эВ хорошо согласуется с  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 7.4** – Спектры XANES за К-краями железа и кобальта для наночастиц и эталонных образцов (вставки показывают увеличенные участки в диапазоне 7095–7145 эВ для железа и 7685–7770 эВ для кобальта)

Рентгеновские спектры поглощения были измерены для образцов CF, CF@NaOH, CF@NaOH/ann, а также для набора эталонных образцов с разными состояниями координации и окисления металлов (таблица 7.1). Атомы железа имеют октаэдрическую координацию и степень окисления  $3+$  в структуре  $\text{Fe(AsAc)}_3$  [179-181]. Структура  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  характеризуется двумя неэквивалентными позициями атомов железа с октаэдрической и тетраэдрической координационной геометрией [129]. В структурах оксидов FeO [182] и CoO [183, 184] атомы металлов имеют октаэдрическую координацию со степенью окисления  $2+$ . Для  $\text{Co(AsAc)}_2$  [185] предлагалось планарно-квадратное окружение атомов  $\text{Co}^{2+}$ , что позже было опровергнуто [186]. Поэтому для  $\text{Co(AsAc)}_2$  рассматривали октаэдрическое окружение ионов

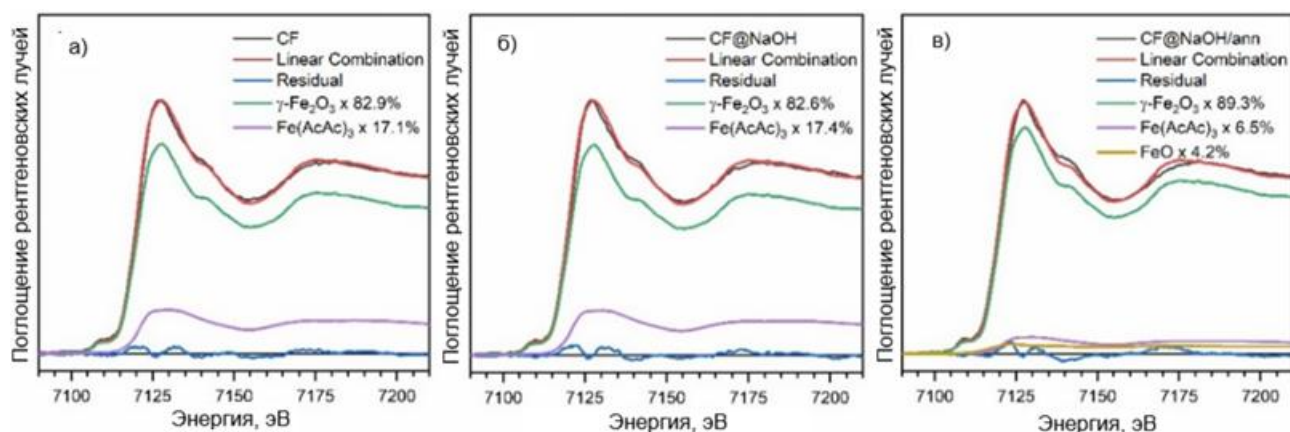
Co<sup>2+</sup>. Атомы кобальта в структуре Co(OH)<sub>3</sub>, как ожидается, имеют октаэдрическое окружение и степень окисления 3+. Смешанная структура CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> содержит атомы железа и кобальта; Fe занимает преимущественно октаэдрические позиции со степенью окисления 3+, Co – тетраэдрические позиции со степенью окисления 2+ [187].

**Таблица 7.1** – Координация металлов в эталонных образцах

<b>Эталонный образец</b>	<b>Координация металла</b>	<b>COD #</b>	<b>Источник</b>
<b>Fe(АсАс)<sub>3</sub></b>	<b>Fe-O<sub>h</sub><sup>3+</sup></b>	2002004	[179]
		8101133	[180]
		2241338	[181]
<b>γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe-O<sub>h</sub><sup>3+</sup> (62,5%)</b>	9006316	[129]
	<b>Fe-T<sub>d</sub><sup>3+</sup> (37,5%)</b>	9012692	[188]
<b>FeO</b>	<b>O<sub>h</sub><sup>2+</sup></b>	1011169	[189]
		9009766	[190]
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Fe-O<sub>h</sub><sup>3+</sup></b>	1533162	[187]
	<b>Co-T<sub>d</sub><sup>2+</sup></b>		
<b>Co(АсАс)<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>h</sub><sup>2+</sup></b>	4316513	[191]
<b>Co(OH)<sub>3</sub></b>	<b>O<sub>h</sub><sup>3+</sup></b>	DFT	-

Аппроксимации нормированных спектров XANES образцов CF, CF@NaOH и CF@NaOH/ann осуществлялась с помощью линейной комбинации эталонных спектров. Результаты аппроксимации в различных энергетических диапазонах показали воспроизводимость. На рисунке 7.5 представлены результаты лучшего линейного приближения по сравнению с экспериментальными спектрами. В таблице 7.2 приведена оценка содержания эталонных фаз для каждого образца. Концентрация различных степеней окисления и координаций Fe оценивалась на основе известного количества каждой координации Fe в эталонных образцах и результатов лучшего

линейного приближения. Аналогично выполнена аппроксимация спектров CF@NaOH и CF@NaOH/ann для атомов Co.

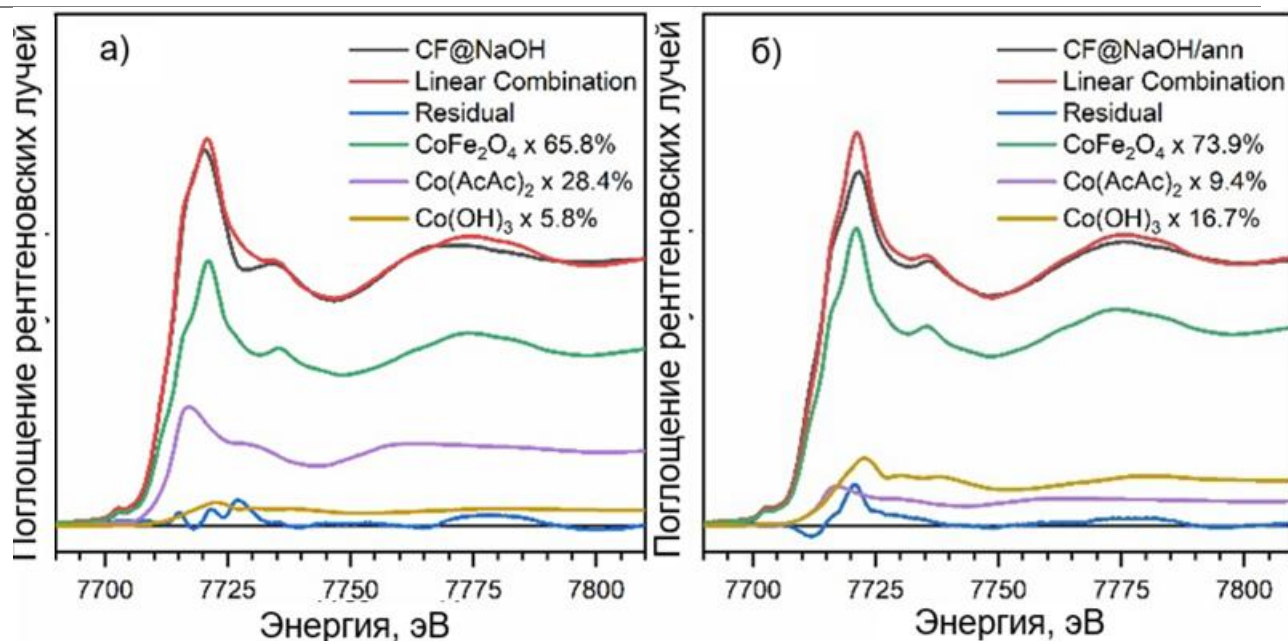


**Рисунок 7.5** – Спектры XANES с наилучшим соответствием

экспериментальных спектров за К-краем Fe образцов CF (а), CF@NaOH (б) и CF@NaOH/ann (в) с линейной комбинацией эталонных  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  и FeO

**Таблица 7.2** – Параметры локальной координации Fe полученные по результатам линейной комбинации спектров XANES и оценки степени окисления

Образец	Область аппроксимации, eV	R-фактор	Лучшее совпадение, фаза - %	Локальная координация, %		
				$\text{O}_h^{2+}$	$\text{O}_h^{3+}$	$\text{T}_d^{3+}$
CF		0.0013	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 82.9	-	68.9	31.1
			$\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ – 17.1			
CF@NaOH	7095 - 7195	0.0020	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 82.6	-	69	31
			$\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ – 17.4			
CF@NaOH/ann		0.0023	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 89.3	4.2	62.3	33.5
			FeO x 4.2%			



**Рисунок 7.6** – Наилучшее соответствие экспериментальных спектров XANES за К-краем Co образцов CF@NaOH (а) и образцов CF@NaOH/ann (б) с линейной комбинацией эталонных CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co(AcAc)<sub>2</sub> и Co(OH)<sub>3</sub>

Результаты аппроксимации в разных энергетических диапазонах (от 7695 эВ до 7745 эВ, от 7695 эВ до 7770 эВ, от 7695 эВ до 7795 эВ, от 7695 эВ до 7720 эВ) также показали хорошую воспроизводимость. На рисунке 7.6 показаны результаты лучшей аппроксимации, а в таблице 7.3 – оценка содержания эталонных фаз для каждого образца. Концентрация различных степеней окисления и координаций Co оценивалась на основе известных координаций Co в эталонных образцах (таблица 7.7) и результатов линейной аппроксимации.

**Таблица 7.3** – Параметры локальной координации Co полученные по результатам линейной комбинации спектров XANES и оценки степени окисления

Образец	Область аппроксимации, eV	R-фактор	Лучшее совпадение, фаза - %	Локальная координация, %		
				O <sub>h</sub> <sup>2+</sup>	O <sub>h</sub> <sup>3+</sup>	T <sub>d</sub> <sup>3+</sup>
CF@NaOH	7695 - 7795	0.0045	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 65.8	28.4	5.8	65.8
			Co(AsAc) <sub>2</sub> – 28.4			
			Co(OH) <sub>3</sub> – 5.8			
CF@NaOH/ann		0.0079	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 73.9	9.4	16.7	73.9
			Co(AsAc) <sub>2</sub> – 9.4			
			Co(OH) <sub>3</sub> – 16.7			

Лучшая аппроксимация спектров XANES наночастиц с помощью линейной комбинации спектров эталонных образцов  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe(AsAc)<sub>3</sub> (рисунок 7.6 и таблицы 7.2 и 7.3) показывает, что ионы Fe<sup>3+</sup> распределены между координацией O<sub>h</sub> (около 70%, шесть соседних атомов кислорода в октаэдрической координации) и T<sub>d</sub> (около 30%, четыре соседа кислорода в тетраэдрической координации) для образцов CF и CF@NaOH. Таким образом, преобладающая координация Fe<sup>3+</sup> в положениях O<sub>h</sub> в образцах CF и CF@NaOH определяется структурой акаханита в ядре наночастиц, тогда как присутствие Fe<sup>3+</sup> в позициях T<sub>d</sub> может указывать на локальные искажения атомов на поверхности наночастиц. Спектры XANES на к-крае кобальта и их первая производная (вставка на рисунке 7.5) также показывают аналогичное положение края и форму спектра для образцов CF@NaOH, CF@NaOH/ann и эталонного CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Тем не менее тщательный анализ выявляет небольшие

отклонения в форме главного пика в спектрах CF@NaOH в диапазоне 7718–7724 эВ, а также энергии положения второго (7736,5 эВ) и третьего (7767 эВ) максимума. Поэтому была проведена аппроксимация с помощью линейной комбинации спектров для количественного определения особенностей локальной атомной и электронной структуры атомов кобальта (рисунок 7.6 и таблицы 7.2 и 7.3). Результаты для образца CF@NaOH/ann показывают преобладание фазы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (~74%) с долей остатков, соответствующих октаэдрической координации  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  соответственно.

В результате проведенных исследований было сформулировано **третье положение**, выносимое на защиту:

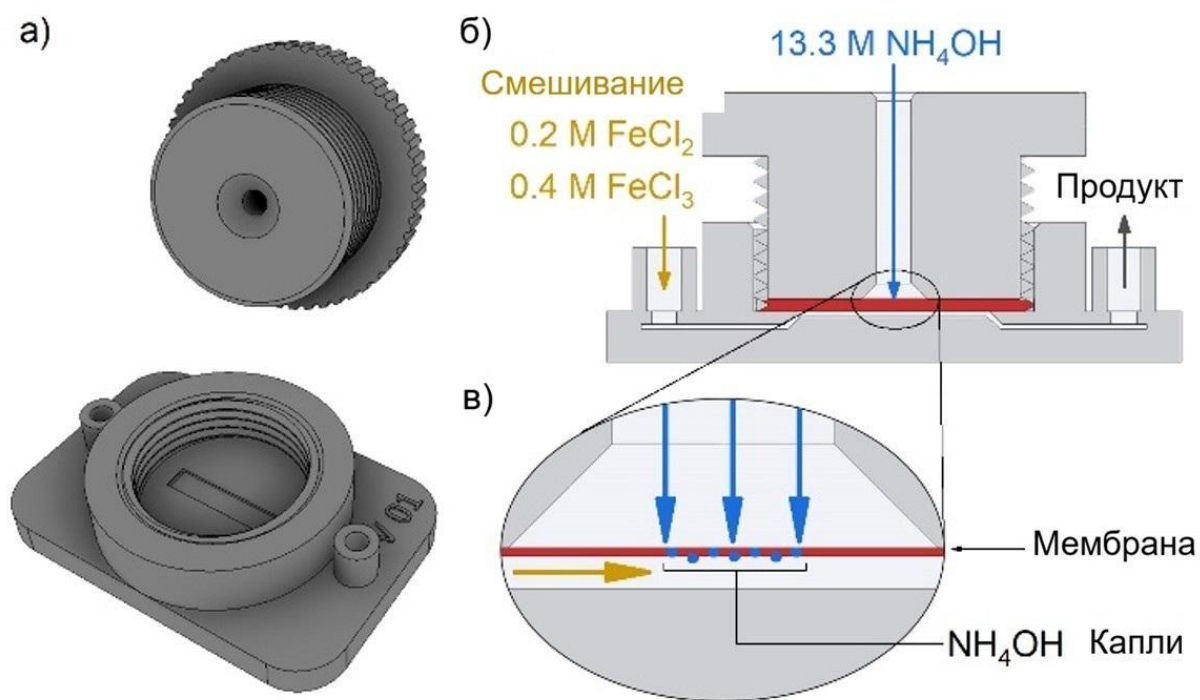
«При термической обработке стержнеобразных наночастиц на основе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  происходит преимущественное распределение Co в тетраэдрических позициях  $\text{T}_d^{2+}$ , тогда как Fe локализуется в октаэдрических позициях  $\text{O}_h^{3+}$ , что определяет формирование шпинельной структуры и обуславливает наблюдаемые магнитные характеристики наноматериала».

