

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



Албади Ямен

ФОРМИРОВАНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МРТ-КОНТРАСТНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук,
доцент Попков Вадим Игоревич

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Магнитно-резонансная томография.....	11
1.2 МРТ-контрастные вещества	13
1.2.1 T_1 -контрастные вещества	14
1.2.2 T_2 -контрастные вещества	16
1.2.3 T_1 – T_2 -двухмодальные контрастные вещества	18
1.3 $GdFeO_3$ как функциональная основа МРТ-контрастных веществ	20
1.4 Структуры $GdFeO_3$: кристаллическая и магнитная.....	21
1.5 Методы синтеза нанокристаллов $GdFeO_3$	23
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	29
2.1 Использованные химические реагенты.....	29
2.2 Потенциометрические титрования в системе « $Gd(NO_3)_3$ – $Fe(NO_3)_3$ – NH_3 – H_2O ».....	29
2.3 Получение объектов исследования	30
2.3.1 Синтез нанокристаллов $GdFeO_3$	30
2.3.1.1 Соосаждение гидроксидов гадолиния и железа(III)	30
2.3.1.1.1 Классическое соосаждение.....	30
2.3.1.1.2 Микрореакторное соосаждение	33
2.3.1.1.3 Ультразвуковое соосаждение.....	33
2.3.1.2 Термообработка соосаждённых гидроксидов.....	34
2.3.2 Приготовление коллоидных растворов нанокристаллов $GdFeO_3$	35
2.4 Физико-химический анализ объектов исследования.....	35
2.4.1 Физико-химический анализ соосаждённых гидроксидов.....	35
2.4.2 Физико-химический анализ продуктов термообработки	37
2.4.3 Физико-химический анализ коллоидных растворов нанокристаллов $GdFeO_3$	41
2.5 Дополнительные расчёты	43
2.5.1 Расчёт ионных равновесий в системе « $Gd(NO_3)_3$ – $Fe(NO_3)_3$ – H_2O » при различных значениях pH	43
2.5.2 Расчёт содержания карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния	44
2.5.3 Расчёт энтальпии реакции образования нанокристаллов $GdFeO_3$	46
2.5.4 Расчёт энергии активации реакции образования нанокристаллов $GdFeO_3$	47
ГЛАВА 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ.....	49

3.1	Ионные равновесия в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ ».....	49
3.2	Потенциометрические титрования в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ ».....	51
3.3	Механизм образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения.....	53
3.4	Энтальпия реакции образования нанокристаллов GdFeO_3	66
3.5	Энергия активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3	67
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ		
		70
4.1	Влияние методики (типа) соосаждения.....	70
4.2	Влияние температуры растворов исходных реагентов	78
4.3	Влияние концентраций катионов металлов при микрореакторном соосаждении	87
4.4	Влияние расходов растворов исходных реагентов	89
4.5	Влияние угла столкновения струй растворов исходных реагентов	91
4.6	Влияние ультразвуковой обработки при соосаждении	93
ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ		100
5.1	Влияние условий соосаждения на магнитные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3	100
5.1.1	Влияние методики (типа) соосаждения	100
5.1.2	Влияние ультразвуковой обработки при соосаждении	105
5.1.2.1	Влияние температуры	105
5.1.2.2	Влияние напряжённости магнитного поля	106
5.2	Влияние условий соосаждения на МРТ-контрастные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3	108
5.2.1	Влияние методики (типа) соосаждения	108
5.2.2	Влияние ультразвуковой обработки при соосаждении	111
5.2.2.1	Влияние температуры	112
5.2.2.2	Влияние растворителя	114
5.2.2.3	Влияние индукции магнитного поля	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		123
ПРИЛОЖЕНИЕ А		138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Контрастные вещества для магнитно-резонансной томографии (МРТ) – это вещества, используемые для усиления контраста аномальных тканей по сравнению с нормальными за счёт уменьшения времён релаксации протонов воды. T_1 - или позитивные контрастные вещества сокращают время продольной релаксации T_1 , в результате чего интенсивность сигнала на T_1 -взвешенных изображениях увеличивается, а поражённые участки кажутся ярче, тогда как T_2 - или негативные контрастные вещества сокращают время поперечной релаксации T_2 и, как следствие, интенсивность сигнала на T_2 -взвешенных изображениях уменьшается, а поражённые участки кажутся темнее. Однако одномодальные контрастные вещества, оказывающие более выраженное действие на время релаксации T_1 или T_2 , не всегда обеспечивают высокую точность анатомических деталей, что отличает их от T_1 – T_2 -двухмодальных контрастных веществ, которые могут проявлять позитивный и негативный контрасты в рамках одного МРТ-исследования и, таким образом, повышать чёткость изображения и улучшать диагностику. Поэтому разработка T_1 – T_2 -двухмодальных контрастных веществ для МРТ имеет научное и практическое значение.

Перспективной основой T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ является нанокристаллический ортоферрит гадолиния (GdFeO_3), поскольку его ромбическая перовскитоподобная структура содержит гадолиний, который входит в состав T_1 -контрастных веществ, и оксид железа, который используется как T_2 -контрастное вещество в виде наночастиц. Однако, чтобы достичь T_1 – T_2 -двухмодального контрастного эффекта, нанокристаллы GdFeO_3 должны быть достаточно малы: с одной стороны, по мере уменьшения размера частиц удельная площадь поверхности нанокристаллов GdFeO_3 увеличивается и, следовательно, больше катионов гадолиния (Gd^{3+}) располагается вблизи поверхности, что необходимо для эффективной T_1 -релаксации; с другой стороны, уменьшение размера частиц ниже определённого значения приводит к достижению суперпарамагнитного состояния нанокристаллов GdFeO_3 при комнатной температуре, что играет важную роль в проявлении T_2 -контрастных свойств.

Для получения нанокристаллов GdFeO_3 можно использовать различные методы синтеза, среди которых предпочтительным является метод соосаждения, поскольку он позволяет синтезировать нанокристаллы GdFeO_3 с минимальным содержанием химических примесей, так как соосаждённые гидроксиды гадолиния и железа(III) при последующей термической обработке дегидратируются с образованием соответствующих оксидов, которые затем образуют интересное соединение. Однако при синтезе нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения существует

множество условий, таких как методика (тип) соосаждения, температура растворов исходных реагентов, концентрации катионов металлов и др., которые могут влиять на структурные, дисперсные и морфологические характеристики соосаждённых гидроксидов и, следовательно, нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после их термообработки, что, в свою очередь, может влиять на магнитные и МРТ-контрастные свойства этих нанокристаллов. Поэтому актуальным является изучение влияния условий соосаждения на физико-химические характеристики и функциональные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3 и разработка новых подходов к синтезу данным методом, которые позволяют получать суперпарамагнитные нанокристаллы GdFeO_3 достаточно малых размеров, чтобы их можно было рассматривать в качестве функциональной основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ.

