

УДК 548.734:548.736.3:661.872.2

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ
ТВЕРДОФАЗНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТЕРМОЛИЗА
ДИГИДРАТА ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА****Д.А. Яценко^{1,3}, В.П. Пахарукова^{1,3}, С.В. Цыбуля^{1,3}, А.А. Матвиенко^{2,3}, А.А. Сидельников²**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, e-mail: yatsenko@catalysis.ru²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 11 июля 2011 г.

Проведены рентгеноструктурные исследования ультрадисперсных продуктов твердофазного окислительного термолиза дигидрата оксалата железа. Рассмотрены модели и рассчитаны дифрактограммы для нанопорошков различных кристаллических модификаций оксида железа. Вычисления проводились для частиц различных форм и размеров, начиная от одной элементарной ячейки. Несмотря на то, что конечным продуктом является фаза гематита, показано, что реакция проходит через образование частиц со структурой ферригидрита.

Ключевые слова: рентгенография, структурные исследования, моделирование, оксиды железа, нанопорошки, формула Дебая, метод радиального распределения электронной плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Ультрадисперсные порошки гидроксидов и оксидов железа, обладающие большой удельной поверхностью, в настоящее время являются востребованными технологическими материалами для промышленности. Оксиды железа — хорошие адсорбенты тяжелых металлов и радионуклидов [1], что определяет перспективность их использования для очистки воды и утилизации жидких отходов [2]. Высокодисперсные оксиды железа используются как матрицы-носители для катализаторов или непосредственно в качестве катализаторов некоторых процессов [3—5]. Некоторые из оксидов и оксо-гидроксосоединений железа могут существовать только в нанокристаллическом состоянии. Так, например, ферригидрит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n \leq 1,8$) не имеет природных или синтетических крупнокристаллических аналогов и существует в виде кристаллитов размером 2—7 нм, а при нагреве неизбежно трансформируется в оксидные фазы [6].

Наиболее распространенными методами получения нанокристаллических оксидов железа являются золь-гель метод, механохимический метод и метод термического разложения прекурсоров. Термическое разложение твердых веществ обладает уникальной особенностью — возможностью получения твердого продукта в виде псевдоморфозы, пористого компактного образования, состоящего из частиц продукта превращения и сохраняющего геометрические размеры и форму исходной частицы предшественника. Это обстоятельство дает дополнительное преимущество для применения данного метода при синтезе высокодисперсных наноструктурированных материалов, так как организованные наноструктуры, как правило, имеют большую термическую стабильность по сравнению со слабо агрегированными нанопорошками. Свойства получаемых материалов, как правило, определяются как особенностями их атомной структуры,

так и параметрами наноструктуры — формой и размерами кристаллитов, наличием межзеренных границ, поэтому важной задачей является их полная структурная диагностика. Для этих целей обычно используется рентгеновский дифракционный метод. Однако высокая дисперсность объектов затрудняет идентификацию их структуры традиционными методами рентгеноструктурного анализа из-за низкой информативности дифракционных картин, сильного уширения пиков. В таком случае целесообразно использовать подходы, основанные не на рассмотрении отдельных рефлексов, а на анализе всего профиля рентгенограммы с учетом диффузного рассеяния, появление которого неизбежно для высокодисперсных и наноструктурированных систем.

Целью данной работы было исследование структурных особенностей высокодисперсных оксидов железа, полученных методом твердофазного окислительного термолиза дигидрата оксалата железа. В работе были использованы два рентгенографических метода, оперирующих полным профилем рентгенограмм: моделирование дифракционной картины от ансамбля наночастиц заданной структуры, размера и формы с расчетом интенсивности в каждой точке профиля [7] и метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП) [8—10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы оксида железа синтезировали методом твердофазного окислительного термолиза дигидрата оксалата железа — $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который был синтезирован по оригинальной методике. В стакан с насыщенным при комнатной температуре раствором сульфата железа(II) добавляли несколько гранул металлического железа и серную кислоту (до pH 3). Затем раствор нагревали до 90 °С. Присутствие металлического железа препятствовало окислению Fe(II) в Fe(III). Далее приливали горячий (90 °С), насыщенный при комнатной температуре раствор щавелевой кислоты в количестве в 1,1 раза большем теоретически необходимого для образования оксалата железа(II) (с учетом сульфата железа(II), образующегося в результате реакции металлического железа с серной кислотой). Смесь выдерживали при температуре 90 °С в течение 6 ч. Раствор с ярко-желтым осадком фильтровали горячим, тщательно промывали дистиллированной водой, затем спиртом и высушивали под вакуумом. Остатки непрореагировавшего железа отделяли с помощью магнита. Рентгенофазовый анализ показал, что полученный по данной методике $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является монофазным (примесь металлического железа отсутствовала) и имеет моноклинную структуру (ICSD № 161344, PDF № 23-355).