## 8 ГЛАВА 4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЕМКОСТИ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В четвертой главе диссертационного исследования показан микрофлюидный синтез магнитных наночастиц оксида железа с применением мембран для разбивки на мелкие капли и создания маленьких реакционных зон. Полученные наночастицы охарактеризованы современными методами, установлен размер получаемых наночастиц, структура и фазовый состав. Показана возможность применения наночастиц в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах за счет высокой емкости. Методом *operando* XAS и линейно комбинации отслеживали литирование анода [A4].

### 8.1 Микрофлюидный синтез магнитных наночастиц оксида железа

В микрофлюидном синтезе использованы безводные  $\text{FeCl}_2$  (97%) и  $\text{FeCl}_3$  (99,5%) (Alfa Aesar), гидроксид аммония (13,3 М) (Sigma Tech). Для синтеза использовалась бидистиллированная вода ( $18,2 \text{ МОМ} \cdot \text{см}^2$ ), очищенная с помощью системы Simplicity ultrapure water purifier. Мембранные шприцевые фильтры фирмы ALWSCI: политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэфирсульфон (ПЭС), нейлон, поливинилиденфторид (ПВДФ) и гидрофобный поливинилиденфторид (ПВДФ-ГФоб) с размером пор 0,45 мкм. Для эксперимента использовалась микрофлюидная система со шприцевым насосом. Микрофлюидное устройство было спроектировано и изготовлено с использованием DLP-3Д-принтера UV MAX (Asiga) (рисунок 8.1). Непрерывный поток гидроксида аммония (13,3 М) со скоростью 60 мл/ч пропускали через мембрану к смешанному водному раствору  $\text{FeCl}_2$  (0,2 М) и  $\text{FeCl}_3$  (0,4 М), протекающему с той же скоростью. Полученные образцы собирали, промывали дистиллированной водой и сушили в течение ночи.



**Рисунок 8.1** – (а) Две части напечатанного на 3Д-принтере микрофлюидного устройства для синтеза наночастиц оксида железа с использованием мембран для наполнения шприцев; (б) поперечное сечение напечатанного на 3Д-принтере микрофлюидного устройства; (в) зона реакции

Основополагающий принцип микрофлюидного соосаждения с использованием пористых мембран показан на поперечном сечении 3Д-печатного микрофлюидного устройства (рисунок 8.1 б): смесь прекурсоров железа поступает через первый вход микрочипа и реагирует с малыми каплями гидроксида аммония, которые проникают через пористую мембрану в реакционную зону (рисунок 8.1 в). Эти локализованные реакционные зоны играют ключевую роль в контроле размеров синтезируемых частиц и предотвращают закупорку каналов микрофлюидного чипа.

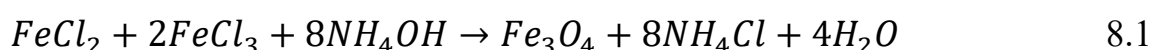
Для оптимизации выхода синтеза, морфологии, распределения частиц по размерам и фазового состава оксида железа был использован набор мембран, изготовленных из различных материалов. В таблице 8.1 представлены выходы реакций при использовании разных мембранных материалов. Очевидно, что материал мембраны играет решающую роль в эффективности синтеза.

Примечательно, что высокая степень выхода (~98 %) была достигнута при использовании мембраны из полиэфирсульфона (ПЭС), фторопластовая (ПТФЭ) и гидрофобная поливинилиденфторидная (ПВДФ) мембраны обеспечили хорошие результаты (79 % и 67 % соответственно). Напротив, использование гидрофильных мембран из ПВДФ и нейлона привело к низким выходам — 0,8 % и 2,6 %.

**Таблица 8.1** – Результаты выхода реакции в зависимости от материала используемой мембраны

Тип мембраны	ПТФЭ	ПЭС	Нейлон	ПВДФ	ПВДФ-ГФоб
Выход реакции, %	79	98	2.6	0.8	67

Выход реакции вещества рассчитывался на основе химического взаимодействия водного раствора хлоридов железа (II и III) с раствором гидроксида аммония по следующей схеме уравнений реакции:



Количество образующегося вещества определялось исходя из известной молярной концентрации и расхода раствора каждого из компонентов:

$$C_{(M)} = \frac{\nu}{V} \quad 8.3$$

где  $C_{(M)}$  — молярная концентрация,  $\nu$  — количество вещества,  $V$  — объем раствора.

Количество продукта вычислялось по минимальному количеству реагирующего вещества, после чего определялась его теоретическая масса:

$$m_{\text{теоретическая}} = M * \nu \quad 8.4$$

где  $M$  — молярная масса вещества.

Выход реакции рассчитывался по формуле:

$$\omega(\text{yield}) = \frac{m_{\text{измеренная}}}{m_{\text{теоретическая}}} \quad 8.5$$

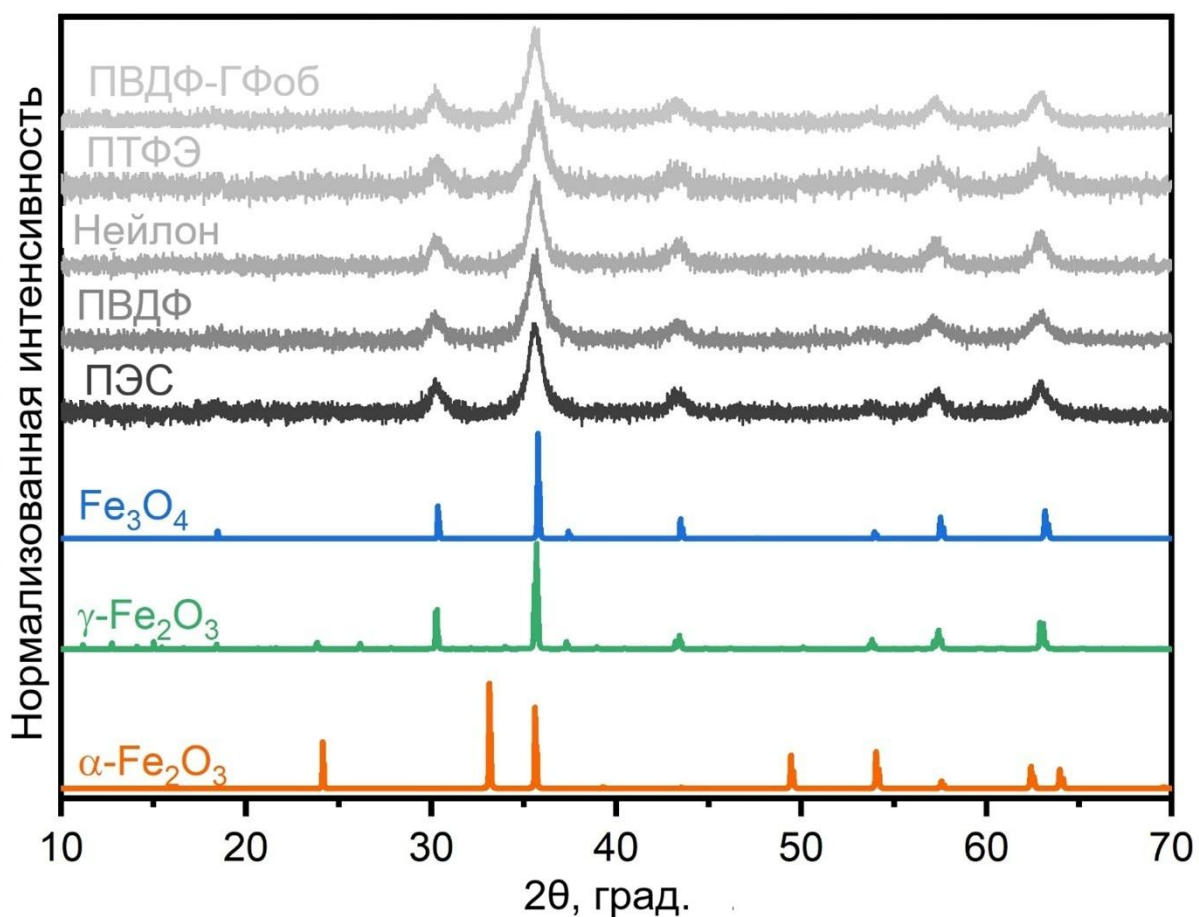
где  $m_{\text{измеренная}}$  — экспериментально измеренная масса полученного продукта,  $m_{\text{теоретическая}}$  — рассчитанная теоретическая масса.

## 8.2 Разработка и изготовление устройств технологией цифровой светодиодной проекции 3Д печати

Оптимальная топология чипа для использования шприцевых фильтрующих мембран в микрофлюидном синтезе была спроектирована (рисунок 8.1 а) и изготовлена с применением DLP-фотополимерного 3Д-принтера. Поперечное сечение канала составляло 3 мм в ширину и 400 мкм в глубину. Микрофлюидное устройство было изготовлено с использованием цифрового 3Д-принтера Asiga UV MAX (Asiga, Сидней, Австралия), работающего при длине волны 385 нм и интенсивности света 7,25 мВт/см<sup>2</sup>. Чтобы предотвратить расслоение печати от платформы сборки, толщина первого слоя была установлена на уровне 25 мкм с временем экспозиции 20 с. Последующие слои имели толщину 25 мкм, и каждый из них экспонировался в течение 1,2 с. Для минимизации расслоения слоёв в процессе печати использовалось вертикальное смещение (z-подъём) на 300 мкм. Температура печати поддерживалась на уровне 45 °С для оптимизации обрабатываемости смолы. Сразу после печати микрофлюидное устройство подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 минуты при частоте 80 кГц, после чего помещали в держатель для ручной промывки каналов IRS. После промывки каналы устройства снова подвергали ультразвуковой очистке и продували газообразным азотом. Наконец, устройство проходило послеполимеризацию (post-curing) в течение 2 минут с использованием УФ-лампы (DR-301C flash type, Asiga, Сидней, Австралия).

### 8.3 Определение фазового состава, формы и размера магнитных наночастиц

Результаты рентгеновской порошковой дифракции для синтезированных материалов были сопоставлены с эталонными дифракционными картинами кристаллических оксидов железа (рисунок 4.2). Пики, обнаруженные при углах дифракции  $2\theta = 30,3^\circ$ ,  $35,7^\circ$ ,  $43,3^\circ$ ,  $57,3^\circ$  и  $62,8^\circ$ , соответствуют плоскостям (220), (311), (400), (511), (440) пространственной группы Fd-3m. Это указывает на наличие инверсной шпинели  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или кубической фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  во всех синтезированных образцах. Значительное уширение дифракционных пиков свидетельствует о наномасштабных размерах частиц.

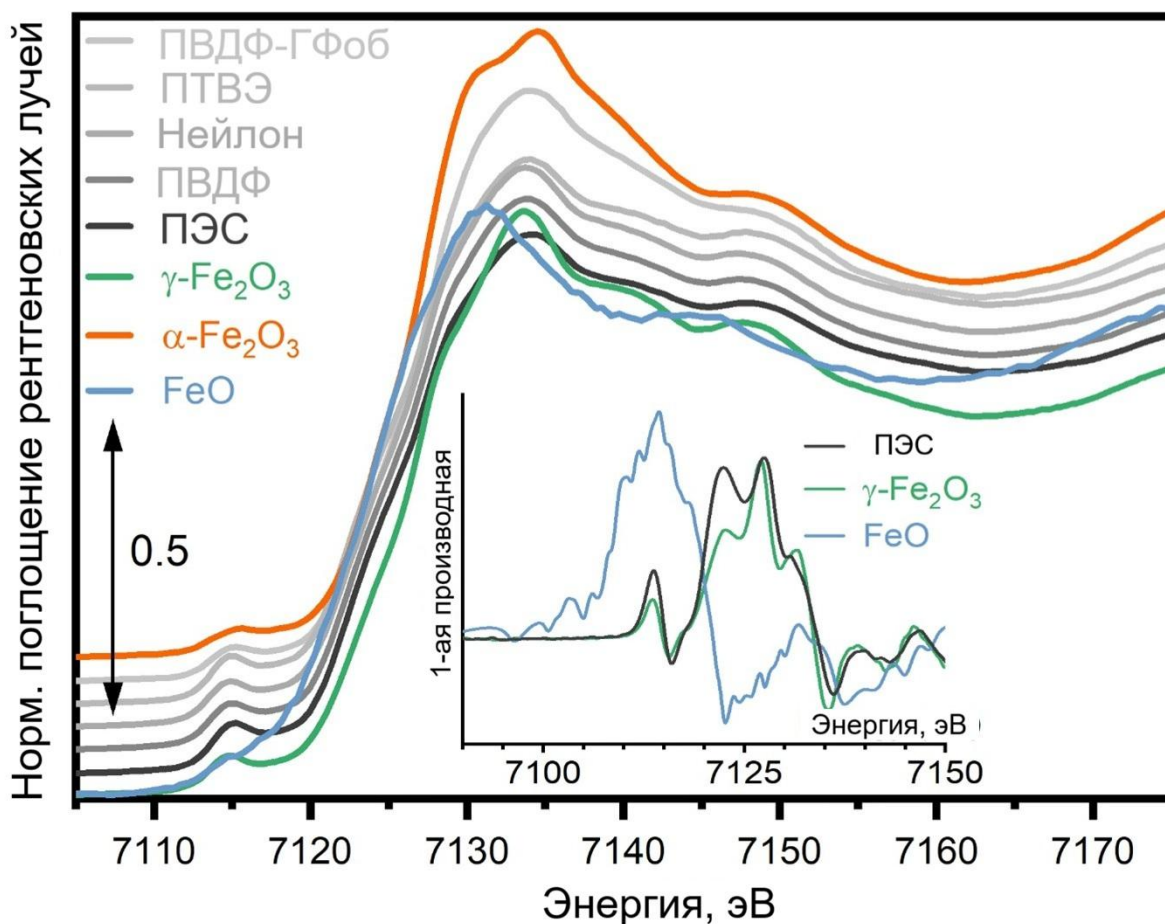


**Рисунок 8.2** – Графики порошковой рентгеновской дифракции, полученные для синтезированных образцов и эталонных соединений  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Применение уравнения Шеррера к идентифицированным пикам отражениям позволило оценить размер кристаллитов синтезированных частиц в диапазоне 7–10 нм, при этом наименьшие размеры были получены для наночастиц, синтезированных с использованием мембран из материала ПТФЭ, а наибольший размер кристаллитов рассчитан — для гидрофобных мембран из ПВДФ.