В представленной диссертационной работе было предложено микрореакторное соосаждение и ультразвуковое соосаждение как два новых подхода к синтезу нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения. Первый подход заключается в том, что соосаждение осуществляется в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями, что интенсифицирует этот процесс за счёт интенсификации массо- и теплообмена. Второй подход предполагает обработку среды соосаждения ультразвуком на протяжении всего процесса, что усиливает диффузию и перемешивание. В ходе проведённых исследований было детально изучено влияние этих подходов на структурные, дисперсные и морфологические характеристики образующихся нанокристаллов GdFeO_3 , а также на их магнитные и МРТ-контрастные свойства.

Степень разработанности темы исследования

В научной литературе существует немало работ, в которых нанокристаллы GdFeO_3 были синтезированы методом соосаждения, однако в большинстве этих работ полученные нанокристаллы не обладают необходимыми параметрами, позволяющими рассматривать их в качестве функциональной основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ. К тому же в этих работах отсутствует систематическое исследование влияния условий соосаждения на структурные, дисперсные и морфологические характеристики нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки, а также на их магнитные и МРТ-контрастные свойства.

С другой стороны, в литературе имеется ряд публикаций, посвящённых изучению механизма образования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения, однако поскольку ультразвуковое соосаждение является новым подходом к синтезу этих нанокристаллов данным методом, то механизм их образования при таком подходе ранее не был определён. Кроме того, в литературе имеются данные о стандартной энтальпии образования GdFeO_3 из составляющих элементов в их

стандартных состояниях, но отсутствуют данные об энтальпии реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа(III).

Цели и задачи

Цель работы – разработка физико-химических основ получения нанокристаллов ортоферрита гадолиния методом соосаждения, определение особенностей их строения и установление возможности их функционального применения в качестве основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ.

Основные решаемые задачи работы заключаются в:

- определении физико-химических основ формирования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения;
- установлении влияния условий соосаждения на физико-химические характеристики нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;
- установлении влияния условий соосаждения на магнитные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;
- установлении влияния условий соосаждения на МРТ-контрастные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки, в их коллоидных растворах.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Предложены новые подходы к синтезу нанокристаллов GdFeO_3 меньших размеров и меньшей степени агрегации методом соосаждения, такие как микрореакторное соосаждение и ультразвуковое соосаждение;
- Установлено влияние методики (типа) соосаждения, температуры растворов исходных реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов исходных реагентов, угла столкновения струй растворов исходных реагентов и ультразвуковой обработки при соосаждении на структурные, дисперсные и морфологические характеристики нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;
- Установлено влияние методики (типа) соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении на магнитные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после

термообработки;

- Установлено влияние методики (типа) соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении на МРТ-контрастные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки, в их коллоидных растворах;
- Определён механизм образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения и выявлена важная роль карбонатных примесей в этом механизме;
- Определено содержание карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния при различных температурах термообработки соосаждённых гидроксидов гадолиния и железа(III);
- Определены энтальпия и энергия активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа(III).

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

- Синтезированные нанокристаллы GdFeO_3 , полученные методами микрореакторного и ультразвукового соосаждения, можно рассматривать как функциональную основу T_1 – T_2 -двухмодальных контрастных веществ для МРТ при определённой индукции магнитного поля;
- Полученные результаты можно использовать для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 с заданными структурными, дисперсными и морфологическими характеристиками путём варьирования методики (типа) соосаждения, температуры растворов исходных реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов исходных реагентов и угла столкновения струй растворов исходных реагентов, а также применения ультразвуковой обработки при соосаждении;
- Полученные результаты можно использовать для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 с заданными магнитными свойствами путём варьирования методики (типа) соосаждения и применения ультразвуковой обработки при соосаждении;
- Полученные результаты можно использовать для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 с различными МРТ-контрастными свойствами, которые можно рассматривать как функциональные основы T_1 -, T_2 - или T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ, путём варьирования методики (типа) соосаждения и применения ультразвуковой

обработки при соосаждении.

Методология и методы исследования

Полученные образцы были исследованы комплексом современных физико-химических методов анализа, включая рентгеноспектральный микроанализ, синхронный термический анализ, порошковую рентгеновскую дифрактометрию, инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье, адсорбционно-структурный анализ, сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, дифракцию электронов выбранной области, электронную спектроскопию диффузного отражения, мёссбауэровскую спектроскопию на ядрах ^{57}Fe , вибрационную магнитометрию, динамическое рассеяние света, атомно-абсорбционную спектроскопию и протонный ядерный магнитный резонанс.

В ходе проведённых исследований данные были получены, проанализированы и/или обработаны с помощью различных современных программных обеспечений, в том числе Chemical Equilibrium Diagrams MEDUSA/HYDRA, GetData Graph Digitizer, OriginPro, Microsoft Excel, NETZSCH Proteus Thermal Analysis, SmartLab Studio II, Fityk и др.

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие результаты работы:

- Результаты определения физико-химических основ формирования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения, включая расчёт ионных равновесий в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ », проведение потенциометрических титрований в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ », изучение механизма образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения и расчёт энтальпии и энергии активации реакции образования этих нанокристаллов;
- Результаты установления влияния условий соосаждения, включая влияния методики (типа) соосаждения, температуры растворов исходных реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов исходных реагентов, угла столкновения струй растворов исходных реагентов и ультразвуковой обработки при соосаждении, на физико-химические характеристики, в том числе структурные, дисперсные и морфологические, нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;
- Результаты установления влияния условий соосаждения, включая влияния методики (типа) соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении, на магнитные

свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;

- Результаты установления влияния условий соосаждения, включая влияния методики (типа) соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении, на МРТ-контрастные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки, в их коллоидных растворах.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современного комплекса синтетических и аналитических методов, а также согласованностью результатов, полученных различными методами физико-химического анализа, как между собой, так и с литературными данными.

Результаты работы были апробированы на 9 конференциях – 3 международных (XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24), XXII International Scientific Conference «Chemistry and Chemical Engineering in XXI century» и XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry) и 6 всероссийских (XXI Молодёжная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»; XIV Научная конференция «Традиции и инновации»; XXIX Всероссийская конференция молодых учёных «Актуальные проблемы биомедицины – 2023»; XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков; XI Научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых учёных «Неделя науки – 2021» и Третий Национальный конгресс «Здоровые дети – будущее страны»).