Образец I получали окислением прекурсора на воздухе при температуре 155 °С в течение 90 ч. Образцы II и III готовили путем последовательного прокаливания на воздухе образца I в течение 1 ч при температуре 250 и 350 °С соответственно.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получены на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония). Морфологию исходных кристаллов и продуктов реакций исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (Hitachi TM-1000, Япония).

Термогравиметрические измерения были выполнены на установке SETARAM 1128. Масса навески образца составляла от 30 до 50 мг. Содержание адсорбированной воды и гидроксильных групп определяли исходя из предположения, что слабосвязанная, адсорбированная на поверхности частиц вода удаляется при температуре ниже 125 °С, а потеря массы, связанная с дегидроксилированием, происходит при более высокой температуре [11]. Результаты представлены в таблице.

Дифракционные картины были получены на порошковом дифрактометре X'TRA (Thermo, Швейцария, $\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, полупроводниковый детектор).

Подбор структурной модели для исследуемых образцов осуществляли путем расчета полного профиля дифракционной картины на основании предполагаемой модели с последующим сопоставлением с экспериментальными дифракционными данными. Расчет проводили с помощью разработанной в Институте катализа СО РАН вычислительной программы [7]. Использо-

Результаты термогравиметрического анализа

Образец	Предшественник	Уменьшение массы образца при нагревании, %			Содержание воды в образце
		Общее	$T < 125\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T > 125\text{ }^{\circ}\text{C}$	
I	$\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16	10,5	5,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,69\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Fe}_2\text{O}_{2,4}(\text{OH})_{1,2} \cdot 1,1\text{H}_2\text{O})$
II	Образец I	10	6,5	3,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{Fe}_2\text{O}_{2,65}(\text{OH})_{0,7} \cdot 0,65\text{H}_2\text{O})$
III	Образец II	4	2	2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,37\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Fe}_2\text{O}_{2,82}(\text{OH})_{0,36} \cdot 0,19\text{H}_2\text{O})$

ванный алгоритм расчета дифракционных картин основан на формуле Дебая [12], отображающей связь интенсивности рассеяния рентгеновских лучей с межatomными расстояниями r_{ij} :

$$I(s) = P(s) \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}, \quad (1)$$

где $s = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$ — текущая координата обратного пространства; $P(s)$ — инструментальный фактор; $f_i(s), f_j(s)$ — атомные факторы рассеяния атомов i и j . Значения интенсивности рассчитывали в каждой точке дифракционной картины с учетом диффузного рассеивания, а не только под брэгговскими углами, без использования искусственного размытия максимумов, как это имеет место в методе Ритвельда. Модель определяли заданием структурных параметров: параметров элементарной ячейки, пространственной группы, координат атомов и заселенности позиций, размеров кристаллитов по трем осям. Программа позволяет проводить расчет дифракционных картин с учетом заданного размера и геометрической формы кристаллитов, начиная от размеров одной элементарной ячейки.

Для оценки достоверности структурной модели использовали фактор недостоверности по профилю (R_p -фактор), рассчитываемый суммированием по всем точкам рентгенограммы.

Ближний порядок атомов в образцах (локальную структуру) изучали с использованием метода радиального распределения электронной плотности (РРЭП). В основе метода лежит зависимость между функцией радиального распределения электронной плотности $\rho(r)$ и интенсивностью когерентного рассеяния рентгеновских лучей при дифракции:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r / \pi \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} si(s) \cdot \sin(sr) ds, \quad (2)$$

где ρ_0 — средняя электронная плотность, соответствующая неупорядоченному, статистическому распределению атомов; $i(s)$ — структурная часть интенсивности рассеяния.

Расчет кривых РРЭП проводили по методике [8, 9]. Положения пиков на кривой РРЭП напрямую соответствуют межatomным расстояниям, а площади связаны с координационными числами (число атомов на данном расстоянии). Поскольку даже высокодисперсные, структурно разупорядоченные фазы характеризуются наличием ближнего порядка атомов, метод эффективно используется для обнаружения в исследуемом материале фаз с размерами кристаллитов менее 3 нм, которые не идентифицируются обычным фазовым анализом. Экспериментальные кривые РРЭП анализировали сопоставлением с модельными функциями, которые рассчитывали на основании структурных данных предполагаемых фаз [10], в том числе и после их уточнения по полному профилю с использованием описанного выше алгоритма.