Как уже отмечалось ранее, дифракционные профили наночастиц оксидов железа указывают на кубические фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые трудно различимы при анализе графиков РФА для частиц нанометровых размеров. С другой стороны, спектры ближней области тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) особенно чувствительны к степени окисления поглощающего атома, в данном случае железа. Поэтому были измерены XANES-спектры за К-краем поглощения Fe для синтезированных образцов, чтобы различить фазу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) со смешанной валентностью и полностью окисленную  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

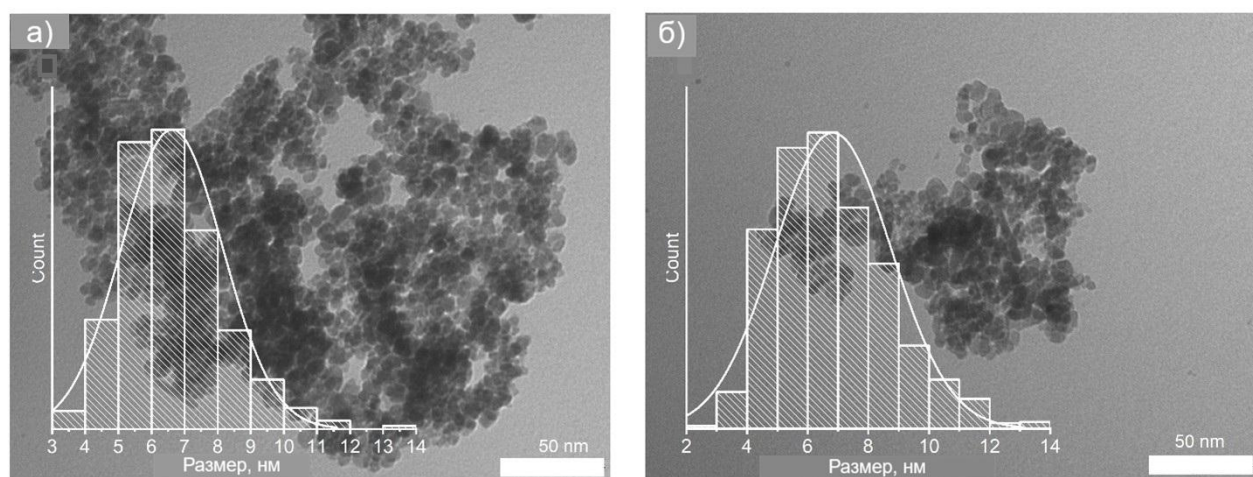
На рисунке 8.2 показано сравнение XANES-спектров синтезированных образцов с эталонными спектрами оксидов железа ( $\text{FeO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Смещение основного края XANES-спектров в сторону более высоких энергий свидетельствует об окислении поглощающего атома. Вставка на рисунке 8.3 показывает первую производную спектров эталонных материалов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeO}$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) в сравнении со спектром синтезированного образца, полученного с использованием ПЭС-мембраны. Такое сравнение демонстрирует различие между XANES-спектрами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и подтверждает наличие состояния  $\text{Fe}^{3+}$  для образцов, синтезированных с использованием ПЭС и других гидрофильных мембран. Спектроскопия XANES подтвердила наличие фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для всех синтезированных материалов, включая образцы, полученные с использованием ПТФЭ.



**Рисунок 8.3** – Спектры рентгеновского поглощения, полученные для синтезированных образцов и эталонных оксидов железа FeO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; на вставке показана первая производная спектров для эталонных образцов FeO (Fe<sup>2+</sup>),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sup>3+</sup>) и образца, синтезированного с использованием ПЭС-мембраны

Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и гистограммы распределения частиц по размеру представлены на рисунке 8.4 (а) (образец с ПЭС-мембраной) и рисунке 8.4 (б) (образец с ПТВЭ-мембраной). Сферическая морфология и узкое распределение по размерам, отчетливо наблюдаемые для образцов ПЭС и ПТВЭ, характерны для всех синтезированных образцов, за исключением гидрофобной ПВДФ-мембраны. Статистические данные, рассчитанные по среднему размеру частиц на основе изображений ПЭМ, хорошо согласуются с оценками, полученными по анализу ширины дифракционных пиков (таблица 8.2).

Средний геометрический размер частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по ПЭМ может не согласовываться с оценкой размера кристаллитов по формуле Шеррера для данных рентгеновской дифракции. Данное расхождение может быть обусловлено тем, что РФА-анализ чувствителен к размеру когерентно дифрагирующих доменов и является объёмно-усредняющим методом, тогда как ПЭМ предоставляет усреднённый геометрический размер частиц в локальной области. Дополнительный вклад в возможные различия величин вносят микродеформации и дефекты решётки  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а также полидисперсность и возможная анизотропия формы наночастиц, которые по-разному проявляются в ПЭМ и РФА-характеризации.



**Рисунок 8.4** – (а) Изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, и гистограмма распределения частиц по размеру для образца с ПЭС-мембраной; (б) изображение ПЭМ и гистограмма распределения частиц по размеру для образца с ПТФЭ-мембраной

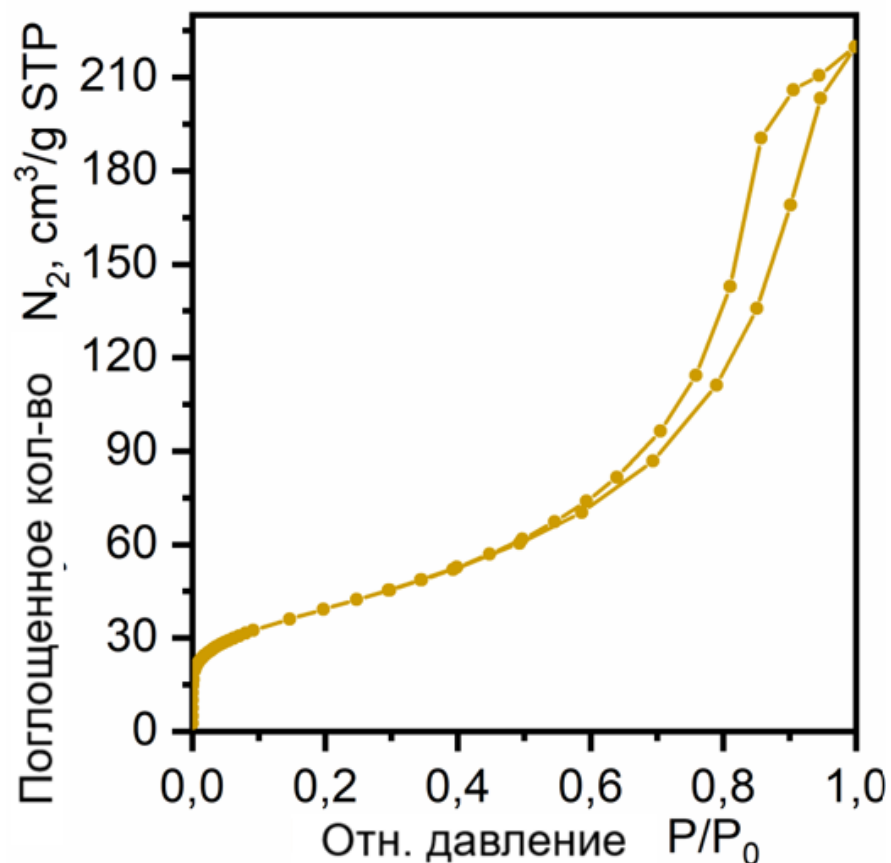
Благодаря сходству морфологии, распределения по размерам, фазового состава и степени окисления железа, в качестве наиболее перспективного активного материала для отрицательного электрода был выбран образец с наибольшим выходом синтеза — ПЭС-мембрана. Оценочная удельная поверхность составляет  $120 \text{ м}^2/\text{г}$ , что несколько выше значений, приведённых в других исследованиях наночастиц оксида железа, где наблюдается тенденция увеличения удельной поверхности при уменьшении размера наночастиц.

**Таблица 8.2** – Результаты расчета размера наночастиц методом ПЭМ и РФА (по уравнению Дебая-Шеррера)

	<b>Средний размер частиц, нм (ПЭМ)</b>	<b>Средний размер кристаллитов, нм (РФА)</b>	<b>Фаза</b>
<b>ПТФЭ</b>	6,8±2,7	~7	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>ПВДФ</b>	6,8±2,5	~8	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>ПЭС</b>	6,6±2,5	~8	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>Нейлон</b>	6,2±2,0	~6	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>ПВДФ-ГФоб</b>	6,5±2,1	~7	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

#### **8.4 Определение площади поверхности магнитных наночастиц**

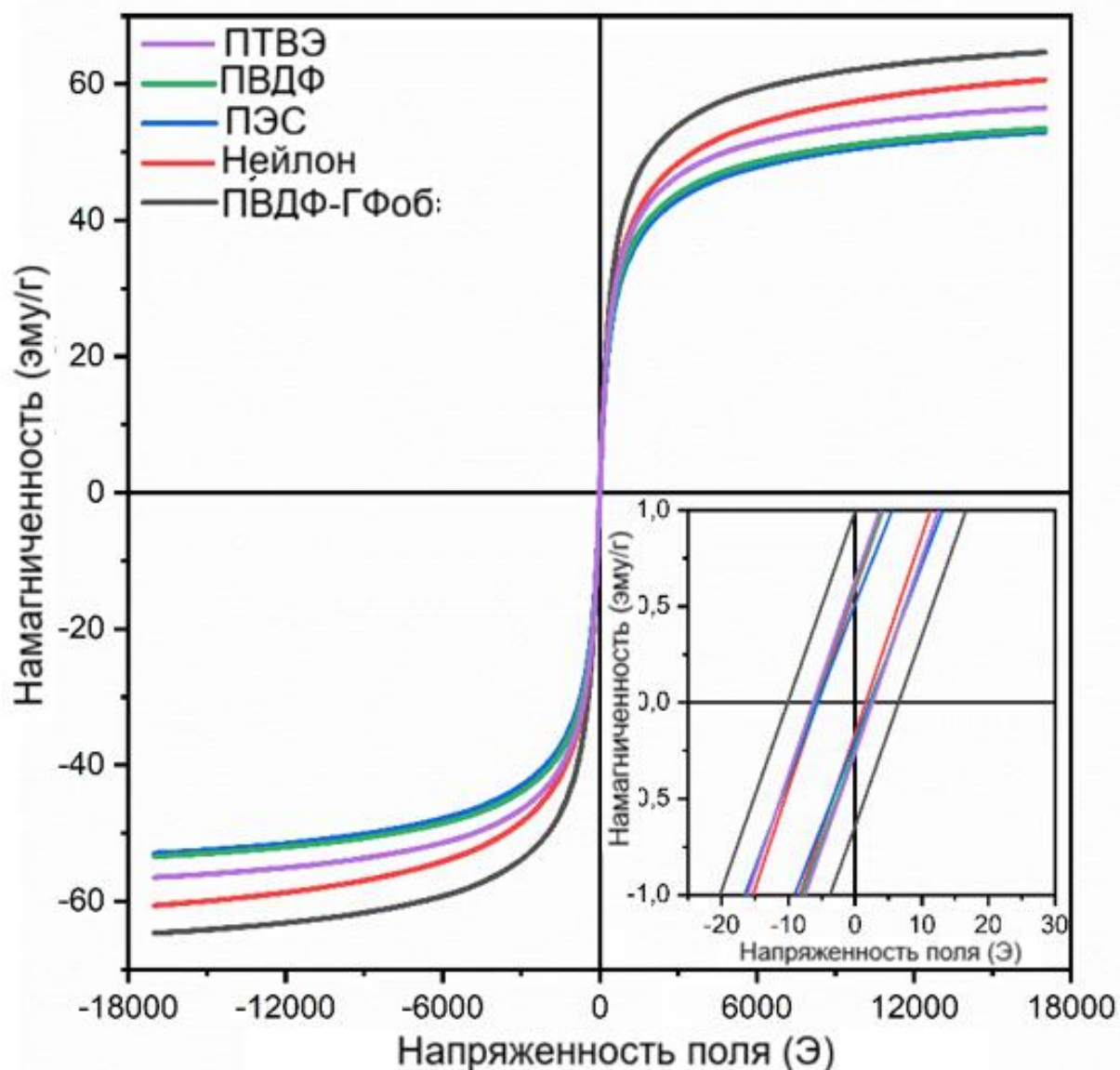
Изотерма адсорбции-десорбции азота для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  представлена на рисунке 8.5. Оценочная площадь поверхности составляет  $120 \text{ м}^2/\text{г}$ , что немного выше, чем в исследованиях наночастиц оксидов железа, где наблюдается тенденция увеличения площади поверхности при уменьшении размера наночастиц [192-196]. Форма изотермы характерна для непористых или макропористых систем и соответствует типу IV по классификации IUPAC [197]. Однако небольшая гистерезисная петля типа H3, начинающаяся при относительном давлении 0.5, указывает на наличие щелевидных пор. Объем пор оценивается в  $0.3 \text{ см}^3/\text{г}$ .



**Рисунок 8.5** – Изотерма адсорбции-десорбции азота образцом  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  ПЭС

### 8.5 Измерение магнитных свойств магнитных наночастиц

Данные показывают, что все синтезированные образцы обладают намагниченностью насыщения около 55 эму/г и остаточной намагниченностью менее 1 эму/г (рисунок 8.6). Значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы свидетельствуют о том, что приготовленные наночастицы  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  обладают суперпарамагнитными свойствами при комнатной температуре. Остаточная намагниченность сильно зависит от размера частиц (таблица 8.3).



**Рисунок 8.6** – Петли магнитного гистерезиса для синтезированных материалов

### 8.6 Электрохимические свойства анода на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Для дальнейших электрохимических исследований была приготовлена электродная смесь, состоящая из активного материала (синтезированного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), проводящей добавки (ацетиленовой сажи) и полимерного связующего — поливинилиденфторида (ПВДФ) (TOB NEW ENERGY, Китай, арт. TOB-ПВДФ) или карбоксиметилцеллюлозы (СМС) (TOB NEW ENERGY, Китай, арт. Т-СМС) в соотношении 60:20:20, где 60 мас.% —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 20 мас.% — проводящая добавка и 20 мас.% — полимерное связующее. Электродная смесь наносилась методом струйной печати на медный субстрат с помощью

аэрографа. Полученные электроды сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 1 часа, после чего прокатывали на вальцах. Для дальнейших исследований из заготовок вырезали диски диаметром 10 мм, которые дополнительно сушили в вакуумной печи при температуре 120 °С в течение 24 часов.

**Таблица 8.3** – Параметры полученные в результате магнитных измерений

	<b>Коэрцитивная сила, Э</b>	<b>Остаточная намагниченность, эму·Г<sup>-1</sup></b>	<b>Намагниченность насыщения, эму·Г<sup>-1</sup></b>
<b>ПТФЭ</b>	4	57	0.45
<b>ПВДФ</b>	4	53	0.43
<b>ПЭС</b>	4	53	0.36
<b>Нейлон</b>	4	61	0.38
<b>ПВДФ-ГФоб</b>	8	65	0.82

Для изучения электрохимических свойств полученных материалов были собраны двухэлектродные электрохимические ячейки типа Coin 2032, где в качестве противоэлектрода использовались диски из металлического лития диаметром 14 мм. В качестве электролита применялся 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната (ЕС), этилметилкарбоната (ЕМС) и диметилкарбоната (DMC) (1/1/1 по объёму) (TOB NEW ENERGY, Китай, арт. T-E-P6).