Кроме того, по теме диссертации было опубликовано 8 статей в 7 российских и зарубежных рецензируемых журналах, из них 6 журналов индексируются в базах данных «Web of Science» и «Scopus» (*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; Physical Chemistry Chemical Physics; Chemical Engineering and Processing: Process Intensification; Inorganics; Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* и *Russian Chemical Bulletin*) и один – в базе данных «Российский индекс научного цитирования (РИНЦ)» (*Медицина: теория и практика*).

Диссертационная работа состоит из следующих структурных элементов: титульного листа, оглавления, введения, 5 глав, заключения, списка литературы и одного приложения (Приложение А). Литературный обзор представлен в главе 1, экспериментальная часть – в главе 2, а результаты и их обсуждения – в главах 3, 4 и 5. Работа изложена на 140 страницах и включает 51 рисунок, 19 таблиц, 26 формул, 178 библиографических ссылок на использованные литературные источники.

Часть работы была выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (РНФ) № 19-73-00286 – «Разработка гибридных МРТ-контрастных агентов на основе суперпарамагнитных наночастиц ортоферрита гадолиния».

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Магнитно-резонансная томография

Магнитно-резонансная томография (МРТ) – неинвазивный метод визуализации, позволяющий наблюдать анатомические структуры, физиологические функции и молекулярный состав тканей – основана на ядерном магнитном резонансе (ЯМР), который предполагает взаимодействие определённых атомных ядер в присутствии внешнего магнитного поля при воздействии радиочастотных электромагнитных волн определённой резонансной частоты [1].

Для биологических тканей интересующий МРТ-сигнал исходит в основном из ядер водорода (протонов, H^+) молекул воды [2], и основной принцип можно сформулировать следующим образом [3]. Когда к протону прикладывается внешнее магнитное поле (B_0), его магнитный момент совпадает с направлением B_0 и имеет только две возможные ориентации: либо параллельно B_0 (спин = $1/2$, спин вверх), либо антипараллельно B_0 (спин = $-1/2$, спин вниз). Разница между протонами, ориентированными параллельно и антипараллельно B_0 , представляет собой протоны, отвечающие за МРТ-сигнал, сумма которых может быть описана вектором намагниченности M_0 (рисунок 1.1(а)). Если к статическому магнитному полю B_0 в ортогональном направлении приложить переменное магнитное поле (радиочастотный импульс, B_1), то можно возмутить магнитные моменты протонов со стороны B_0 , т. е. можно наклонить M_0 на 90° в направлении x - y (рисунок 1.1(б)). Таким образом, приложенный радиочастотный импульс способен вызвать передачу энергии протонам. Когда B_1 выключается, протоны стремятся вернуться в своё равновесное состояние и потерять энергию в процессе, известном как релаксация, который включает в себя два механизма: продольную релаксацию и поперечную релаксацию.

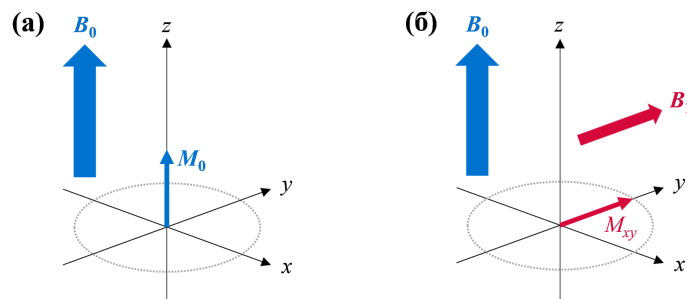


Рисунок 1.1 – Схематическое представление основного принципа МРТ: до (а) и после (б) включения радиочастотного импульса B_1 (воспроизведён из [3])

Продольная релаксация (T_1 -релаксация) – это процесс, при котором продольная составляющая намагниченности M_z , параллельная внешнему статическому магнитному полю B_0 , растёт

или возвращается к своему первоначальному значению M_0 (**рисунок 1.2(а)**); а время, необходимое для того, чтобы продольная намагниченность достигла примерно 63 % от первоначального значения M_0 , называется временем продольной релаксации (T_1) [4]. При T_1 -релаксации адсорбированная энергия передаётся спинами окружающим ядрам, вызывая увеличение вибрации внутри решётки, поэтому продольную релаксацию также называют спин–решёточной релаксацией [3]. С другой стороны, поперечная релаксация (T_2 -релаксация) – это процесс, при котором поперечная составляющая намагниченности M_{xy} затухает или дефазировается (**рисунок 1.2(б)**); а время, необходимое для того, чтобы поперечная намагниченность затухала или дефазировалась примерно до 37 % от своего первоначального значения M_0 , называется временем поперечной релаксации (T_2) [5]. При T_2 -релаксации адсорбированная энергия выделяется спинами вследствие случайной взаимной интерференции между собой, поэтому поперечную релаксацию также называют спин–спиновой релаксацией [3].

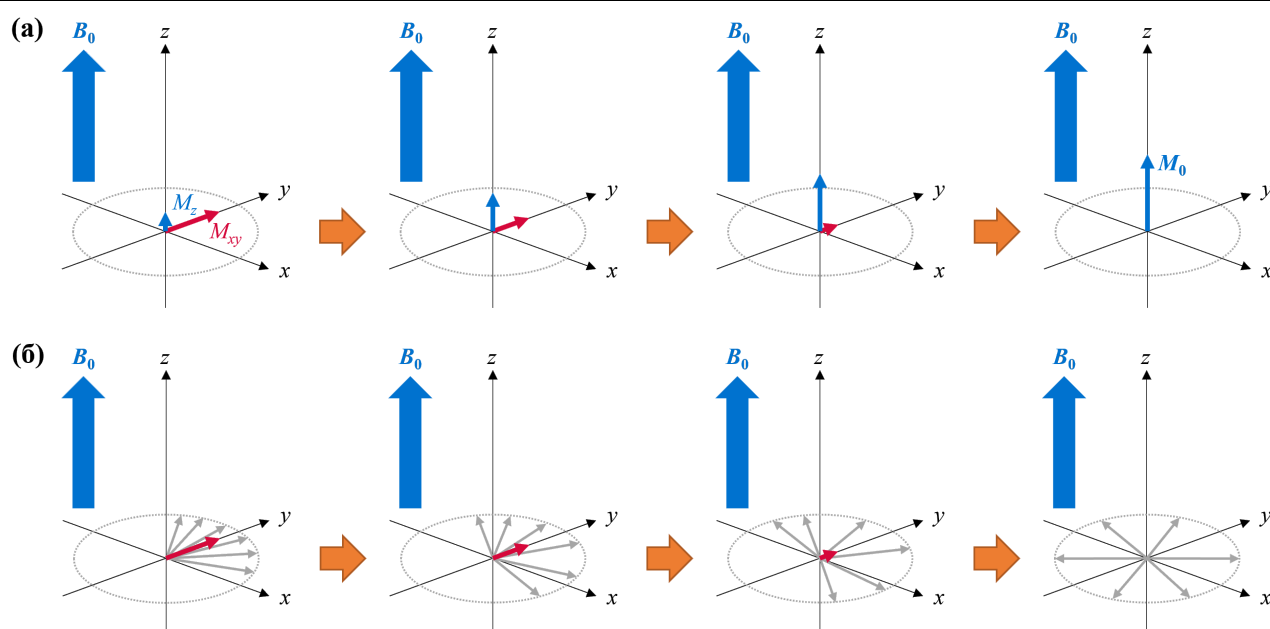


Рисунок 1.2 – Схематическое представление процессов продольной релаксации (**а**) и поперечной релаксации (**б**) (воспроизведён из [3–5])