Рентгенографические данные для расчета экспериментальных кривых РРЭП получены на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском центре синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). При проведении фазового анализа, расчетов модельных дифракционных картин и функций РРЭП использовали структурные данные, представленные в базах данных PDF [13] и ICDD [13].

Рис. 1. Микрофотографии кристаллов исходного дигидрата оксалата железа (II) (а) и продукта окислительного термолиза — образец I (б)

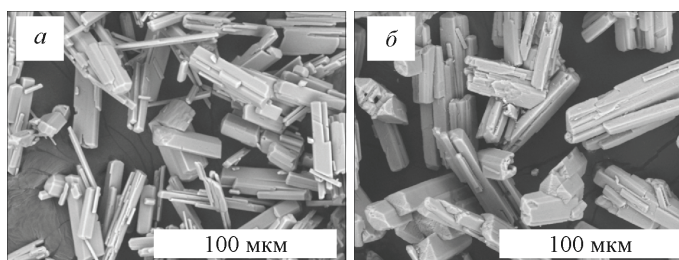
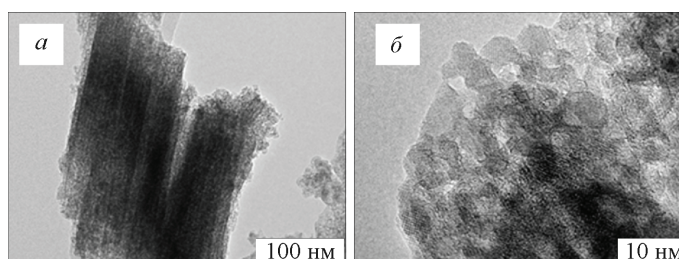


Рис. 2. Снимки ПЭМВР образца I, полученные при различных увеличениях



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение морфологии исходных кристаллов прекурсора дигидрата оксалата железа(II) показало, что они имеют форму вытянутых параллелепипедов размерами $\sim 20\text{--}40$ мкм в длину и $5\text{--}10$ мкм в ширину (рис. 1, а). Кристаллы образуют сростки и более крупные скопления. После окислительного термолиза внешние размеры и форма исходных частиц не меняются, т.е. образуется псевдоморфоза (см. рис. 1, б).

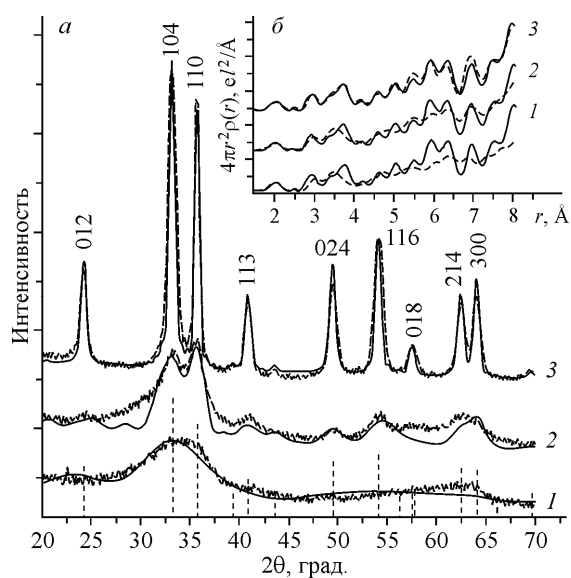
На рис. 2 показаны электронно-микроскопические изображения образца I. Видно, что псевдоморфоза является двухуровневой иерархической наноструктурой и представляет собой агрегаты вытянутых, игольчатых частиц (рис. 2, а), имеющих толщину от 30 до 50 нм. Эти частицы, в свою очередь, состоят из еще более мелких кристаллитов размером $2\text{--}10$ нм (см. рис. 2, б). Образцы II и III имеют подобное строение, но размер первичных кристаллитов в них заметно больше и равен $5\text{--}10$ нм для образца II и $10\text{--}20$ нм для образца III.

Двухуровневая наноструктура, по-видимому, отображает стадийность реакции термолиза, включающей стадию дегидратации кристаллогидрата оксалата железа с растрескиванием кристалла на игольчатые блоки и последующее окисление с образованием агломерированных кристаллитов оксида железа, разделенных многочисленными порами.