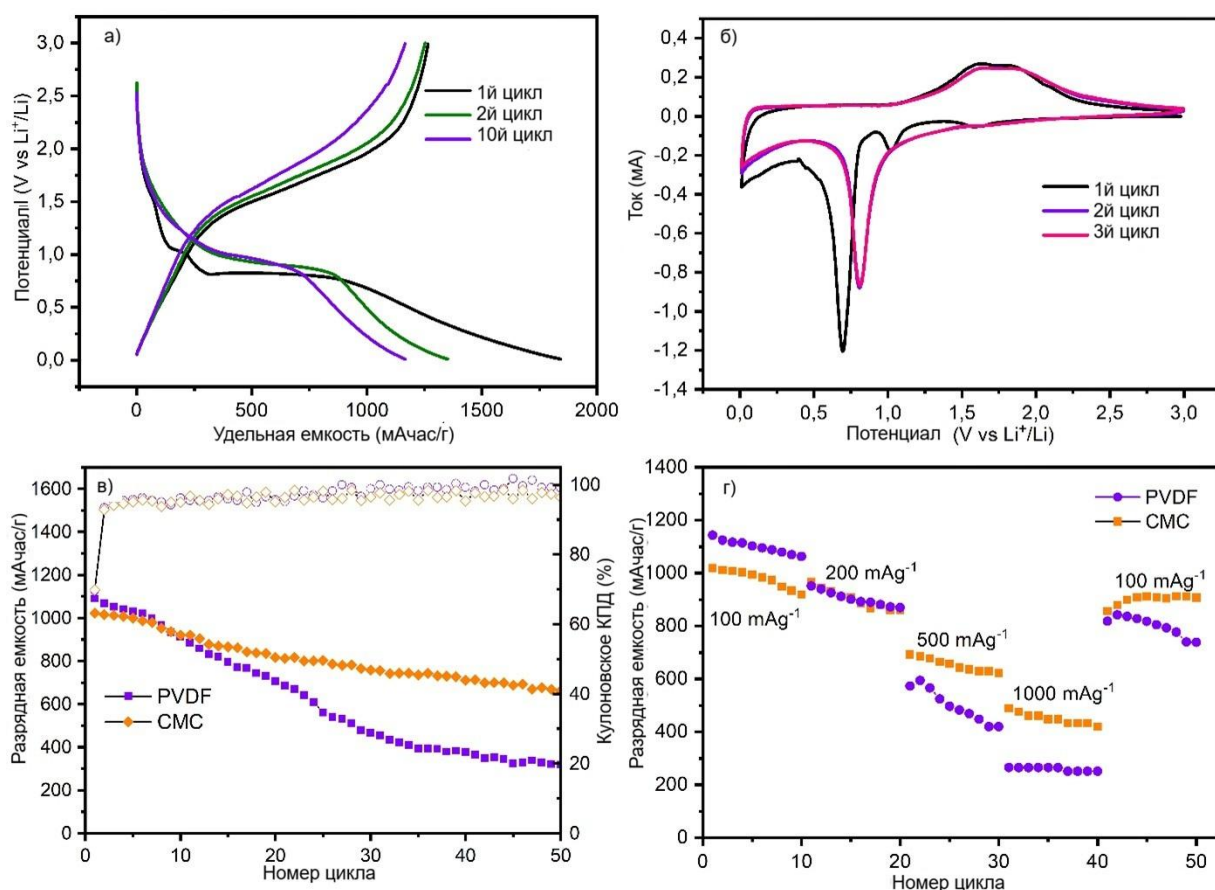
В этом разделе описаны электрохимические свойства электродов на основе  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рисунке 8.7 показаны кривые заряд-разряд (а) и циклические вольтамперограммы (б) образцов, приготовленных с использованием СМС в качестве связующего. Кривые заряд-разряд и ЦВА образцов, изготовленных с применением ПВДФ, имеют аналогичный профиль и приведены в дополнительной информации.

Первая кривая заряда демонстрирует небольшое плато при ~1.0 В и длинное плато при ~0.8 В (отн. Li<sup>+</sup>/Li) (рисунок 4.7 а). Такая форма кривой и

значения потенциалов хорошо согласуются с ранее опубликованными данными для анодов на основе магнитита и маггемита [198-200]. Первая разрядная ёмкость составляет  $1266 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при кулоновской эффективности 68.7%. Необратимая ёмкость в первом цикле обусловлена разложением электролита и образованием межфазного слоя твёрдого электролита (SEI). Ко второму циклу кулоновская эффективность достигает 92.7%, а к десятому циклу — 99.9% при разрядной ёмкости  $1165 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Для подготовки анодного материала литий-ионного аккумулятора с использованием синтезированных микрофлюидным методом магнитных наночастиц проведена предварительная подготовка. Образец был смешан с сажей и связующим веществом (в соотношении 60:20:20), чтобы создать однородную пасту. Эта паста была нанесена на медную фольгу толщиной 0.5 мм с помощью устройства "блейд" с высотой лезвия 0.5 мм, что позволило равномерно распределить материал по поверхности фольги, образуя тонкий слой. После нанесения покрытия фольга с материалом была высушена при комнатной температуре для удаления остаточных растворителей, чтобы избежать дефектов в дальнейшем процессе. Затем, с использованием прецизионного резака, были вырезаны диски диаметром 10 мм из покрытой медной фольги. Эти диски стали анодами для последующего использования в литий-ионных аккумуляторах.

Сбор ячейки coin-cell проводился в перчаточном боксе, где атмосфера была полностью заменена аргоновой средой, чтобы исключить возможное воздействие влаги и кислорода на компоненты ячейки. В каждую ячейку помещался подготовленный анодный диск, сепаратор, катодный материал и электролит. Все компоненты тщательно собирались и герметично запечатывались. После сборки ячейки были подвергнуты электрохимическим тестам, включая циклы заряда-разряда, для оценки их производительности, стабильности и эффективности в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах.



**Рисунок 8.7** – (а) Профили зависимости напряжения «заряд-разряд» для образца на основе СМС в 1-м, 2-м и 10-м циклах при плотности тока  $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ ; (б) Циклические вольтамперограммы образца на основе СМС при скорости сканирования  $0.05 \text{ mV} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (в) Зависимость удельной ёмкости от числа циклов при плотности тока  $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ ; (г) Зависимость удельной ёмкости от числа циклов при пошаговом увеличении плотности тока (от  $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  до  $1000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ )

Кривые «заряд-разряд», полученные для образца на основе ПВДФ, имеют аналогичный профиль с плато при тех же потенциалах. Разрядная ёмкость составляет  $1090$  и  $913 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  с кулоновской эффективностью  $69.6\%$  и  $96.2\%$  для первого и десятого циклов соответственно.

Циклическая вольтамперограмма была записана в диапазоне потенциалов  $10\text{--}3000 \text{ mV}$  при скорости сканирования  $0.05 \text{ mV} \cdot \text{с}^{-1}$  (рисунок 4.7 б). В катодной области первого цикла наблюдаются три пика. Пик при  $1.6 \text{ V}$  соответствует интеркаляции лития в структуру маггемита. Пик при  $1.0 \text{ V}$

связан с образованием промежуточных соединений, таких как  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 2$ ) [198, 201, 202]. Резкий пик при  $\sim 0.6$  В соответствует восстановлению  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^0$  и необратимому образованию слоя SEI на поверхности электрода [200, 203].

Как видно из ЦВА (рисунок 4.7 б), процесс интеркаляции лития является обратимым. В анодной области наблюдаются пики при 1.7 В и 1.8 В, соответствующие окислению  $\text{Fe}^0$  до  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно [202].

Во втором и третьем циклах в катодной области отмечается смещение пика при 0.6 В в сторону более высокого потенциала до  $\sim 0.8$  В, а также уменьшение тока. Это явление может быть связано с формированием слоя SEI на поверхности электрода и поляризацией электрода [200]. Пики при 1.6 В и 1.0 В исчезают во втором и третьем циклах. Вероятно, это связано с аморфной природой оксида железа, образующегося при заряде, что предотвращает формирование промежуточной фазы во втором цикле (таблица 8.4).

Зависимость разрядной ёмкости от числа циклов при плотности тока  $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  показана на рисунке 4.7 (в). Разрядная ёмкость образца на основе ПВДФ уменьшилась на 35% к 20-му циклу «заряд-разряд», тогда как у образца на основе СМС — лишь на 20%. Обратимая ёмкость образца с СМС на 50-м цикле достигла  $663 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что демонстрирует потенциал этого материала для применения в анодах литий-ионных аккумуляторов. Таким образом, полученный образец обладает высокой обратимой ёмкостью и стабильностью при циклировании, сопоставимыми с литературными данными [203, 205, 210]. Потеря ёмкости может быть связана с побочными реакциями из-за большой площади межфазной границы электрод/электролит — типичным недостатком наноматериалов [211]. Кроме того, объёмное расширение решётки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при интеркаляции лития может изолировать активный материал от электрического контакта, что приводит к уменьшению ёмкости [212, 213].

**Таблица 8.4** – Значения емкости электродов на основе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Разрядная емкость, мАчг <sup>-1</sup>		Плотность тока, мАг <sup>-1</sup>	Лит.
Первый цикл	Номер цикла (n)		
1300	450 (50)	500	[204]
1300	500 (50)	500	[205]
1600	700 (50)	500	[203]
1550	1200 (50)	100	[206]
1266	663 (50)	100	Эта работа
1280	580 (50)	50	[207]
1400	50 (200)	50	[208]
200	200 (50)	20	[209]

Работоспособность при различных токах оценивалась путём циклирования электродов при плотностях тока от 100 до 1000 мА·г<sup>-1</sup> (рисунок 8.7 г). Обратимые ёмкости, полученные как при умеренных, так и при высоких токах, значительно превышают показатели графитовых анодов. Примечательно, что замена ПВДФ на СМС привела к большей разрядной ёмкости при плотности тока 1000 мА·г<sup>-1</sup>. Эти ёмкости достигают примерно 420 мА·ч·г<sup>-1</sup>, что превышает разрядную ёмкость графита при низких токах.

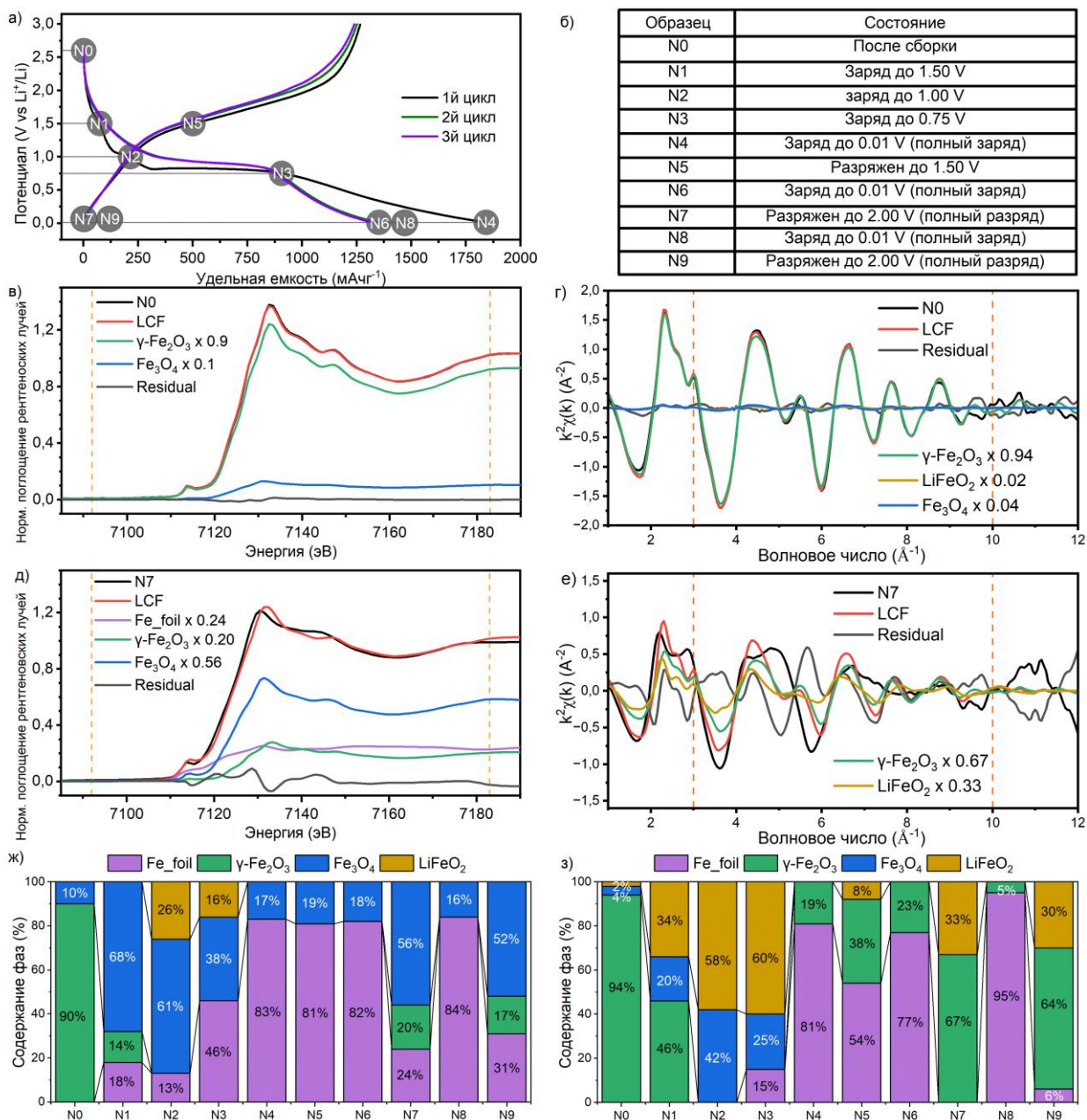
При снижении плотности тока обратно до 100 мА·г<sup>-1</sup> после циклирования при 1000 мА·г<sup>-1</sup> разрядная ёмкость достигала около 900 мА·ч·г<sup>-1</sup>, что составляет примерно 90% полной ёмкости. Это указывает на приемлемую стабильность материала в широком диапазоне плотностей тока.