Времена релаксации протонов T_1 и T_2 , а также количество выделяемой при этом энергии варьируются в зависимости от окружающей среды и химической природы молекул, что используется для дифференциации различных типов тканей после перевода распределения протонов в них в компьютерные изображения [6,7]. МРТ-изображения, генерируемые на основе различий в свойствах продольной и поперечной релаксации, называются T_1 - и T_2 -взвешенными изображениями соответственно [3]. Стоит отметить, что на T_1 -взвешенных изображениях ткани с коротким T_1 кажутся яркими, а ткани с длинным T_1 – тёмными; тогда как на T_2 -взвешенных изображениях ткани с коротким T_2 кажутся тёмными, а ткани с длинным T_2 – яркими [8].

1.2 МРТ-контрастные вещества

Хотя традиционная магнитно-резонансная томография позволяет в некоторой степени выявить интересующую ткань, получаемые МРТ-изображения часто не показывают чётких границ исследуемых тканей [9]. Именно поэтому до или во время МРТ-исследования пациент может получать так называемые контрастные вещества или агенты для МРТ, которые могут увеличить скорость, с которой протоны снова выравниваются с магнитным полем МРТ-сканера после выключения радиочастотного импульса [10]. МРТ-контрастные вещества широко используются для увеличения разницы в контрасте между нормальными и аномальными тканями [11].

Скорость продольной релаксации R_1 и скорость поперечной релаксации R_2 , представляющие собой обратные величины соответствующих времён релаксации [12], в присутствии МРТ-контрастного вещества могут быть выражены **формулами (1.1) и (1.2)** соответственно [8,9]:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^0} + r_1 \cdot [\text{KB}], \quad (1.1)$$

$$R_2 = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^0} + r_2 \cdot [\text{KB}] \quad (1.2)$$

где T_1^0 – собственное время продольной релаксации ткани;
 T_2^0 – собственное время поперечной релаксации ткани;
 $1/T_1^0$ – собственная скорость продольной релаксации ткани;
 $1/T_2^0$ – собственная скорость поперечной релаксации ткани;
 r_1 – продольная релаксивность (T_1 -релаксивность) МРТ-контрастного вещества;
 r_2 – поперечная релаксивность (T_2 -релаксивность) МРТ-контрастного вещества;
 $[\text{KB}]$ – концентрация МРТ-контрастного вещества.

Продольная и поперечная релаксивности (r_1 и r_2 соответственно) выражают степени, в которых МРТ-контрастное вещество может увеличить соответствующие скорости релаксации R_1 и R_2 протонов воды, нормированные на его концентрацию, поэтому их можно использовать для количественной оценки МРТ-контрастных свойств данного вещества [9]. Построение графика зависимости скорости продольной релаксации $R_1 = 1/T_1$ от концентрации МРТ-контрастного вещества приводит к прямой линии с наклоном, равным значению T_1 -релаксивности этого вещества (r_1), а построение графика зависимости скорости поперечной релаксации $R_2 = 1/T_2$ от концентрации МРТ-контрастного вещества приводит к прямой линии с наклоном, равным значению T_2 -релаксивности этого вещества (r_2) [13]. Релаксивности выражаются в $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$ ($\text{л моль}^{-1} \text{с}^{-1}$), и они зависят от температуры, растворителя (вещества, в котором растворено контрастное вещество), а также от напряжённости магнитного поля (точнее, от индукции магнитного поля) [14].

Контрастные вещества для МРТ можно классифицировать по биораспределению и способу применения на внутривенные вещества, пероральные вещества и ингаляционные вещества, а по биофизическому механизму контрастного действия – на парамагнитные вещества, суперпарамагнитные вещества, химические обменные переносчики насыщения (chemical exchange saturation transfer (CEST) agents) и агенты прямого обнаружения [8]. Кроме того, почти все МРТ-контрастные вещества влияют как на время продольной релаксации, так и на время поперечной релаксации, но обычно они оказывают более выраженное действие на T_1 или T_2 , что приводит к их классификации как T_1 -контрастные вещества или T_2 -контрастные вещества [15,16].

1.2.1 T_1 -контрастные вещества

Действие T_1 -контрастных веществ основано на уменьшении времени продольной релаксации T_1 , что приводит к увеличению интенсивности сигнала на T_1 -взвешенных изображениях; в результате поражённые участки кажутся более яркими, поэтому такие вещества называют позитивными МРТ-контрастными веществами (рисунок 1.3) [11,17].

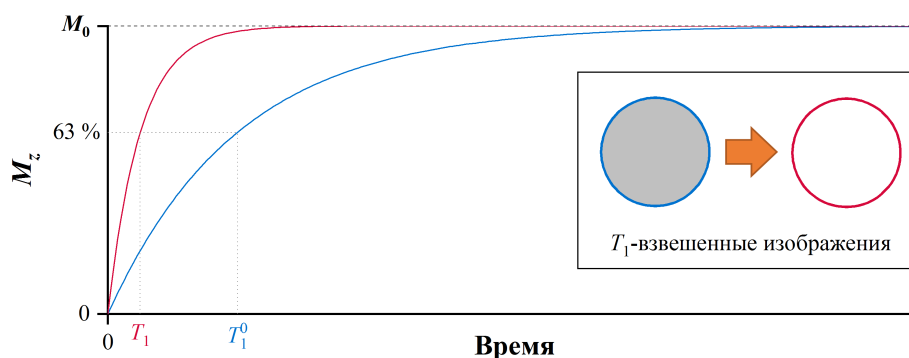


Рисунок 1.3 – Зависимость продольной намагниченности от времени в отсутствие (синяя кривая) и присутствии (красная кривая) T_1 -контрастного вещества. На вставке показана разница в контрасте на T_1 -взвешенных изображениях (воспроизведён из [3,18])