Наблюдаемые на дифракционных картинах пики (рис. 3, а) в целом соответствуют рефлексам, характерным для фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD № 40142, пространственная группа $R\bar{3}c$, $a = 5,0355$ и $c = 13,7471$ Å), положения и относительные интенсивности которых показаны на рис. 3, а в виде штрих-диаграммы. В структуре гематита атомы железа находятся только в октаэдрических пустотах гексагональной плотнейшей упаковки атомов кислорода.

Рис. 3. Экспериментальные дифракционные картины 1, 2 и 3 (---) для образцов I, II, III и модельные кривые (—), рассчитанные для кристаллитов со структурой гематита с размерами $13 \times 13 \times 10$ нм, $5 \times 5 \times 2$ нм и $1 \times 1 \times 1,4$ нм соответственно.

Штрих-диаграммой представлены положения и интенсивности пиков для крупнокристаллической фазы гематита (а). Экспериментальные функции РРЭП 1, 2, 3 (---) для образцов I, II, III в сравнении с модельными (—) для фазы гематита (б)



При анализе дифрактограмм, приведенных на рис. 3, а, создается впечатление, что в результате окислительного термолитза прекурсора образуется фаза, хорошо описываемая структурой гематита, но характеризующаяся малыми размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) или микронапряжениями, и при дальнейшем последовательном прокаливании просто увеличивается размер ОКР. Моделирование дифрактограмм проводили для частиц со структурой гематита различных форм и размеров. Наилучшие модели представлены на рис. 3, а. Для образца III наилучшее соответствие между экспериментальной и рассчитанной дифракционными картинками достигнуто в случае модели частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, состоящих из $26 \times 26 \times 7$ элементарных ячеек по соответствующим осям, что соответствует примерно размерам $13 \times 13 \times 10$ нм ($R_p = 14\%$). Эта модель качественно вполне удовлетворительно описывает эксперимент. Однако достаточно высокий R_p -фактор может быть связан с дефектностью структуры, например, обусловленной вхождением ОН-групп (см. таблицу).

Анализ экспериментальной функции РРЭП образца III также указывает на то, что ближний порядок атомов в оксиде соответствует структурному типу гематита. Экспериментальная кривая РРЭП достаточно хорошо согласуется с модельной функцией, рассчитанной для фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см. рис. 3, б, кривая 3).

Однако при интерпретации дифракционных картин образцов I и II в рамках модели гематита возникли сложности. Было получено определенное сходство ($R_p = 19\%$) между экспериментальной дифракционной картиной образца II и рассчитанной для модели частиц гематита размером $5 \times 5 \times 2$ нм ($10 \times 10 \times 1,5$ элементарных ячеек). Однако на экспериментальной рентгенограмме (см. рис. 3, а, кривая 2) отчетливо видно дополнительное рассеяние в виде анизотропного гало в областях углов $30\text{--}40^\circ$ и 60° по 2θ , появление которого может быть обусловлено наличием некой аморфной фазы, специфической стыковкой частиц или дополнительным рассеянием от более мелких частиц размером $\sim 1\text{--}2$ нм. Результаты моделирования РРЭП (см. рис. 3, б, кривая 2) также показали, что начиная уже с третьего координационного пика (при $3,5 \text{ \AA}$) проявляются заметные отклонения экспериментальной кривой от модели гематита.

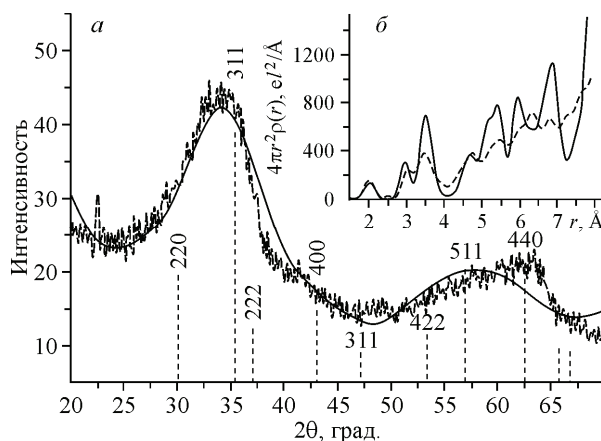
Образец I плохо окристаллизован, его дифракционная картина характеризуется наличием фактически только двух очень сильно уширенных пиков ($d/n \sim 2,6; 1,5 \text{ \AA}$, см. рис. 3, а, кривая 1). На рентгенограмме сильно занижены интенсивности пиков 012, 104, 024 и 116, характерные для фазы гематита, что хорошо иллюстрирует сопоставление со штрих-диаграммой. В рамках модели гематита наилучшее сходство между экспериментальной и расчетной дифракционными картинками было достигнуто для частиц гематита размером $1 \times 1 \times 1,4$ нм ($2 \times 2 \times 1$ эл. ячеек) с $R_p = 17\%$. Тем не менее остается качественное несоответствие модели экспериментальной рентгенограмме в области углов 60° по 2θ (см. рис. 3, а, кривая 1) и значительное несоответствие кривых РРЭП (см. рис. 3, б, кривая 1).