### **8.7 *In situ* исследования методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии**

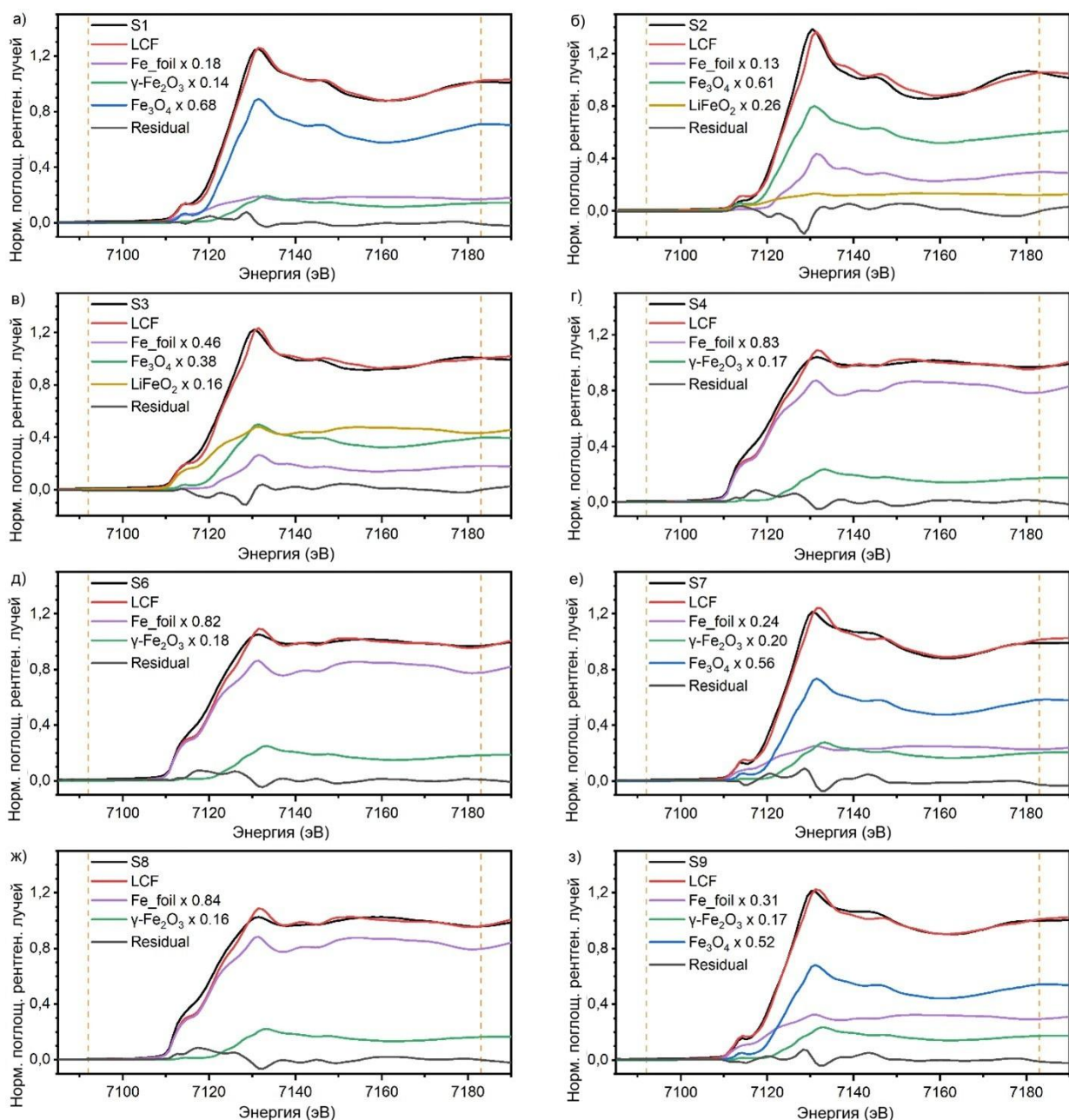
На рисунке 8.8 показано состояние образца для каждой ячейки на кривых заряд-разрядного напряжения для образца на основе СМС при плотности тока

100 мА·г<sup>-1</sup> (а), а также приведено описание подготовки каждой ячейки (б). Первое состояние (N0) представляет собой ячейку в собранном виде. Далее были выбраны характерные точки первого цикла заряда на профиле при потенциалах 1.5 В (N1), 1.0 В (N2), 0.75 В (N3) и 0.01 В (N4) для изучения химических процессов, происходящих во время литирования. Образцы были отобраны в следующих состояниях: после первого цикла «заряд-разряд» (N5), после цикла «заряд-разряд-заряд» (N6), после двух циклов «заряд-разряд» (N7), после цикла «заряд-разряд-заряд-разряд-заряд» (N8) и после трёх циклов «заряд-разряд» (N9).

Результаты анализа линейной комбинации экспериментальных спектров XANES для образца N0 с использованием  $\mu(E)$  эталонных соединений (металлического Fe,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и LiFeO<sub>2</sub>) приведены на рисунке 8.8 (в). Спектр анодного материала в собранной ячейке практически идентичен спектру синтезированных наночастиц и может быть воспроизведён с использованием 90%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Это указывает на отсутствие изменений в локальной координации и степени окисления атомов железа в процессе приготовления суспензии, нанесения активного материала и добавления электролита при сборке ячеек.



**Рисунок 8.8** – (а–б) Состояния образцов для *in situ* измерений XAS на кривых заряд-разрядного напряжения для образца на основе СМС при плотности тока 100 мА·г<sup>-1</sup>; результаты линейного комбинированного анализа (LCF) экспериментальных XANES-данных для образцов N0 (в) и N4 (г) с использованием эталонных  $\mu(E)$  соединений Fe-фольги,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и LiFeO<sub>2</sub>; результаты линейного комбинированного анализа экспериментальных EXAFS-данных для образцов N0 (д) и N4 (е) с использованием  $\chi(k)$  эталонных соединений Fe-фольги,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и LiFeO<sub>2</sub>; фазовый состав на каждой стадии оценён на основании данных XANES (ж) и EXAFS (з) LCF



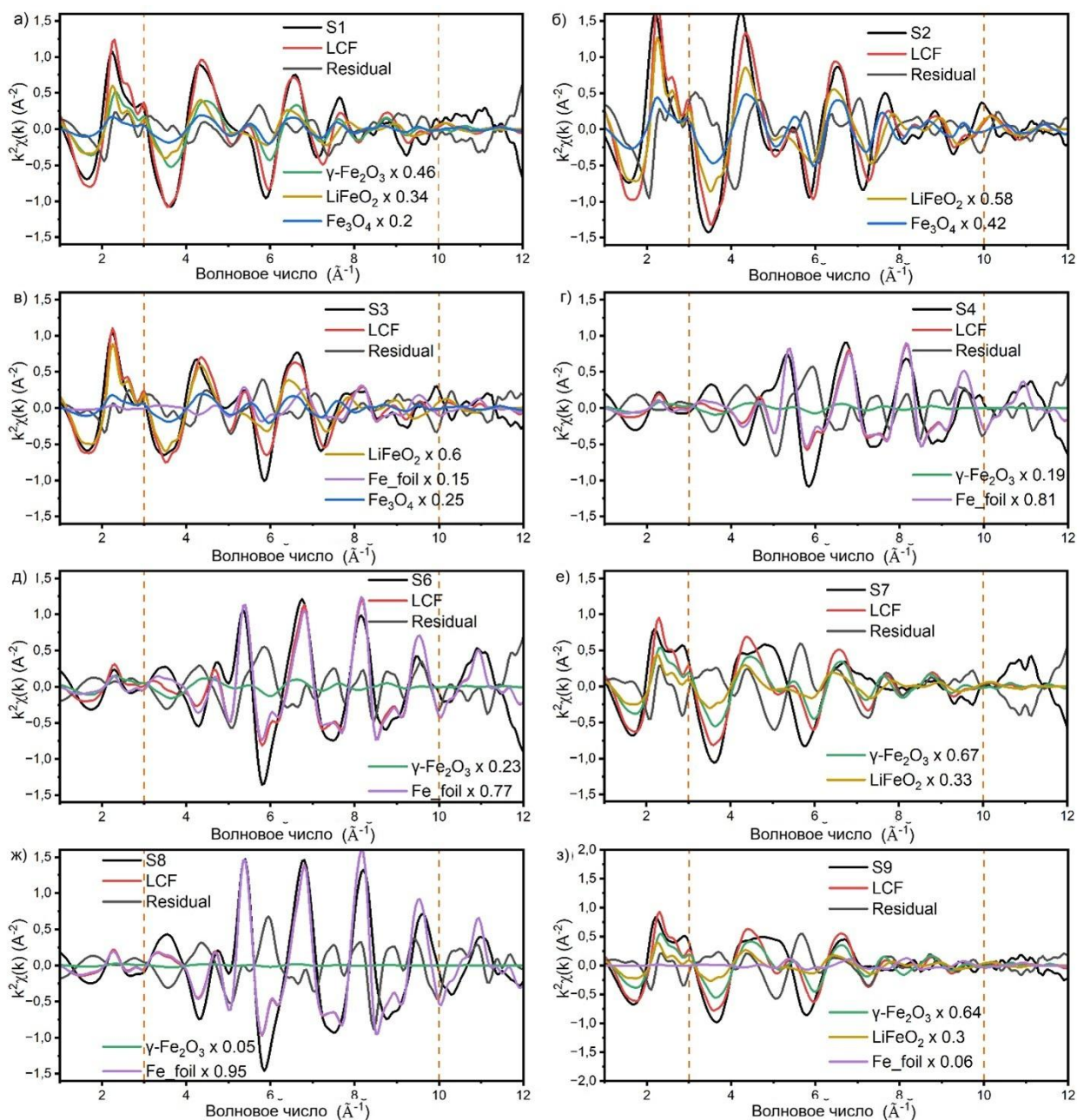
**Рисунок 8.9** – Спектры линейной комбинации (LCF) экспериментальных XANES-данных для образцов N1–N4 и N6–N9 с использованием эталонных  $\mu(E)$  соединений Fe-фольги,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{LiFeO}_2$

На рисунке 8.8 (г) показаны результаты анализа линейной комбинации экспериментальных данных EXAFS в представлении  $k^2\chi(k)$  с использованием тех же эталонных соединений (металлического Fe,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{LiFeO}_2$ ). Можно заметить, что практически чистая фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (94%) с небольшими количествами присутствия  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{LiFeO}_2$  хорошо воспроизводит кривую N0  $k^2\chi(k)$  с низким значением R-фактора, что подтверждает сохранение

обратной шпинельной структуры после сборки батарейной ячейки, согласно данным XANES.

Анализ линейных комбинаций эталонных соединений был выполнен для каждой части XANES (рисунок 8.9) и EXAFS (рисунок 8.10) спектра, измеренного *in situ*. Графики линейных комбинаций показаны на рисунке 8.9 (ж) для диапазона части XANES и на рисунке 8.10 (з) для диапазона EXAFS части. Несмотря на то, что обе части спектра рентгеновского поглощения имеют схожее происхождение, основные процессы, определяющие формирование XANES и EXAFS, различаются. В XANES области преобладают эффекты многократного рассеяния, что делает этот метод более чувствительным к малым изменениям электронной и атомной структуры и локальной координации, тогда как EXAFS-область формируется за счёт эффектов однократного рассеяния и может использоваться для количественной оценки координационных чисел и межатомных расстояний. Таким образом, анализ линейных комбинаций материала по данным XANES и EXAFS может давать различающиеся результаты: XANES более чувствителен к динамике заряда и симметрии, тогда как EXAFS точнее отражает изменения в межатомных расстояниях и координации.

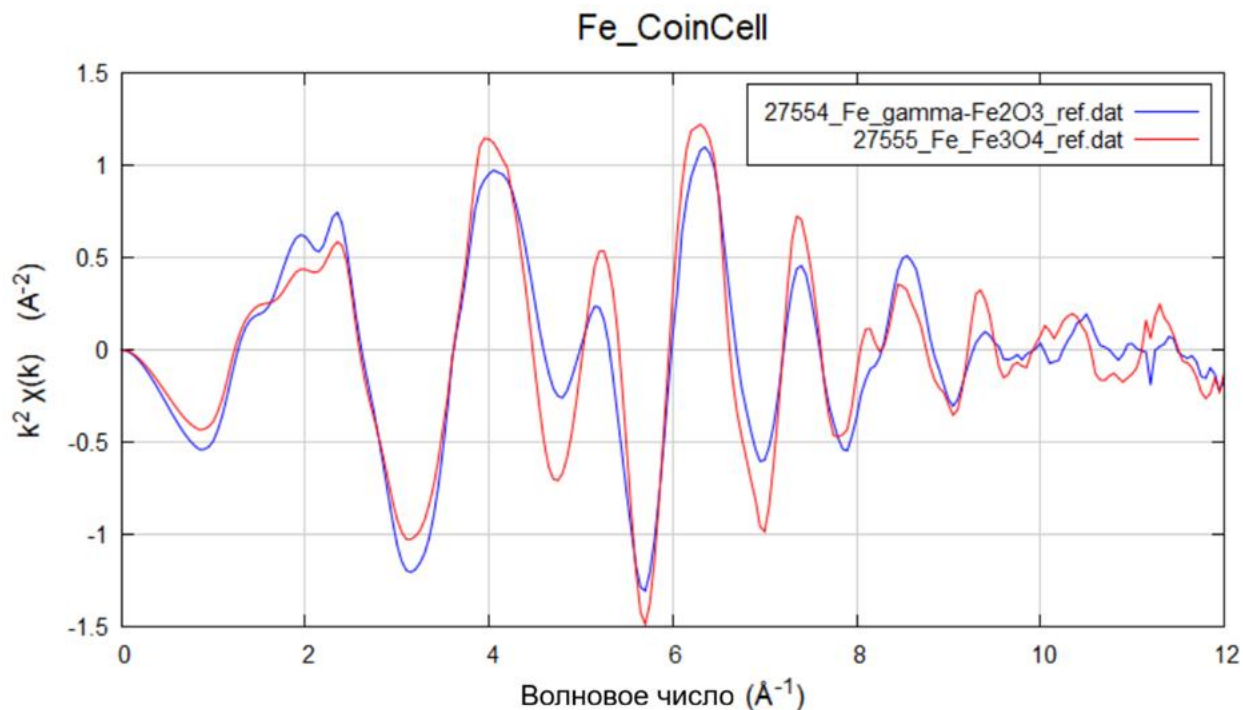
На первом цикле заряда первое плато наблюдается при потенциале 1.5 В (образец N1). XANES-спектр для образца N1 показывает смещение основного пика (рисунок 8.9), что указывает на изменение степени окисления. Результаты LCF свидетельствуют о смешанной валентности Fe, указывая на присутствие  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ . В EXAFS-области преобладает фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с небольшой долей другой фазы, аппроксимированной как  $\text{LiFeO}_2$ . Однако области EXAFS для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  весьма схожи (рисунок 8.11), что усложняет количественную оценку соотношения фаз  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Появление фазы  $\text{LiFeO}_2$  можно связать с началом интеркаляции лития в структуру анодного материала.



**Рисунок 8.10** – Спектры линейной комбинации (LCF) экспериментальных EXAFS-данных для образцов N1–N4 и N6–N9 с использованием эталонных  $\chi(k)$  соединений Fe-фольги,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и LiFeO<sub>2</sub>

Второе плато на первом цикле заряда наблюдается при потенциале 1.0 В (N2). Анализ линейной комбинации спектров поглощения XANES указывает на смешанную валентность атомов Fe и образование фазы литий-железного оксида. Результаты анализа линейной комбинации спектров EXAFS согласуются с данными XANES и показывают увеличение концентрации литий-железного оксида. Изменения структуры, видимые по спектру EXAFS,

объясняются процессом литирования. Высокая концентрация фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , наблюдаемая в результате анализа линейной комбинации спектров XANES, может быть следствием частичного восстановления атомов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Рисунок 8.11** – Спектры значений  $k^2 \chi(k)$  для контрольных образцов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

На основном плато при 0.75 В (N3) фиксируется рост концентрации металлического Fe: по оценке анализа линейной комбинации спектров поглощения XANES почти половина атомов Fe находится в степени окисления 0. В состоянии полностью заряженной ячейки (N4) метод анализа линейной комбинации спектров поглощения XANES оценивает содержание металлического железа немного выше 80%, а остальные атомы Fe входят в структуру смешанной валентности типа шпинели  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Анализ линейной комбинации спектров EXAFS хорошо согласуется с результатами XANES. Такая тенденция воспроизводится и после второго, и после третьего циклов «заряд-разряд», что свидетельствует о формировании кластеров металлического железа в процессе заряда.