В состав T_1 -контрастных веществ типично входят высокоспиновые катионы парамагнитных металлов, таких как гадолиний (Gd^{3+}) и марганец (Mn^{2+}), которые должны находиться в тесном контакте с протонами окружающих молекул воды, чтобы получить значительное сокращение времени продольной релаксации и, следовательно, хороший T_1 -контрастный эффект [15]. Гадолиний, занимающий центральное положение в семействе лантаноидов в периодической системе химических элементов, является предпочтительным металлом для большинства T_1 -контрастных веществ благодаря наличию 7 неспаренных электронов на $4f$ -орбитали и высокому магнитному моменту; однако для подавления токсичности свободных катионов Gd^{3+} для биологической системы используются органические лиганды, которые прочно удерживают эти катионы, образуя

хелатные соединения [19]. Различные такие хелаты подробно обсуждались во многих работах [20–24]; а в качестве примеров можно упомянуть Gd-BOPTA (гадобенат димеглюмина, MultiHance), Gd-DO3A-butrol (гадобутрол, Gadovist), Gd-DOTA (гадотерат меглюмина, Dotarem), Gd-DTPA (гадопентетат димеглюмина, Magnevist), Gd-DTPA-BMA (гадодиамида, Omniscan), Gd-DTPA-BMEA (гадоверсетамида, OptiMARK), Gd-EOB-DTPA (гадоксетат динатрия, Primovist), Gd-HP-DO3A (гадотеридол, ProHance) [25]. Значения продольной релаксивности упомянутых соединений в воде и плазме крови приведены в **таблице 1.1** [26].

Таблица 1.1 – Значения T_1 -релаксивности нескольких хелатов гадолиния в воде и плазме крови при температуре 37 °C и магнитных индукциях 1,5 и 3 Тл [26]

Краткое название	$r_1, \text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$			
	В воде		В плазме крови	
	при магнитной индукции		при магнитной индукции	
	1,5 Тл	3 Тл	1,5 Тл	3 Тл
Gd-BOPTA	4,0 (3,8–4,2)	4,0 (3,7–4,3)	6,3 (6,0–6,6)	5,5 (5,2–5,8)
Gd-DO3A-butrol	3,3 (3,1–3,5)	3,2 (2,9–3,5)	5,2 (4,9–5,5)	5,0 (4,7–5,3)
Gd-DOTA	2,9 (2,7–3,1)	2,8 (2,6–3,0)	3,6 (3,4–3,8)	3,5 (3,3–3,7)
Gd-DTPA	3,3 (3,1–3,5)	3,1 (2,8–3,4)	4,1 (3,9–4,3)	3,7 (3,5–3,9)
Gd-DTPA-BMA	3,3 (3,1–3,5)	3,2 (2,9–3,5)	4,3 (4,0–4,6)	4,0 (3,8–4,2)
Gd-DTPA-BMEA	3,8 (3,6–4,0)	3,6 (3,3–3,9)	4,7 (4,4–5,0)	4,5 (4,2–4,8)
Gd-EOB-DTPA	4,7 (4,5–4,9)	4,3 (4,0–4,6)	6,9 (6,5–7,3)	6,2 (5,9–6,5)
Gd-HP-DO3A	2,9 (2,7–3,1)	2,8 (2,6–3,0)	4,1 (3,9–4,3)	3,7 (3,5–3,9)

Помимо хелатов гадолиния, в качестве T_1 -контрастных веществ могут быть использованы наночастицы неорганических кристаллических гадолиний-содержащих соединений, поскольку кристаллическая решётка способна эффективно удерживать свободные катионы Gd^{3+} и предотвращать их высвобождение из наночастиц; однако такие наночастицы должны иметь достаточно малый размер и высокую удельную площадь поверхности, так как только приповерхностные катионы Gd^{3+} вносят вклад в T_1 -контрастный эффект [27]. Наночастицы оксида гадолиния (Gd_2O_3) являются наиболее распространённой и подходящей альтернативой хелатам гадолиния [28,29]: их изучали во многих работах [30–34]. Например, Парк (Park) и др. [30] синтезировали наночастицы Gd_2O_3 со средним диаметром 1 нм и значением T_1 -релаксивности $9,9 \text{ мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$ (в воде при индукции магнитного поля 1,5 Тл), что в ~2,1–3,4 раза выше, чем у хелатов гадолиния, представленных в **таблице 1.1**.

Броуновское движение парамагнитного хелата или наночастицы гадолиния создаёт

флуктуирующее магнитное поле, которое вызывает T_1 -релаксацию близлежащих молекул воды, и этот эффект релаксации передаётся объёмной воде при условии быстрого обмена с водой, взаимодействующей с катионами Gd^{3+} ; при этом с физико-химической точки зрения можно рассматривать три вклада в T_1 -релаксивность [8]: (i) релаксация внутренней сферы (внутреннесферная релаксация), при которой молекула воды, координированная с катионом Gd^{3+} (водный лиганд), релаксирует и передаёт эффект релаксации объёмной воде посредством обмена с другой молекулой воды; (ii) релаксация второй сферы, при которой молекулы воды с водородными связями во второй координационной сфере или обмениваемые атомы водорода, такие как О–Н, N–Н, релаксируют и обмениваются; (iii) релаксация внешней сферы (внешнесферная релаксация), при которой молекулы воды, диффундирующие вблизи парамагнитного соединения, также могут релаксировать.

1.2.2 T_2 -контрастные вещества

Действие T_2 -контрастных веществ основано на уменьшении времени поперечной релаксации T_2 , что приводит к уменьшению интенсивности сигнала на T_2 -взвешенных изображениях; в результате поражённые участки кажутся более тёмными, поэтому такие вещества называют негативными МРТ-контрастными веществами (**рисунок 1.4**) [11,17]. В отличие от T_1 -контрастного эффекта (см. п. 1.2.1), T_2 -контрастный эффект является дальнедействующим, поэтому сокращение времени поперечной релаксации не требует тесного взаимодействия T_2 -контрастных веществ с молекулами воды [15].

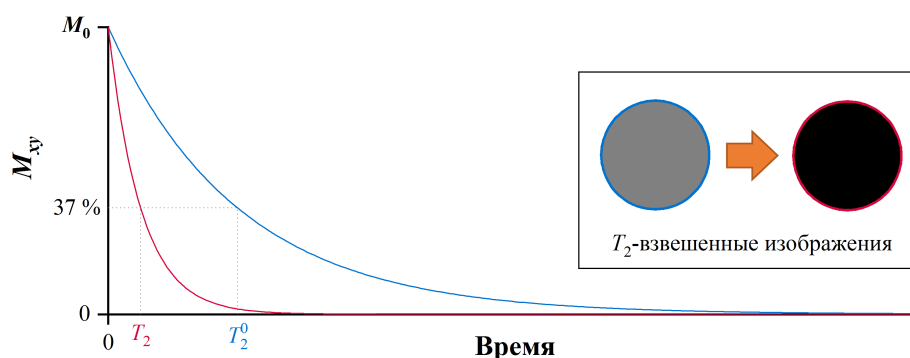


Рисунок 1.4 – Зависимость поперечной намагниченности от времени в отсутствие (синяя кривая) и присутствии (красная кривая) T_2 -контрастного вещества. На вставке показана разница в контрасте на T_2 -взвешенных изображениях (воспроизведён из [3,18])