Таким образом, дифракционные картины низкотемпературных образцов I и II не удалось удовлетворительно описать в рамках модели гематита, несмотря на то, что конечным продуктом разложения по мере роста температуры является именно гематит. Особенно отклонения заметны для образца I. Поэтому кроме модели $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были дополнительно рассмотрены модели, основанные на структуре шпинели (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Моделирование дифрактограммы для образца I и построение кривых РРЭП в рамках структуры магнетита (Fe_3O_4 , пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 8,393 \text{ \AA}$) не увенчались успехом (рис. 4). Другой возможной фазой мог оказаться ферригидрит (далее ФГ). Его химическую формулу обычно записывают как $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 1,8$) [15, 16], при этом отсутствует однозначная модель кристаллической структуры.

ФГ относится к группе оксо-гидросоединений железа и характеризуется высокой дисперсностью. Это метастабильная фаза, которая легко трансформируется в гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) и гематит [6]. Во-первых, это связано с тем, что она не имеет хорошо окристаллизованных синтетических или природных аналогов, и традиционно используемый рентгеноструктурный анализ оказывается малоэффективным в изучении его структуры. Кроме того, в материалах, полученных разными способами, сильно варьируется содержание воды. Так, в лабораторных

Рис. 4. Экспериментальная рентгенограмма образца I (---) в сравнении с наиболее удовлетворительной теоретической моделью (—) для частиц со структурой магнетита размером $0,8 \times 0,8 \times 0,8$ нм, состоящих из $1 \times 1 \times 1$ ячеек.

Штрих-диаграммой представлены положения и интенсивности пиков для крупнокристаллической фазы магнетита (а). Экспериментальная функция РРЭП (---) в сравнении с модельной (—) для крупнокристаллической фазы магнетита (б)

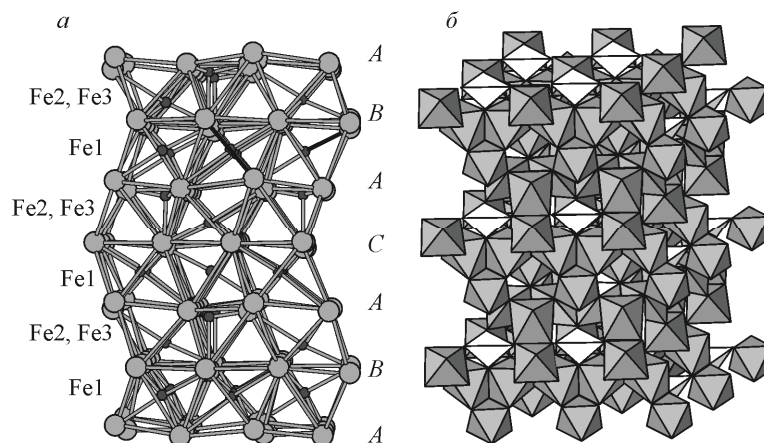


условиях ФГ, как правило, синтезируют гидролизом солей железа [17, 18], и изменение скорости гидролиза существенно влияет на степень кристаллизации и фазовый состав конечного продукта [19]. Поэтому не удивительно, что анализ литературы выявил активную полемику в вопросе о фазовом составе и структуре ФГ. Так, авторы ряда работ приходят к заключению, что ФГ не является однофазным и представляет смесь нескольких компонентов [20—22], тогда как в недавних работах предлагается однофазная структурная модель ФГ [11, 23]. Согласно работе Дрица и Сахарова [20], ФГ представляет собой механическую смесь трехмерно-упорядоченной фазы с анионной упаковкой $ABAC$ ($P\bar{3}1c$, $a = 2,96$, $c = 9,4$ Å) со статистическим распределением атомов железа по октаэдрическим позициям и структурно разупорядоченной фазы с многочисленными дефектами упаковки. Следует заметить, что авторы многих работ [20—22, 24, 25] сходятся во мнении о такой анионной упаковке в структуре ФГ, но предлагаемые модели отличаются упорядочением атомов железа. Тем не менее относительно наличия двух фаз с различной степенью упорядочения можно заметить, что это может быть особенностью конкретных исследованных образцов, что не исключает возможности получения однофазного образца в иных условиях синтеза.