Во время первого разрядного процесса (N5) наблюдаются лишь незначительные отличия по сравнению с полностью заряженной ячейкой: анализ линейной комбинации спектров поглощения XANES оценивает долю металлического Fe немного выше 80%, тогда как остальная часть атомов включена в структуру Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Примечательно, что после второго цикла разряда (N7) в обеих частях спектра XANES и EXAFS выявляются заметные изменения. Доля металлического железа снижается до 24% по данным  $\mu(E)$  LCF и до 1% — по  $\chi(k)$ -анализу. После третьего цикла разряда (N9) концентрация металлического Fe уменьшается примерно до 30% по  $\mu(E)$  LCF, в то время как результаты  $\chi(k)$ -аппроксимации не выявляют наличие металлической фазы. В частности, линейный комбинированный анализ  $\mu(E)$  оценивает содержание металлического железа в 24%, однако уточнение  $\chi(k)$  показывает, что эта фаза практически не детектируется. После третьего цикла разряда (N9) концентрация металлического Fe снижается примерно до 30% по  $\mu(E)$  LCF, в то время как уточнение  $\chi(k)$  даёт существенно меньшую оценку — около 6%.

В данной части работы разработан новый экономически эффективный метод микрофлюидного синтеза наночастиц оксида железа с узким распределением по размеру и высокой удельной площадью поверхности, обеспечивающий высокий выход продукта. Наночастицы оксида железа были тщательно охарактеризованы методами РФА, XANES-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и методом БЭТ, что подтвердило узкое распределение частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по размеру и их большую удельную площадь поверхности. На основе синтезированного материала были изготовлены отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов, обладающие хорошей циклической стабильностью и высокой ёмкостью.

Были исследованы два типа связующих: ПВДФ и водорастворимое связующее СМС. Показано, что замена ПВДФ на СМС позволяет повысить разрядную ёмкость и стабильность при циклировании, в том числе при высоких плотностях тока. Разрядная ёмкость образца на основе СМС,

полученного в данной работе, составляет  $662 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  через 50 циклов при плотности тока  $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  и  $420 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при плотности тока  $1000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что данный материал может использоваться в качестве активного вещества анода литий-ионного аккумулятора и демонстрирует удовлетворительную стабильность при циклировании даже при высоких плотностях тока. Во всех экспериментах полученные значения ёмкости превышают теоретическую ёмкость графита.

Химический состав анода в процессе литирования и циклов «заряд-разряд» исследовался методом *in situ* рентгеновской абсорбционной спектроскопии — как в XANES, так и в EXAFS областях спектра. Анализ линейной комбинации (LCF) с использованием соответствующих эталонных материалов был выполнен для количественной оценки фазового состава анодного материала в процессе литирования и циклирования.

В результате проведенных исследований было сформулировано **четвертое положение**, выносимое на защиту:

«Анодный материал на основе наноструктурированного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученный с использованием микрофлюидного подхода и пористых мембран, характеризуется устойчивой электрохимической ёмкостью, благодаря конверсионным превращениям с образованием и растворением металлических кластеров  $\text{Fe}^0$  и шпинельных фаз типа  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LiFeO}_2$ , сохранению обратимости структурных изменений и стабилизации локального окружения ионов железа при циклировании, установленным с помощью *Operando* рентгеновской спектроскопией поглощения».

## 9 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая диссертационная работа посвящена развитию теоретических и практических подходов к управляемому синтезу функциональных магнитных наноматериалов на основе оксида железа, обеспечивающих совокупность заданных структурных, магнитных, каталитических и электрохимических характеристик. В ходе исследования изучены взаимосвязи между условиями синтеза и полученными свойствами материалов, что позволило разработать комплексный подход к рациональному дизайну наноматериалов для приложений в гетерогенном катализе, биомедицине и литий-ионной энергетике в качестве анодного материала аккумулятора.

Проведённые исследования охватили четыре основных направления научной работы. Во-первых, разработан и оптимизирован метод электрохимического синтеза суперпарамагнитных наночастиц оксида железа, включающий применение внешнего магнитного поля, варьирование состава электролита и использование ультразвуковой обработки. Полученные наночастицы характеризуются низкой коэрцитивной силой, малым распределением по размерам 8,6–13 нм и высокими выходами реакции (до 87%), что открывает новые перспективы для применения в биомедицинских целях, включая адресную доставку лекарств и магнитную гипертермию.

Во-вторых, разработан принципиально новый одностадийный электрохимический метод синтеза магнитного композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ , сочетающий образование наночастиц оксида железа с формированием кристаллической структуры металл-органического каркаса. Проведённые исследования показали, что полученный материал демонстрирует высокую эффективность в разложении метиленового синего благодаря синергетическому действию фотокатализа и процесса, подобного Фентону, с константой скорости реакции равной  $0,0408 \text{ мин}^{-1}$  при комбинированном воздействии видимого света и пероксида водорода. Простота магнитной сепарации и возможность активации материала видимым светом делают

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  перспективным материалом для практического применения в очистке загрязнённых вод.

В-третьих, установлены физико-химические закономерности формирования анизотропных наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и родственных фаз при многостадийном синтезе с контролем фазовых превращений на всех этапах формирования материала. Применение синхротронных методов спектроскопии рентгеновского поглощения в сочетании с анализом линейной комбинации эталонных спектров позволило установить детальные изменения степени окисления и локального координационного окружения атомов железа и кобальта на каждой стадии получения. Продемонстрировано, что при отжиге кобальт преимущественно занимает тетраэдрические позиции (координация  $\text{Td}^{2+}$ ), тогда как железо локализуется в октаэдрических позициях ( $\text{Oh}^{3+}$ ), что критически определяет фазовый состав, магнитные свойства и структуру получаемых наночастиц. Данные результаты существенно расширяют понимание механизмов фазовых переходов в шпинельных ферритах и могут быть использованы для целенаправленного синтеза материалов с заданными магнитными свойствами.

В-четвёртых, разработан и внедрён принципиально новый подход к синтезу магнитных наночастиц оксида железа, основанный на использовании 3Д-печатных микрофлюидных реакторов с применением в своем составе пористых мембран. Данная технология обеспечивает точный контроль гидродинамики реакции, времени пребывания реактивов в реакционной зоне и локальной кинетики нуклеации, что приводит к получению частиц с узким распределением по размерам, высокой монодисперсностью и воспроизводимостью свойств. Полученные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  продемонстрировали перспективные электрохимические характеристики в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов, обеспечивая разрядную ёмкость 662 мАч/г после 50 циклов и 420 мАч/г после 1000 циклов при высокой плотности тока 1000 мА/г, что существенно превышает теоретическую ёмкость графита (372 мАч/г). Проведённые *in situ* и *operando*

исследования методом рентгеновской спектроскопии поглощения позволили напрямую отследить эволюцию фазового состава и локального окружения ионов железа в процессе циклирования ЛИА, что дало возможность установить количественные корреляции между структурными трансформациями и электрохимическим поведением материала.

Ключевой практической значимостью работы является демонстрация эффективности синхротронных методов для прямого определения локальной структуры и координационного окружения ионов металлов во время синтеза и функционирования магнитных наночастиц. Это позволяет устанавливать количественные связи между структурными параметрами (степень окисления, тип координации, распределение фаз) и функциональными характеристиками материалов, существенно ускоряя рациональный синтез новых магнитных наноматериалов для задач экологической очистки, биомедицины и электрохимической энергетики. Разработанная микрофлюидная технология, основанная на 3Д-печати чипов, предоставляет инструмент быстрого прототипирования для оптимизации условий получения наноматериалов с заданными свойствами и обладает потенциалом масштабирования.

Выполненные исследования вносят значительный вклад в развитие нанотехнологий и наноматериалов, расширяют научное понимание механизмов синтеза и структурирования магнитных наночастиц и открывают новые возможности для практического применения разработанных материалов в актуальных областях современной науки и технологии.

## 10 Основные публикации автора по теме диссертации

A1 **Gritsai M.**, Kuzharov A., Roldugin V., Butova V., Soldatov A., Soldatov M. On the Electrochemical Synthesis of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Low Coercivity Using a Magnetic Field // *Nanobiotechnology Reports*. – 2025. – Т. 19. – С. 1044-1050.

A2 Kuzharov A. A., **Gritsai M. A.**, Butova V. V., Soldatov M. A., Polyakov V. A., Rud P. A., Rusalev Y. V., Kubrin S. P., Roldugin V. A., Trigub A. L., Soldatov A. V. One-step electrochemical synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-88a magnetic composite for heterogeneous Fenton-like catalysis // *Ceramics International*. – 2022. – Т. 48, № 23, Part A. – С. 34864-34876.

A3 Nikitin A. A., Arkhipov V. A., Chmelyuk N. S., Ivanova A. V., Vodopyanov S. S., Garanina A. S., Soldatov M. A., **Gritsai M. A.**, Cherepanov V. M., Barbotina N. N., Sviridenkova N. V., Savchenko A. G., Abakumov M. A. Multifunctional Anisotropic Rod-Shaped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging and Magnetomechanical Therapy // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – Т. 6, № 15. – С. 14540-14551.

A4 **Gritsai M. A.**, Chapek S. V., Shikhovtseva A. V., Kolmakov V. G., Evshchik E. Y., Beletskii E. V., Soldatov A. V., Soldatov M. A. In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Insight Chemical Composition Dynamics During Lithiation and Charge-Discharge Cycles in the Lithium-ion Battery Anode Material Based on Iron Oxide Nanoparticles Synthesized by Microfluidic Route // *Ceramics International*. – 2026.

## 11 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bañares M.A., Guerrero-Pérez M.O., Fierro J.L.G. et al.* // Journal of Materials Chemistry. 2002. V. 12. №. 11. P. 3337. doi:10.1039/B204494C.
2. *Ali A., Zafar H., Zia M. et al.* // Nanotechnology, Science and Applications. 2016. V. 9. №. null. P. 49. doi:10.2147/NSA.S99986.
3. *Xu P., Zeng G.M., Huang D.L. et al.* // Science of The Total Environment. 2012. V. 424. №. P. 1. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023.
4. *Vangijzegem T., Stanicki D., Laurent S.* // Expert Opinion on Drug Delivery. 2019. V. 16. №. 1. P. 69. doi:10.1080/17425247.2019.1554647.
5. *Ajinkya N., Yu X., Kaithal P. et al.* // Journal. 2020. V. 13. P. 4644. https://www.doi.org/10.3390/ma13204644.
6. *Montiel Schneider M.G., Martín M.J., Otarola J. et al.* // Journal. 2022. V. 14. P. 204. https://www.doi.org/10.3390/pharmaceutics14010204.
7. *Li M., Kuang S., Kang Y. et al.* // Science of The Total Environment. 2022. V. 819. №. P. 153157. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153157.
8. *Nowak-Jary J., Machnicka B.* // Journal of Nanobiotechnology. 2022. V. 20. №. 1. P. 305. doi:10.1186/s12951-022-01510-w.
9. *Jabbar K.Q., Barzinjy A.A., Hamad S.M.* // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2022. V. 17. №. P. 100661. doi:https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100661.
10. *Zhang H., Zeng D., Liu Z.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. V. 322. №. 16. P. 2375. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.040.
11. *Antarnusa G., Esmawan A., Dwi Jayanti P. et al.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2022. V. 563. №. P. 169903. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169903.
12. *Gangwar D.P., Agnihotri S., Roy I.* // Biochemistry & Physiology: Open Access. 2016. V. 5. №. P. doi:10.4172/2168-9652.1000194.
13. *Petri-Fink A., Steitz B., Finka A. et al.* // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2008. V. 68. №. 1. P. 129. doi:https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.02.024.

14. *Laurent S., Forge D., Port M. et al.* // *Chemical Reviews*. 2008. V. 108. №. 6. P. 2064. doi:10.1021/cr068445e.
15. *Lotfi M., Esmaeilnejad-Ahramjani P.* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2024. V. 603. №. P. 172252. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.172252.
16. *Nowak-Jary J., Machnicka B.* // *Int J Nanomedicine*. 2023. V. 18. №. P. 4067. doi:10.2147/ijn.S415063.
17. *Nowak-Jary J., Machnicka B.* // *International Journal of Molecular Sciences*. 2024. V. 25. №. 22. P. 12013.
18. *Ryzhov V.A., Lazuta A.V., Molkanov P.L. et al.* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. V. 324. №. 21. P. 3432. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.059.
19. *Jiang K., Zhang L., Bao G.* // *Curr Opin Biomed Eng*. 2021. V. 20. №. P. doi:10.1016/j.cobme.2021.100330.
20. *Nowak-Jary J., Plóciennik A., Machnicka B.* // *Int J Mol Sci*. 2024. V. 25. №. 16. P. doi:10.3390/ijms25169098.
21. *Shokrollahi H.* // *Materials Science and Engineering: C*. 2013. V. 33. №. 8. P. 4485. doi:https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.012.
22. *Amstad E., Textor M., Reimhult E.* // *Nanoscale*. 2011. V. 3. №. 7. P. 2819. doi:10.1039/C1NR10173K.
23. *Mai T., Hilt J.Z.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. V. 576. №. P. 9. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.003.
24. *Maisuradze N., Kekutia S., Markhulia J. et al.* // *J Funct Biomater*. 2024. V. 15. №. 12. P. doi:10.3390/jfb15120364.
25. *Albukhaty S., Sulaiman G.M., Al-Karagoly H. et al.* // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2024. V. 99. №. P. 105838. doi:https://doi.org/10.1016/j.jddst.2024.105838.
26. *Elahi N., Rizwan M.* // *Artificial Organs*. 2021. V. 45. №. 11. P. 1272. doi:https://doi.org/10.1111/aor.14027.