В состав T_2 -контрастных веществ типично входят магнитные наночастицы с катионами железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}), такие как наночастицы оксидов железа [35], которые изучали во многих работах [36–40]. Эти оксиды могут быть суперпарамагнитными или ферромагнитными [41]; однако

при этом уменьшение размера ферромагнитных частиц приводит к необратимой потере магнитных свойств и переходу этих частиц в суперпарамагнитное состояние [11]. Обычно рассматривают два оксида железа: магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) и его окислённую и более стабильную форму – маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), для которых критический верхний предел размера для наблюдения суперпарамагнетизма составляет примерно 25 и 30 нм соответственно [15]. Более того, поверхность наночастиц оксидов железа покрывают декстраном, силикатами или другими неиммунными полимерами для обеспечения биосовместимости и возможности функционализации для селективного нацеливания и других диагностических и терапевтических целей [19]. В качестве примеров этих наночастиц можно упомянуть AMI-25 (ферумоксид, Feridex/Endorem), SH U 555 A (ферукарботран, Resovist), SH U 555 C (ферукарботран, Supravist) [42]; значения их поперечной релаксивности в воде и плазме крови приведены в **таблице 1.2** [26].

Таблица 1.2 – Значения T_2 -релаксивности нескольких примеров наночастиц оксидов железа в воде и плазме крови при температуре 37 °C и магнитных индукциях 1,5 и 3 Тл [26]

Внутренний код	r_2 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$			
	В воде		В плазме крови	
	при магнитной индукции		при магнитной индукции	
	1,5 Тл	3 Тл	1,5 Тл	3 Тл
AMI-25	41 (39–43)	93 (87–99)	33 (31–35)	45 (42–48)
SH U 555 A	61 (54–68)	143 (132–154)	95 (86–104)	160 (140–180)
SH U 555 C	44 (41–47)	57 (54–60)	38 (36–40)	95 (86–104)

Стоит отметить, что наночастицы оксида железа с суперпарамагнитными свойствами в зависимости от размера, включая покрытие, классифицируются на три категории: (i) очень мелкие суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа (very small superparamagnetic iron oxide nanoparticles, VSPIONs) размером менее 10 нм; (ii) сверхмалые суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа (ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles, USPIONs) размером от 10 до 50 нм; (iii) суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа (superparamagnetic iron oxide nanoparticles, SPIONs) размером от 50 до 180 нм [43].

Также здесь можно рассматривать три вклада в T_2 -релаксивность [44]: (i) Кюри-спиновая релаксация, которая возникает в результате дипольного взаимодействия между протонами воды и большим статическим магнитным моментом, возникающим из-за электронов; (ii) диполь-дипольное взаимодействие между катионами металлов и протонами воды; (iii) скалярная или контактная релаксация. Можно сказать, что действие T_2 -контрастных веществ обусловлено большой неоднородностью магнитного поля вокруг наночастицы, через которое диффундируют молекулы воды, поскольку диффузия вызывает дефазировку магнитных моментов протонов [15]. Следует

подчеркнуть, что эффективность суперпарамагнитных наночастиц в качестве T_2 -контрастных веществ сильно зависит от их намагниченности насыщения, выражающейся в способности частиц легко намагничиваться магнитным полем: увеличение намагниченности насыщения приводит к более эффективному созданию неоднородности магнитного поля и влиянию на больший объём воды, то есть к более высокой T_2 -релаксивности [19,44].

1.2.3 T_1 – T_2 -двухмодальные контрастные вещества

Как отмечалось ранее, T_1 - и T_2 -контрастные вещества позволяют существенно повысить чувствительность магнитно-резонансной томографии за счёт увеличения контраста объекта исследования по отношению к фону [45]. Однако, поскольку традиционные МРТ-контрастные вещества в основном эффективны только в одном режиме визуализации (T_1 или T_2 , т. е. одномодальные), они часто вызывают неоднозначность в диагностике, особенно когда биологические мишени малы по размеру [15]. Более того, яркие и тёмные изображения, которые обеспечивают позитивные и негативные МРТ-контрастные вещества соответственно, также могут быть обусловлены эндогенными факторами, что затрудняет идентификацию сигналов, поступающих от этих веществ [46]. Поэтому одномодальные контрастные вещества не всегда достаточны, а потребность в более эффективных МРТ-контрастных веществах привела к разработке так называемых T_1 – T_2 -двухмодальных (гибридных) контрастных веществ [46,47].

T_1 – T_2 -двухмодальные контрастные вещества – это вещества, способные одновременно использовать преимущества как позитивного, так и негативного контрастов, поэтому они весьма перспективны для улучшения чувствительности магнитно-резонансной томографии [48,49]. Эти вещества обладают умеренными значениями T_1 - и T_2 -релаксивности, поэтому они обеспечивают позитивный контраст на T_1 -взвешенных изображениях и негативный контраст на T_2 -взвешенных изображениях, которые можно легко получить, изменив режим работы того же МРТ-сканера (**рисунк 1.5**) [48,50]. Таким образом, использование T_1 – T_2 -двухмодальных контрастных веществ позволяет перекрёстно проверять данные МРТ-изображений, что даёт взаимодополняющую, самоподтверждённую и точную информацию, которая может способствовать улучшению диагностики [47,51], как показано на **рисунке 1.6**. Кроме того, эти вещества повышают чёткость анатомических деталей на МРТ-изображениях и устраняют возможную неоднозначность, вызванную одномодальными контрастными веществами при наличии некоторых артефактов в естественных условиях [15,52].