В недавних работах [11, 23] представлена модель структуры ФГ, показанная на рис. 5. ФГ изоструктурен минералу акдалаиту $Al_{10}O_{14}(OH)_2$ (ICSD № 23651: $a = 5,958$, $c = 8,965$ Å, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$), поэтому его структурные данные и были приняты в качестве стартовой модели. Структура анионной подрешетки данной модели соответствует обсуждавшейся выше упаковке с двойными гексагональными слоями $ABAC$ [20—22, 24, 25]. Аналогично шпинели, в ней атомы железа находятся внутри октаэдров и тетраэдров, образованных атомами кислорода.

Рассчитанный нами профиль рентгенограммы для структурной модели ФГ [11, 23] (размер частиц $1,2 \times 1,2 \times 1,8$ нм, что соответствует $2 \times 2 \times 2$ ячейкам) представлен на рис. 6, а и удовлетворительно описывает экспериментальные данные ($R_p = 12\%$). Уточненные параметры элементарной ячейки $a = 6,047$, $c = 9,126$ Å несколько больше, чем приведенные в работе [11].

Рис. 5. Фрагмент структуры ФГ согласно работам [11, 23]: окружение атомов железа (а), упаковка полиэдров (серым цветом окрашены полиэдры, в которых атомы железа находятся в октаэдрическом окружении, белым — в тетраэдрическом) (б)



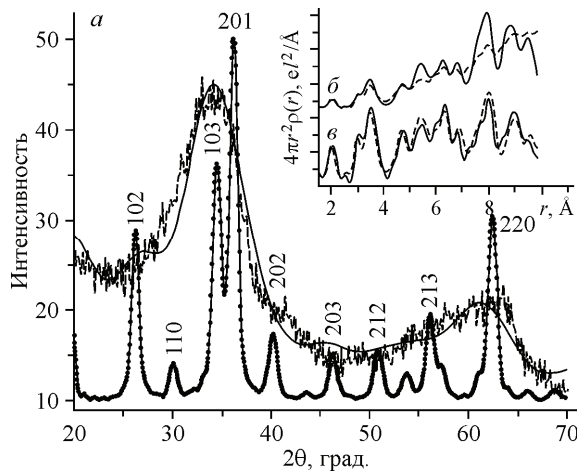


Рис. 6. Экспериментальная дифракционная кривая образца I (---) в сравнении с наиболее удовлетворительной модельной рентгенограммой, рассчитанной для кристаллитов со структурой ФГ размером $1,2 \times 1,2 \times 1,8$ нм, состоящих из $2 \times 2 \times 2$ ячеек (—) (а).

Для сравнения представлена дифрактограмма для частиц размером 100 нм (—●—●—). На вставке показана экспериментальная кривая РРЭП образца I (---) в сравнении с модельными функциями (—) для ФГ: модель бесконечного кристалла (б), модель с размерами кристаллитов ОКР 1—2 нм (в)

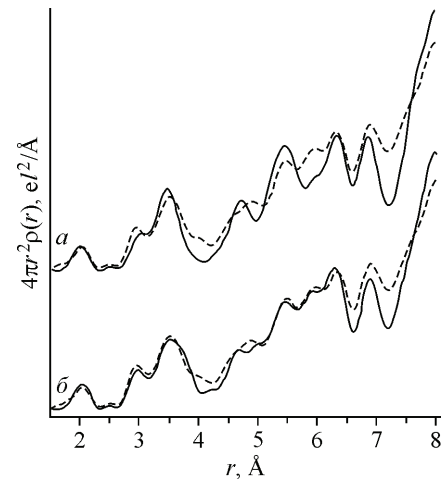


Рис. 7. Экспериментальная кривая РРЭП образца II (---) в сравнении с модельными функциями (—) для ФГ (а) и для смеси фаз гематита и ФГ в соотношении 1:1 (б)

В рамках данной модели достигается и лучшее качественное соответствие расчетной и экспериментальной рентгенограмм в области углов $\sim 60^\circ$ по 2θ .