27. Dhas N., Kudarha R., Pandey A. et al. // Journal of Controlled Release. 2021. V. 333. №. P. 188. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.03.021>.
28. Wu H., Yin J.J., Wamer W.G. et al. // J Food Drug Anal. 2014. V. 22. №. 1. P. 86. doi:[10.1016/j.jfda.2014.01.007](https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.007).
29. Wildeboer R.R., Southern P., Pankhurst Q.A. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2014. V. 47. №. 49. P. 495003. doi:[10.1088/0022-3727/47/49/495003](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/49/495003).
30. Pereira M.C., Oliveira L.C.A., Murad E. // Clay Minerals. 2012. V. 47. №. 3. P. 285. doi:[10.1180/claymin.2012.047.3.01](https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01).
31. Rusevova K., Kopinke F.-D., Georgi A. // Journal of Hazardous Materials. 2012. V. 241-242. №. P. 433. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.068>.
32. Song Y., Wei W., Qu X. // Advanced Materials. 2011. V. 23. №. 37. P. 4215. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.201101853>.
33. Alvi A., Belayneh M., Saasen A. et al., The Effect of Micro-Sized Boron Nitride BN and Iron Trioxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on the Properties of Laboratory Bentonite Drilling Fluid, 2018.
34. Tanaka S., Kaneti Y.V., Septiani N.L.W. et al. // Small Methods. 2019. V. 3. №. 5. P. 1800512. doi:<https://doi.org/10.1002/smtd.201800512>.
35. Dudchenko N., Pawar S., Perelshtein I. et al. // Materials (Basel). 2022. V. 15. №. 7. P. doi:[10.3390/ma15072601](https://doi.org/10.3390/ma15072601).
36. Xu B., Zheng M., Tang H. et al. // Nanotechnology. 2019. V. 30. №. 20. P. 204002. doi:[10.1088/1361-6528/ab009f](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab009f).
37. Chaudhari D.S., Upadhyay R.P., Shinde G.Y. et al. // Green Chemistry. 2024. V. 26. №. 13. P. 7579. doi:[10.1039/D4GC01870B](https://doi.org/10.1039/D4GC01870B).
38. Genc S., Derin B. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2014. V. 3. №. P. 118. doi:<https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.12.006>.
39. Wang Y.-X.J., Hussain S.M., Krestin G.P. // European Radiology. 2001. V. 11. №. 11. P. 2319. doi:[10.1007/s003300100908](https://doi.org/10.1007/s003300100908).
40. Dulińska-Litewka J., Łazarczyk A., Hałubiec P. et al. // Journal. 2019. V. 12. P. 617. <https://www.doi.org/10.3390/ma12040617>.

41. *Wahajuddin, Arora S.* // International Journal of Nanomedicine. 2012. V. 7. №. null. P. 3445. doi:10.2147/IJN.S30320.
42. *Demortiere A., Panissod P., Pichon B. et al.* // Nanoscale. 2010. V. 3. №. P. 225. doi:10.1039/c0nr00521e.
43. *Del Bianco L., Fiorani D., Testa A.M. et al.* // Physical Review B. 2002. V. 66. №. 17. P. 174418. doi:10.1103/PhysRevB.66.174418.
44. *Takeda M., Onishi T., Nakakubo S. et al.* // Materials Transactions - MATER TRANS. 2009. V. 50. №. P. 2242. doi:10.2320/matertrans.M2009097.
45. *Nowak-Jary J., Machnicka B.* // International Journal of Nanomedicine. 2023. V. 18. №. null. P. 4067. doi:10.2147/IJN.S415063.
46. *Majidi S., Zeinali Sehrig F., Farkhani S.M. et al.* // Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology. 2016. V. 44. №. 2. P. 722. doi:10.3109/21691401.2014.982802.
47. *Shi S.-F., Jia J.-F., Guo X.-K. et al.* // International Journal of Nanomedicine. 2012. V. 7. №. null. P. 5593. doi:10.2147/IJN.S34348.
48. *Muthiah M., Park I.-K., Cho C.-S.* // Biotechnology Advances. 2013. V. 31. №. 8. P. 1224. doi:https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.03.005.
49. *Woo J., Na Y., Choi W.I. et al.* // Acta Biomaterialia. 2021. V. 125. №. P. 242. doi:https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.02.038.
50. *Al Faraj A., Shaik A.P., Shaik A.S.* // Nanotoxicology. 2015. V. 9. №. 7. P. 825. doi:10.3109/17435390.2014.980450.
51. *Vijayarangan R., Gayathri K., Mohan S. et al.* // Surfaces and Interfaces. 2025. V. 56. №. P. 105726. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105726.
52. *Cao X., Zheng B., Rui X. et al.* // Angewandte Chemie International Edition. 2014. V. 53. №. 5. P. 1404. doi:https://doi.org/10.1002/anie.201308013.
53. *Salehipour M., Rezaei S., Mosafer J. et al.* // Journal of Nanoparticle Research. 2021. V. 23. №. 2. P. 48. doi:10.1007/s11051-021-05156-x.
54. *Kumar R., Soam A., Hossain R. et al.* // Journal of Energy Storage. 2020. V. 32. №. P. 101737. doi:https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101737.
55. *Mohapatra M., S A.* // International Journal of Engineering, Science and Technology. 2010. V. 2. №. P. doi:10.4314/ijest.v2i8.63846.

56. Hashem F., Nasr M., Moussa Y. // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2018. V. 10. №. P. 142. doi:10.22159/ijpps.2018v10i1.22686.
57. Vanga S., Satla S.R. // Next Research. 2025. V. 2. №. 2. P. 100356. doi:https://doi.org/10.1016/j.nexres.2025.100356.
58. Mahmed N., Heczko O., Lancok A. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. V. 353. №. P. 15. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.012.
59. Rangarajan M., Vasanthakumari R., Vikram S. // Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. №. P. 1.
60. Hui B.H., Salimi M.N. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 743. №. 1. P. 012036. doi:10.1088/1757-899X/743/1/012036.
61. Primc D., Belec B., Makovec D. // Journal of Nanoparticle Research. 2016. V. 18. №. 3. P. 64. doi:10.1007/s11051-016-3374-5.
62. Mondal P., Anweshan A., Purkait M.K. // Chemosphere. 2020. V. 259. №. P. 127509. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127509.
63. Kayani Z.N., Arshad S., Riaz S. et al. // IEEE Transactions on Magnetics. 2014. V. 50. №. 8. P. 1. doi:10.1109/TMAG.2014.2313763.
64. Rasheed R., Sd A.-A., Kareem H. et al. // Chemical Sciences Journal. 2018. V. 09. №. P. doi:10.4172/2150-3494.1000197.
65. Cui H., Liu Y., Ren W. // Advanced Powder Technology. 2013. V. 24. №. 1. P. 93. doi:https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.03.001.
66. Hernández A., Maya L., Sánchez-Mora E. et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2007. V. 42. №. 1. P. 71. doi:10.1007/s10971-006-1521-7.
67. Ismail A.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2005. V. 58. №. 1. P. 115. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.11.022.
68. Alwan E., Hammoudi A., Abd I. et al., Ebtisam K. Alwan et al / Synthesis of Cobalt Iron Oxide Doped by Chromium Using Sol-Gel Method and Application to Remove Malachite Green Dye Synthesis of Cobalt Iron Oxide Doped by Chromium Using Sol-Gel Method and Application to Remove Malachite Green Dye, 2021.

69. Lewandowska J., Staszewska M., Kepczynski M. et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2012. V. 64. №. 1. P. 67. doi:10.1007/s10971-012-2828-1.
70. Lu Y., Yin Y., Mayers B.T. et al. // Nano Letters. 2002. V. 2. №. 3. P. 183. doi:10.1021/nl015681q.
71. Takami S., Sato T., Mousavand T. et al. // Materials Letters. 2007. V. 61. №. 26. P. 4769. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.024.
72. Lassoued A., Lassoued M.S., Dkhil B. et al. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2018. V. 101. №. P. 212. doi:https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.04.009.
73. Li S., Zhang T., Tang R. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 379. №. P. 226. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.054.
74. Ni X., Zhang J., Zhao L. et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2022. V. 169. №. P. 110855. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110855.
75. Lai J., Niu W., Luque R. et al. // Nano Today. 2015. V. 10. №. 2. P. 240. doi:https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.03.001.
76. Unni M., Uhl A.M., Savliwala S. et al. // ACS Nano. 2017. V. 11. №. 2. P. 2284. doi:10.1021/acsnano.7b00609.
77. Khapate S.R., A.J. Siddiqui T., Mane R.S., Chapter 6 - Solvothermal technique for the synthesis of metal oxide nanostructures, in: R. Mane, V. Jadhav, A. Al-Enizi (Eds.) Solution Methods for Metal Oxide Nanostructures, Elsevier, 2023, pp. 95.
78. Liang M.-T., Wang S.-H., Chang Y.-L. et al. // Ceramics International. 2010. V. 36. №. 3. P. 1131. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.044.
79. Su M., He C., Shih K. // Ceramics International. 2016. V. 42. №. 13. P. 14793. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.111.
80. Walton R.I. // Chemistry – A European Journal. 2020. V. 26. №. 42. P. 9041. doi:https://doi.org/10.1002/chem.202000707.
81. Stojanovic B.D., Dzunuzovic A.S., Ilic N.I., 17 - Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides, in: B.D. Stojanovic (Ed.) Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides, Elsevier, 2018, pp. 333.

82. *Ndlwana L., Raleie N., Dimpe K.M. et al.* // Journal. 2021. V. 14. P. 5094. <https://www.doi.org/10.3390/ma14175094>.
83. *Chin A.B., Yaacob I.I.* // Journal of Materials Processing Technology. 2007. V. 191. №. 1. P. 235. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.03.011>.
84. *Okoli C., Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M. et al.* // Langmuir. 2012. V. 28. №. 22. P. 8479. doi:[10.1021/la300599q](https://doi.org/10.1021/la300599q).
85. *Ahmad S., Ni H., Al-Mubaddel F.S. et al.* // Scientific Reports. 2025. V. 15. №. 1. P. 878. doi:[10.1038/s41598-025-85145-5](https://doi.org/10.1038/s41598-025-85145-5).
86. *Graeve O.A., Fathi H., Kelly J.P. et al.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2013. V. 407. №. P. 302. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.003>.
87. *Narita A., Naka K., Chujo Y.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. V. 336. №. 1. P. 46. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.013>.
88. *Khandan Barani A., Roudini G., Barahuie F. et al.* // Heliyon. 2023. V. 9. №. 5. P. doi:[10.1016/j.heliyon.2023.e15580](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15580).
89. *Niculescu A.-G., Mihaiescu D.E., Grumezescu A.M.* // Journal. 2022. V. 23. P. 8293. <https://www.doi.org/10.3390/ijms23158293>.
90. *Kulkarni M.B., Goel S.* // Nano Express. 2020. V. 1. №. 3. P. 032004. doi:[10.1088/2632-959X/abcca6](https://doi.org/10.1088/2632-959X/abcca6).
91. *James M., Revia R.A., Stephen Z. et al.* // Journal. 2020. V. 10. P. 2113. <https://www.doi.org/10.3390/nano10112113>.
92. *Gimondi S., Ferreira H., Reis R.L. et al.* // ACS Nano. 2023. V. 17. №. 15. P. 14205. doi:[10.1021/acsnano.3c01117](https://doi.org/10.1021/acsnano.3c01117).
93. *Wang X., Liu Z., Pang Y.* // RSC Adv. 2017. V. 7. №. P. 29966. doi:[10.1039/C7RA04494A](https://doi.org/10.1039/C7RA04494A).
94. *Abedini-Nassab R., Pouryosef Miandoab M., Şaşmaz M.* // Journal. 2021. V. 12. P. 768. <https://www.doi.org/10.3390/mi12070768>.
95. *Agha A., Waheed W., Stiharu I. et al.* // Discover Nano. 2023. V. 18. №. 1. P. 18. doi:[10.1186/s11671-023-03792-x](https://doi.org/10.1186/s11671-023-03792-x).

96. Huang Y., Liu C., Feng Q. et al. // *Nanoscale Horizons*. 2023. V. 8. №. 12. P. 1610. doi:10.1039/D3NH00217A.
97. Zardi P., Carofiglio T., Maggini M. // *Chemistry – A European Journal*. 2022. V. 28. №. 9. P. e202103132. doi:https://doi.org/10.1002/chem.202103132.
98. Niculescu A.-G., Chircov C., Grumezescu A.M. // *Methods*. 2022. V. 199. №. P. 16. doi:https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018.
99. Abedini-Nassab R., Pouryosef Miandoab M., Şaşmaz M. // *Micromachines (Basel)*. 2021. V. 12. №. 7. P. doi:10.3390/mi12070768.
100. Siavashy S., Soltani M., Ghorbani-Bidkorpbeh F. et al. // *Carbohydrate Polymers*. 2021. V. 265. №. P. 118027. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118027.
101. Yu Y., Zhang C., Yang X. et al. // *Small Methods*. 2025. V. 9. №. 4. P. e2401220. doi:10.1002/smt.202401220.
102. James M., Revia R.A., Stephen Z. et al. // *Nanomaterials (Basel)*. 2020. V. 10. №. 11. P. doi:10.3390/nano10112113.
103. Prasad A., R G., B N. et al. // *Lab on a Chip*. 2025. V. 25. №. 20. P. 5350. doi:10.1039/D5LC00448A.
104. Bemetz J., Wegemann A., Saatchi K. et al. // *Analytical Chemistry*. 2018. V. 90. №. 16. P. 9975. doi:10.1021/acs.analchem.8b02374.
105. Sun X., Tayal A., Ullrich A. et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2023. V. 127. №. 25. P. 12077. doi:10.1021/acs.jpcc.3c01023.
106. Gilbert B., Katz J.E., Denlinger J.D. et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. №. 50. P. 21994. doi:10.1021/jp106919a.
107. Kuzmin A., Chaboy J. // *IUCrJ*. 2014. V. 1. №. Pt 6. P. 571. doi:10.1107/s2052252514021101.
108. Nilsen M.H., Nordhei C., Ramstad A.L. et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V. 111. №. 17. P. 6252. doi:10.1021/jp0626723.
109. Caddeo F., Loche D., Casula M.F. et al. // *Scientific Reports*. 2018. V. 8. №. 1. P. 797. doi:10.1038/s41598-017-19045-8.
110. Boubnov A., Lichtenberg H., Mangold S. et al. // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2015. V. 22. №. 2. P. 410. doi:doi:10.1107/S1600577514025880.

111. *de Groot F.M.F.* // Topics in Catalysis. 2000. V. 10. №. 3. P. 179. doi:10.1023/A:1019140823425.
112. *Parsons J.G., Aldrich M.V., Gardea-Torresdey J.L.* // Applied Spectroscopy Reviews. 2002. V. 37. №. 2. P. 187. doi:10.1081/ASR-120006044.
113. *Smolentsev G., Soldatov A.V., Messinger J. et al.* // Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131. №. 36. P. 13161. doi:10.1021/ja808526m.
114. *Frenkel A.I., Rodriguez J.A., Chen J.G.* // ACS Catalysis. 2012. V. 2. №. 11. P. 2269. doi:10.1021/cs3004006.
115. *Wilke M., Farges F., Petit P. et al.* // American Mineralogist. 2001. V. 86. №. P. 714. doi:10.2138/am-2001-5-612.
116. Koningsberger D.C., Prins R., X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, John Wiley & Sons, 1988.
117. *Rehr J.J., Ankudinov A.L.* // Coordination Chemistry Reviews. 2005. V. 249. №. 1. P. 131. doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.014.
118. *Teo B.-K.* // Accounts of Chemical Research. 1980. V. 13. №. 11. P. 412.
119. *Kuzmin A., Chaboy J.* // IUCrJ. 2014. V. 1. №. 6. P. 571.
120. *Manceau A., Combes J.* // Physics and Chemistry of Minerals. 1988. V. 15. №. 3. P. 283.
121. *Riggs-Gelasco P.J., Price J.C., Guyer R.B. et al.* // Journal of the American Chemical Society. 2004. V. 126. №. 26. P. 8108.
122. *Iglesias-Juez A., Chiarello G.L., Patience G.S. et al.* // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2022. V. 100. №. 1. P. 3. doi:https://doi.org/10.1002/cjce.24291.
123. *Shapovalov V., Guda A., Butova V. et al.* // Journal. 2021. V. 11. P. 156. https://www.doi.org/10.3390/nano11010156.
124. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009. V. 603. №. 1. P. 95. doi:https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167.