В литературе сообщалось о многих различных T_1 – T_2 -двухмодальных контрастных веществах [53–62], а подходы к разработке таких веществ можно разделить на четыре категории [18]:

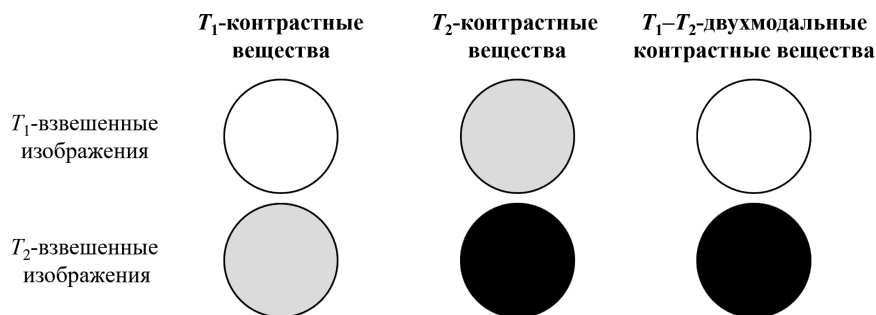


Рисунок 1.5 – Различные контрасты, обеспечиваемые T_1 -, T_2 - и T_1 - T_2 -двухмодальными контрастными веществами на T_1 - и T_2 -взвешенных изображениях (воспроизведён из [48])



Рисунок 1.6 – Схематическое представление T_1 -контрастного эффекта, T_2 -контрастного эффекта и T_1 - T_2 -двухмодального контрастного эффекта (воспроизведён из [17])

1. Присоединение (конъюгация) T_1 -контрастных веществ к T_2 -контрастным веществам [63–65], которое приводит к увеличению T_1 -релаксивности, при этом T_2 -релаксивность может поддерживаться на одном и том же уровне; в результате достигаются оба контраста [18]. Например, Ли (Li) и др. [63] сообщили о синтезе нанокубов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ типа «ядро–оболочка» со значениями T_1 -релаксивности $45,24 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и T_2 -релаксивности $186,51 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (при 1,5 Тл), и на полученных МРТ-изображениях наблюдалось усиление как позитивного, так и негативного контрастов;
2. Легирование (допирование) T_1 -контрастных веществ в T_2 -контрастные вещества [66–68], при котором обе релаксивности могут быть улучшены за счёт сбора контрастных веществ, что приводит к синергетическому усилению позитивного и негативного контрастов [18]. Например, Хуанг (Huang) и др. [67] синтезировали наночастицы оксида железа, легированного марганцем, размером ~ 7 нм со значениями T_1 -релаксивности $27,2 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и T_2 -релаксивности $146,5 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (при 0,5 Тл), которые показали одновременное усиление обоих контрастов на МРТ-изображениях;
3. Оптимизация размера и намагниченности магнитных наночастиц [69–71]: магнитные наночастицы с подходящими размерами и намагниченностью по своей сути обеспечивают как T_1 -, так и T_2 -контрасты [18]. Например, Ли (Li) и др. [70] синтезировали T_1 -

T_2 -двухмодальное контрастное вещество на основе наночастиц оксида железа средним размером 3,3 нм со значениями T_1 -релаксивности $8,3 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и T_2 -релаксивности $35,1 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (при 4,7 Тл); они даже предложили эти наночастицы в качестве альтернативы контрастным веществам на основе гадолиния;

4. Кластеризация T_1 -контрастных веществ с немагнитными пористыми матрицами, такими как полимеры, пористый кремнезём, белки и органические каркасы [72–74], которая известна как общая стратегия достижения усиления обоих контрастов [18]. Например, Ниу (Niu) и др. [74] разработали T_1 – T_2 -двухмодальное контрастное вещество на основе марганца путём внедрения сверхмалых нанокластеров оксида марганца в поровые каналы сфер двухмезопористого кремнезёма со значениями T_1 -релаксивности $10,1 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и T_2 -релаксивности $169,7 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (при 3 Тл).

Следует отметить, что по соотношению поперечной к продольной релаксивности (r_2/r_1) можно классифицировать контрастные вещества для МРТ как T_1 -контрастные вещества, если r_2/r_1 меньше двух; T_2 -контрастные вещества, если r_2/r_1 больше десяти; или потенциальные T_1 – T_2 -двухмодальные контрастные вещества, если r_2/r_1 между двумя и десятью [44]. Кроме того, МРТ-контрастные свойства магнитных материалов сильно зависят от их структурных параметров, таких как размер, морфология поверхности, кристаллизация и агрегация, что, по-видимому, является ключом к регулированию T_1 – T_2 -двухмодальных контрастов [18].

1.3 GdFeO_3 как функциональная основа МРТ-контрастных веществ

Ортоферриты редкоземельных элементов (REFeO_3 , где RE – редкоземельный элемент: Sc, Y, La–Lu) – это класс химических соединений, активно изучаемых благодаря своим магнитным, оптическим и электрическим свойствам [75–81]. Одним из таких соединений является ортоферрит гадолиния (GdFeO_3), который предложен для различных применений, таких как катализ [82], фотокатализ [83], электрокатализ [84], люминесценция [85], газовое зондирование [86], а также в качестве контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии в виде наночастиц [87–91]. Например, Сёдерлинд (Söderlind) и др. [87] синтезировали сверхмалые наночастицы GdFeO_3 размером ~4 нм, потенциальные в качестве T_1 -контрастного вещества со значениями продольной релаксивности $11,9 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и поперечной релаксивности $15,2 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($r_2/r_1 = 1,3$) при индукции магнитного поля 1,5 Тл. Кроме того, Пиньо (Pinho) и др. [88] синтезировали наночастицы GdFeO_3 средним размером 115 нм со значениями T_1 -релаксивности $0,59$ – $0,60 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и T_2 -релаксивности $3,84$ – $5,65 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (r_2/r_1 от 6,52 до 9,42) при индукции магнитного поля 0,47 Тл, что, по мнению авторов, определяет их как потенциально полезное T_2 -контрастное вещество.

Таким образом, можно сделать вывод, что наночастицы GdFeO_3 могут иметь различные МРТ-контрастные свойства в зависимости от их размера. Более того, поскольку данное вещество содержит гадолиний, который входит в состав T_1 -контрастных веществ (см. п. 1.2.1), и оксид железа, который используется как T_2 -контрастное вещество в виде наночастиц (см. п. 1.2.2), то его можно считать перспективной основой T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества. В связи с этим Атар (Athar) и др. [89] обнаружили, что увеличение концентрации наночастиц GdFeO_3 (со средним размером ~ 42 нм) приводило к хронологическому увеличению как T_1 -, так и T_2 -контрастов при наличии и отсутствии клеток, а введение этих наночастиц в живой организм в концентрации 1 мг мл^{-1} привело к более высоким обоим контрастам по сравнению с контрольной группой. Однако, чтобы достичь T_1 – T_2 -двухмодального контрастного эффекта, наночастицы GdFeO_3 должны быть достаточно малы. С одной стороны, по мере уменьшения размера частиц удельная площадь поверхности наночастиц GdFeO_3 увеличивается и, следовательно, больше катионов Gd^{3+} располагается вблизи поверхности, что необходимо для эффективной T_1 -релаксации (см. п. 1.2.1). Например, уменьшение размера монодисперсных сферических наночастиц GdFeO_3 с 50 до 25 нм приводит к увеличению их удельной площади поверхности с $16,4$ до $32,9 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а дальнейшее уменьшение размера до 20 нм – к увеличению удельной площади поверхности до $41,1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (рис. 1.7). С другой стороны, уменьшение размера частиц ниже определённого значения приводит к достижению суперпарамагнитного состояния наночастиц GdFeO_3 при комнатной температуре, что играет важную роль в проявлении T_2 -контрастных свойств (см. п. 1.2.2).