Данные метода РРЭП (см. рис. 6, б) также свидетельствуют, что ближний порядок атомов в образце I характерен скорее для структуры ФГ. Вместе с тем на экспериментальной функции РРЭП, рассчитанной из структурных данных для бесконечного кристалла (см. рис. 6, б), наблюдается понижение площади координационных пиков, особенно в области больших межатомных расстояний. Наблюдаемое уменьшение площади координационных пиков может быть обусловлено понижением эффективных координационных чисел из-за уменьшения размеров кристаллитов, так как при этом увеличивается доля координационно-ненасыщенных атомов на поверхности, а с варьированием геометрической формы изменяется относительное число атомов на гранях, ребрах и углах, имеющих разное локальное окружение. Как следствие, картина ближнего порядка атомов, усредненная по всем атомам, претерпевает значительные изменения. Поэтому был проведен расчет кривых РРЭП с учетом установленных размеров частиц (см. рис. 6, в). При этом для экспериментальной кривой была введена поправка на размер частиц при расчете ρ_0 (2), а теоретическую кривую моделировали с учетом ограниченного числа межатомных расстояний в малой частице заданного размера и формы. Рис. 6, в показывает хорошее согласие теоретической и экспериментальной кривых.

Полученные данные для образца I демонстрируют необходимость учета конечных размеров и формы кристаллитов при моделировании функций РРЭП. В противном случае при работе с высокодисперсными материалами можно неправильно проинтерпретировать уменьшение некоторых координационных чисел и ошибочно выдвинуть предположение о несуществующих структурных дефектах.

Логично предположить, что промежуточный образец II вполне может быть двухфазным и дополнительное рассеяние (см. рис. 3, кривые 2) обусловлено наличием фазы ФГ. Это, в принципе, подтверждается моделированием кривых РРЭП — смесь этих фаз в соотношении 1:1 дает лучшее соответствие с экспериментом (рис. 7, б), чем каждая фаза по отдельности (см. рис. 3, б, кривая 2 и 7, а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данные двух рентгенографических методов указывают на то, что в ходе окислительного термоллиза образованию оксидной фазы со структурным типом гематита предшествует формирование оксо-гидроксосоединения — фазы ФГ. Структура нанокристаллического ФГ, полученного в данной работе, удовлетворительно описывается в рамках модели, предложенной в [11, 23]. Следует подчеркнуть, что различия представленных в литературе структурных моделях ФГ во многом обусловлены разницей методик синтеза. Образцы ФГ легко подвергаются гидратации и дегидратации с сопутствующими структурными превращениями. Образцы ФГ в работах [20—22], полученные гидролизом солей при отсутствии дальнейшей термообработки, фактически являются сильно гидратированными и анион-модифицированными, тогда как образцы, рассматриваемые в нашей работе, являются максимально дегидратированными, хотя и содержат определенное количество молекул воды (см. таблицу).

При этом полученные данные показывают, что все образцы представляют собой многоуровневую иерархическую наноструктуру в виде псевдоморфозы кристаллитов дигидрата оксалата железа.

Данные электронной микроскопии позволяют выделить два уровня организации наноструктуры:

1) первичные наночастицы почти изометрической формы, размер которых зависит от температуры прокаливания и варьируется от 2—10 нм (при 155 °С, образец I), до 10—20 нм (при 350 °С, образец II);

2) вторичные частицы игольчатой формы с размерами 30—50 нм, не зависящими от температуры прокаливания в указанном диапазоне.

Именно вторичные частицы образуют агрегаты, имеющие форму кристаллитов фазы — предшественника.

Данные рентгеновской дифракции в свою очередь показывают, что первичные частицы также не являются монокристаллическими, а состоят, по-видимому, из разупорядоченных блоков. Размеры ОКР, определенные по результатам моделирования дифракционных картин, существенно меньше размеров первичных частиц и составляют, например, для образца I, прокаленного при 155 °С, примерно 1—2 нм.

Первичные частицы могут состоять из нескольких блоков, на что указывают рентгеновские данные — размеры ОКР меньше размеров ОКР первичных частиц.