125. *Ravel B., Newville M.* // *J Synchrotron Radiat.* 2005. V. 12. №. Pt 4. P. 537. doi:10.1107/s0909049505012719.
126. *Verwey E.J.W.* // 1935. V. 91. №. 1-6. P. 65. doi:doi:10.1524/zkri.1935.91.1.65.
127. *Braun P.B.* // *Nature.* 1952. V. 170. №. 4339. P. 1123. doi:10.1038/1701123a0.
128. *Van Oosterhout G.W., Rooijmans C.J.M.* // *Nature.* 1958. V. 181. №. 4601. P. 44. doi:10.1038/181044a0.
129. *Pecharromán C., González-Carreño T., Iglesias J.E.* // *Physics and Chemistry of Minerals.* 1995. V. 22. №. 1. P. 21. doi:10.1007/BF00202677.
130. *Haneda K., Morrish A.H.* // *Solid State Communications.* 1977. V. 22. №. 12. P. 779. doi:https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90067-9.
131. *Coduri M., Masala P., Del Bianco L. et al.* // *Journal.* 2020. V. 10. P. 867. https://www.doi.org/10.3390/nano10050867.
132. *Jørgensen J.-E., Mosegaard L., Thomsen L.E. et al.* // *Journal of Solid State Chemistry.* 2007. V. 180. №. 1. P. 180. doi:https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.033.
133. *Shmakov A.N., Kryukova G.N., Tsybulya S.V. et al.* // *Journal of Applied Crystallography.* 1995. V. 28. №. 2. P. 141. doi:doi:10.1107/S0021889894010113.
134. *Soldatov M.A., Göttlicher J., Kubrin S.P. et al.* // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2018. V. 122. №. 15. P. 8543. doi:10.1021/acs.jpcc.7b12797.
135. *Piquer C., Laguna-Marco M.A., Roca A.G. et al.* // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2014. V. 118. №. 2. P. 1332. doi:10.1021/jp4104992.
136. *Cabrera L., Gutierrez S., Menendez N. et al.* // *Electrochimica Acta.* 2008. V. 53. №. 8. P. 3436. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.006.
137. *Starowicz M., Starowicz P., Żukrowski J. et al.* // *Journal of Nanoparticle Research.* 2011. V. 13. №. 12. P. 7167. doi:10.1007/s11051-011-0631-5.
138. *Özdemir Ö., Dunlop D.J., Moskowitz B.M.* // *Earth and Planetary Science Letters.* 2002. V. 194. №. 3. P. 343. doi:https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00562-3.
139. *Deng T., Men X.-L., Jiao X.-C. et al.* // *Ceramics International.* 2022. V. 48. №. 3. P. 4352. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.230.
140. *Liu H., Yin H., Zhu M. et al.* // *Chemosphere.* 2022. V. 291. №. P. 133072. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133072.

141. *Chalati T., Horcajada P., Gref R. et al.* // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. №. 7. P. 2220. doi:10.1039/C0JM03563G.
142. *Bagherzadeh E., Zebarjad S.M., Madaah Hosseini H.R. et al.* // CrystEngComm. 2019. V. 21. №. 3. P. 544. doi:10.1039/C8CE01876F.
143. *Fu H., Song X.-X., Wu L. et al.* // Materials Research Bulletin. 2020. V. 125. №. P. 110806. doi:https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110806.
144. *Serre C., Mellot-Draznieks C., Surblé S. et al.* // Science. 2007. V. 315. №. 5820. P. 1828. doi:10.1126/science.1137975.
145. *Mellot-Draznieks C., Serre C., Surblé S. et al.* // Journal of the American Chemical Society. 2005. V. 127. №. 46. P. 16273. doi:10.1021/ja054900x.
146. *Wang L., Zhang Y., Li X. et al.* // Scientific Reports. 2015. V. 5. №. 1. P. 14341. doi:10.1038/srep14341.
147. *Serre C., Millange F., Surblé S. et al.* // Angewandte Chemie International Edition. 2004. V. 43. №. 46. P. 6285. doi:https://doi.org/10.1002/anie.200454250.
148. *Liao X., Wang F., Wang F. et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 259. №. P. 118064. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118064.
149. *Viswanathan V.P., Mathew S.V., Dubal D.P. et al.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. №. 25. P. 7534. doi:https://doi.org/10.1002/slct.202001670.
150. *Ploetz E., Engelke H., Lächelt U. et al.* // Advanced Functional Materials. 2020. V. 30. №. 41. P. 1909062. doi:https://doi.org/10.1002/adfm.201909062.
151. *Mahmoud M.E., Amira M.F., Seleim S.M. et al.* // J Hazard Mater. 2020. V. 381. №. P. 120979. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120979.
152. *Hwang S.W., Umar A., Dar G.N. et al.* // Sensor Letters. 2014. V. 12. №. P. 97.
153. *Liu N., Huang W., Zhang X. et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 221. №. P. 119. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.020.
154. *Andrew Lin K.-Y., Chang H.-A., Hsu C.-J.* // RSC Advances. 2015. V. 5. №. 41. P. 32520. doi:10.1039/C5RA01447F.
155. *Tang J., Wang J.* // Environmental Science & Technology. 2018. V. 52. №. 9. P. 5367. doi:10.1021/acs.est.8b00092.

156. *Gao Y., Li S., Li Y. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 202. №. P. 165. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.005.*
157. *Cheng C., Li J., Wen Y. et al. // Chemical Engineering Journal Advances. 2020. V. 1. №. P. 100003. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100003.*
158. *Alomar T.S., AlMasoud N., Awad M.A. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 249. №. P. 123007. doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123007.*
159. *Andrew Lin K.-Y., Hsu F.-K. // RSC Advances. 2015. V. 5. №. 63. P. 50790. doi:10.1039/C5RA06043E.*
160. *Serre C., Mellot-Draznieks C., Surblé S. et al. // Science. 2007. V. 315. №. 5820. P. 1828. doi:10.1126/science.1137975.*
161. *Khandelwal G., Maria Joseph Raj N.P., Vivekananthan V. et al. // iScience. 2021. V. 24. №. 2. P. 102064. doi:https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102064.*
162. *Huang W., Jing C., Zhang X. et al. // Chemical Engineering Journal. 2018. V. 349. №. P. doi:10.1016/j.cej.2018.05.121.*
163. *Amaro-Gahete J., Klee R., Esquivel D. et al. // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 50. №. P. 59. doi:https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.027.*
164. *Mukadam M.D., Yusuf S.M., Sharma P. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 272-276. №. P. 1401. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.139.*
165. *Ianoş R., Moacă E.-A., Căpraru A. et al. // Ceramics International. 2018. V. 44. №. 12. P. 14090. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.258.*
166. *Medvedev P.V., Soldatov M.A., Shapovalov V.V. et al. // JETP Letters. 2018. V. 108. №. 5. P. 318. doi:10.1134/S0021364018170083.*
167. *Butova V.V., Aboraia A.M., Solayman M. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. V. 325. №. P. 111314. doi:https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111314.*
168. *Mondal S., De Anda Reyes M.E., Pal U. // RSC Advances. 2017. V. 7. №. 14. P. 8633. doi:10.1039/C6RA28640B.*

169. Zhang T., Oyama T., Aoshima A. *et al.* // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2001. V. 140. №. 2. P. 163. doi:[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00398-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00398-7).
170. Fenton H.J.H. // Journal of the Chemical Society, Transactions. 1894. V. 65. №. 0. P. 899. doi:[10.1039/CT8946500899](https://doi.org/10.1039/CT8946500899).
171. Ameta R., Chohadia A., Jain A. *et al.*, Fenton and Photo-Fenton Processes, in, 2018, pp. 49.
172. Kim S.-M., Vogelpohl A. // Chemical Engineering & Technology. 1998. V. 21. №. 2. P. 187. doi:[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199802\)21:2<187::AID-CEAT187>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199802)21:2<187::AID-CEAT187>3.0.CO;2-H).
173. Huang W., Shao H., Song M. *et al.* // Applied Surface Science. 2021. V. 547. №. P. 149222. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149222>.
174. Kim M.R., Miszta K., Povia M. *et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. №. 12. P. 11088. doi:[10.1021/nm3048846](https://doi.org/10.1021/nm3048846).
175. Zhao Z., Zhou Z., Bao J. *et al.* // Nature Communications. 2013. V. 4. №. 1. P. 2266. doi:[10.1038/ncomms3266](https://doi.org/10.1038/ncomms3266).
176. Chen K., Chen X., Xue D. // CrystEngComm. 2015. V. 17. №. 9. P. 1906. doi:[10.1039/C4CE02504K](https://doi.org/10.1039/C4CE02504K).
177. Musić S., Krehula S., Popović S. // Materials Letters. 2004. V. 58. №. 21. P. 2640. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.04.002>.
178. K o.K., Aoki Y., Yasukawa A. *et al.* // Journal of Materials Chemistry. 1998. V. 8. №. 10. P. 2287. doi:[10.1039/A802938E](https://doi.org/10.1039/A802938E).
179. Irngartinger H., Oeser T., Kohler C.-M. // Acta Crystallographica Section C. 1993. V. 49. №. 2. P. 378. doi:[doi:10.1107/S0108270192005924](https://doi.org/10.1107/S0108270192005924).
180. Hu M.L., Jin Z.M., Miao Q. *et al.* // Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures. 2001. V. 216. №. P. doi:[10.1524/ncrs.2001.216.14.631](https://doi.org/10.1524/ncrs.2001.216.14.631).
181. Baker T.M., Howard K.M., Brennessel W.W. *et al.* // Acta Crystallogr E Crystallogr Commun. 2015. V. 71. №. Pt 12. P. m228. doi:[10.1107/s2056989015021805](https://doi.org/10.1107/s2056989015021805).
182. Jette E.R., Foote F. // Chemical Physics. 1933. V. №. P.

183. *Tombs N.C., Rooksby H.P.* // Nature. 1950. V. 165. №. 4194. P. 442. doi:10.1038/165442b0.
184. *Sasaki S., Fujino K., Tak et al.* // Proceedings of the Japan Academy, Series B. 1979. V. 55. №. 2. P. 43. doi:10.2183/pjab.55.43.
185. *Burgess J., Fawcett J., Russell D.R. et al.* // Acta Crystallographica Section C. 2000. V. 56. №. 6. P. 649. doi:doi:10.1107/S0108270100003176.
186. *Vreshch V.D., Yang J.-H., Zhang H. et al.* // Inorganic Chemistry. 2010. V. 49. №. 18. P. 8430. doi:10.1021/ic100963r.
187. *Ferreira T.A.S., Waerenborgh J.C., Mendonça M.H.R.M. et al.* // Solid State Sciences. 2003. V. 5. №. 2. P. 383. doi:https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00011-6.
188. *Greaves C.* // Journal of Solid State Chemistry. 1983. V. 49. №. 3. P. 325. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-4596(83)80010-3.
189. *Jette E.R., Foote F.* // The Journal of Chemical Physics. 1933. V. 1. №. 1. P. 29. doi:10.1063/1.1749215.
190. *Fjellvåg H., Grønvold F., Stølen S. et al.* // IEEE Journal of Solid-state Circuits. 1996. V. 124. №. P. 52.
191. *Vreshch V.D., Yang J.H., Zhang H. et al.* // Inorg Chem. 2010. V. 49. №. 18. P. 8430. doi:10.1021/ic100963r.
192. Grabis J., Heidemane G., Rasmane D., Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles by Liquid and Gas Phase Processes, 2008.
193. *Abdullah J.A., Díaz-García Á., Law J.Y. et al.* // Journal. 2023. V. 15. P. 3850. https://www.doi.org/10.3390/polym15183850.
194. *Sartori K., Ihiawakrim D., Lefèvre C. et al.* // Materials Advances. 2022. V. 3. №. 23. P. 8716. doi:https://doi.org/10.1039/d2ma00629d.
195. *Chew B.K., Jun H.K., Lockman Z. et al.* // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 17. №. P. 1018. doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.501.
196. *Shen H., Yang M., Hao L. et al.* // Nano Research. 2021. V. 15. №. P. doi:10.1007/s12274-021-3725-0.

197. *Muttakin M., Mitra S., Thu K. et al.* // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2018. V. 122. №. P. 795. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107.
198. *Yoon T., Chae C., Sun Y.-K. et al.* // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. №. 43. P. 17325. doi:10.1039/C1JM13450G.
199. *Jin S., Deng H., Long D. et al.* // Journal of Power Sources. 2011. V. 196. №. 8. P. 3887. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.078.
200. *Yu S.-H., Conte D.E., Baek S. et al.* // Advanced Functional Materials. 2013. V. 23. №. 35. P. 4293. doi:https://doi.org/10.1002/adfm.201300190.
201. *Cabana J., Monconduit L., Larcher D. et al.* // Advanced Materials. 2010. V. 22. №. 35. P. E170. doi:https://doi.org/10.1002/adma.201000717.
202. *Morales J., Sánchez L., Martin F. et al.* // Journal of The Electrochemical Society. 2005. V. 152. №. P. doi:10.1149/1.1972812.
203. *Golmohammad M., Sazvar A., Maleki Shahraki M. et al.* // Ceramics International. 2022. V. 48. №. 18. P. 27148. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.026.
204. *Golmohammad M., Mirhabibi A., Golestanifard F. et al.* // Journal of Electronic Materials. 2016. V. 45. №. 1. P. 426. doi:10.1007/s11664-015-4116-7.
205. *Golmohammad M., Shahraki M.M., Golestanifard F. et al.* // Ceramics International. 2019. V. 45. №. 1. P. 131. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.143.
206. *Golmohammad M., Golestanifard F., Mirhabibi A. et al.* // Ceramics International. 2016. V. 42. №. 3. P. 4370. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.116.
207. *Golmohammad M., Golestanifard F., Mirhabibi A.* // International Journal of Electrochemical Science. 2016. V. 11. №. 8. P. 6432. doi:https://doi.org/10.20964/2016.08.55.
208. *Ahmed S.I., Sanad M.M.S.* // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 861. №. P. 157962. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157962.
209. *Abbasi A., Mirhabibi A., Arabi H. et al.* // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2016. V. 27. №. 8. P. 7953. doi:10.1007/s10854-016-4788-7.
210. *Vargas O., Caballero Á., Morales J.* // Electrochimica Acta. 2014. V. 130. №. P. 551. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.037.

211. *Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.-M.* // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. №. 16. P. 2930. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.200702505>.
212. *Timmons A., Dahn J.R.* // *Journal of The Electrochemical Society*. 2006. V. 153. №. 6. P. A1206. doi:10.1149/1.2194611.
213. *Wu Y., Zhu P., Reddy M.V. et al.* // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. V. 6. №. 3. P. 1951. doi:10.1021/am404939q.