Следствием образования такой многоуровневой псевдоморфозы является наличие большого количества межблочных и межкристаллитных границ. В ходе реакции псевдоморфоза сохраняет размеры и форму исходных частиц, следовательно, в результате реакции происходит уменьшение объема твердого вещества. Величину относительного уменьшения объема при реакции можно получить из значений объемов элементарных ячеек $V_{\text{эя}}$, приходящихся на один ион железа в исходном веществе и продукте реакции. Значения относительного изменения объема при превращении исходного дигидрата оксалата железа ($V_{\text{эя}} = 129,52 \text{ \AA}^3$) в гематит ($V_{\text{эя}} = 25,16 \text{ \AA}^3$) и ФГ ($V_{\text{эя}} = 27,92 \text{ \AA}^3$) составляют около 80 % ($\Delta V_{\text{эя}}/V_{\text{эя}}$). Таким образом, только 20 % объема псевдоморфозы заполнено оксидом железа, а весь оставшийся объем заполняют поры.

Результаты работы также иллюстрируют, что выбранные рентгенографические методы, основанные на анализе полного профиля дифракционных картин, являются комплементарными или взаимодополняющими. Анализ особенностей ближнего порядка атомов в методе РРЭП представляется более эффективным и иллюстративным в определении фазового состава высокодисперсных материалов. В свою очередь, развиваемый метод моделирования дифракционных картин показал высокую эффективность в определении размера и геометрии кристаллитов исследуемого материала, что необходимо и для корректного расчета кривых РРЭП.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Герасимову за электронно-микроскопические снимки, А.Н. Шмакову и М.Г. Иванову за дифракционные эксперименты на станции синхротронного излучения.

Работа поддержана проектом 2.1.1./10165 программы "Развитие научного потенциала высшей школы" Минобрнауки РФ и интеграционным проектом СО РАН № 36.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н.* Соединения железа и их роль в охране почв. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2010.
2. *Dyer J.A., Trivedi P., Sanders S.J. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – **270**, N 1. – P. 66 – 76.
3. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 1996.
4. *Wang G.H., Li W.C., Jia K.M. et al.* // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2009. – **364**, N 1-2. – P. 42.
5. *Griffiths D.W.L., Hallam H.E., Thomas W.J.* // *J. Catal.* – 1970. – **17**, N 1. – P. 18.
6. *Blesa M.A.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1998. – **29**. – P. 173 – 221.
7. *Yatsenko D.A., Tsybulya S.V.* // *Abstr. XXI Conf. on Appl. Crystallography.* – Zakopane, 2009. – O 10.
8. *Мороз Э.М.* // *Успехи химии.* – 1992. – **61**, № 2. – С. 356.
9. *Мороз Э.М., Zyuzin D.A.* // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2007. – **26**. – S. 273.
10. *Пахарукова В.П., Мороз Э.М., Зюзин Д.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 2. – С. 288.
11. *Michel F.M., Barrón V., Torrent J. et al.* // *PNAS.* – 2010. – **107**. – P. 2787 – 2792.
12. *Debye P.* // *Ann. Physik.* – 1915. – **46**. – P. 809.
13. *Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009* // International Centre for Diffraction Data. USA, 2009.
14. *Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2008*, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D—1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2008.
15. *Fleischer M., Chao G.Y., Kato A.* // *Amer. Mineral.* – 1975. – **60**. – P. 485 – 486.
16. *Russel J.D.* // *Clay Miner.* – 1979. – **14**. – P. 109 – 113.
17. *Towe K.M., Bradley W.F.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 1967. – **24**. – P. 384 – 392.
18. *Murphy P.J., Posner A.M., Quirk J.P.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 1976. – **56**. – P. 312 – 319.
19. *Schwertmann U., Friedl J., Stanjek H.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – **209**. – P. 215.
20. *Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Manceau A.* // *Clay Minerals.* – 1993. – **28**. – P. 185 – 208.
21. *Jansen E., Kyek A., Schafer W., Schwertmann U.* // *Appl. Phys. A. – Materials Science & Processing.* – 2002. – **74**. – P. S1004 – S1006.
22. *Janney D.E., Cowley J.M., Buseck P.R.* // *Amer. Mineral.* – 2000. – **85**. – P. 1180 – 1187.
23. *Michel F.M., Ehm L., Antao S.M. et al.* // *Science.* – 2007. – **316**. – P. 1726 – 1729.
24. *Harrison P.M., Fischbach F.A., Hoy T.G., Haggis G.H.* // *Nature.* – 1967. – **216**. – P. 1188 – 1190.
25. *Eggleton R.A., Fitzpatrick R.W.* // *Clay Minerals.* 1988. – **36**. – P. 111 – 124.