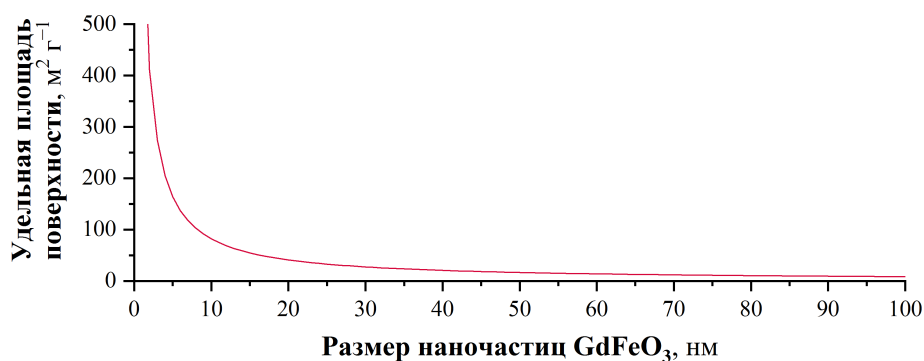


Рисунок 1.7 – Зависимость удельной площади поверхности монодисперсных сферических наночастиц GdFeO_3 от их размера

1.4 Структуры GdFeO_3 : кристаллическая и магнитная

Ортоферрит гадолиния имеет ромбически искажённую структуру перовскита с пространственной группой № 62 – $Pbnm$ – и элементарной ячейкой, содержащей 4 формульные единицы; в этой структуре катионы Fe^{3+} располагаются в геометрических центрах октаэдров FeO_6 , а

катионы Gd^{3+} вытесняются из центров додекаэдрических позиций, снижая их координационное число до 8 [92], как показано на **рисунке 1.8**.

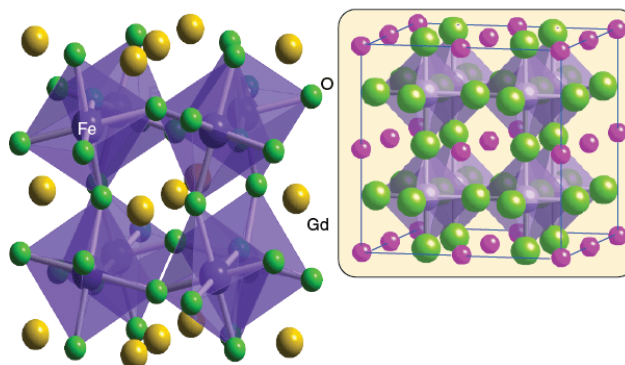


Рисунок 1.8 – Кристаллические структуры $GdFeO_3$ (слева) и перовскита (справа) [93]

Общее магнитное поведение объёмного $GdFeO_3$ описывается наличием двух вкладывающихся магнитных подрешёток: подрешётки антиферромагнитного оксида железа, в которой спины связаны по механизму сверхобмена $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$, и подрешётки парамагнитных практически несвязанных катионов Gd^{3+} ; а из-за скоса спинов в последней подрешётке вследствие искажения перовскитной структуры наблюдается малый ферромагнитный момент в одном конкретном кристаллографическом направлении [87]. Следовательно, магнитный момент $GdFeO_3$ возникает за счёт вкладов катионов Fe^{3+} и Gd^{3+} , а его изменение в основном зависит от взаимодействий между этими катионами, которые, в свою очередь, зависят от температуры следующим образом [94]: взаимодействие катионов $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ доминирует чуть ниже температуры ~ 678 К (температура Нееля $GdFeO_3$ [94], температура антиферромагнитного упорядочения момента Fe^{3+} [95]), взаимодействие катионов $Gd^{3+}-Gd^{3+}$ доминирует при низкой температуре (2,5 К, температура антиферромагнитного упорядочения момента Gd^{3+} [95]), а взаимодействие $Gd^{3+}-Fe^{3+}$ доминирует при промежуточной температуре. Магнитная структура монокристалла $GdFeO_3$ ниже температуры 2,5 К представлена на **рисунке 1.9**.

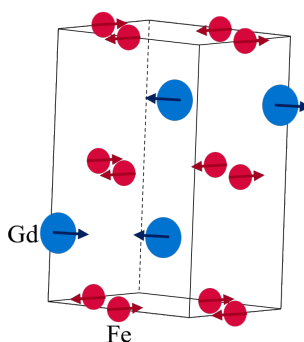


Рисунок 1.9 – Магнитная структура монокристалла $GdFeO_3$ ниже температуры 2,5 К. Стрелки представляют направления магнитных моментов катионов Gd^{3+} и Fe^{3+} (воспроизведён из [95])

1.5 Методы синтеза нанокристаллов GdFeO_3

Для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 были успешно использованы различные методы, в том числе метод соосаждения [96–99], гидротермальный метод [96,100–102], метод растворного горения [96,103–105], золь–гель-метод [84,106–108], микроволновый метод [109], сонохимический метод [110], а также с использованием предшественников – гетеробиметаллического [111] и металлоорганического [112].

1.5.1 Гидротермальный метод

Гидротермальный метод – это метод синтеза, в котором реакции гидролиза и окисления (или нейтрализации) протекают в реакторе или автоклаве при высокой температуре и давлении с использованием воды в качестве растворителя реагентов (при использовании любого другого растворителя метод называется сольвотермальным) [113].

Например, Баламуруган (Balamurugan) и др. [101] синтезировали наноструктуры GdFeO_3 гидротермальным методом путём нагревания раствора, содержащего нитраты гадолиния и железа(III), лимонную кислоту, этиленгликоль и бромид цетилтриметиламмония в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) и нейтрализованного гидроксидом аммония, в автоклаве при температуре 120 °C в течение 10 часов под автогенным давлением с последующей термической обработкой полученного осадка при температуре 500 °C в течение 2 часов; в зависимости от концентрации использованного ПАВ полученные наночастицы GdFeO_3 имели различный средний диаметр (~13–35 нм) и различную иерархическую структуру (сферическую, листовидную и цветочную) с различной удельной площадью поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру (БЭТ) (40–52 м² г⁻¹).

1.5.2 Метод растворного горения

Метод растворного горения – это метод синтеза, в котором основной твердофазный продукт (наноматериалы) образуется в ходе экзотермической окислительно-восстановительной реакции между нитратами металлов (окислителем) и органическим топливом (восстановителем), смешанными на молекулярном уровне в растворе [114].

Например, Атея (Ateia) и др. [105] синтезировали наночастицы GdFeO_3 методом цитрат–нитратного горения с использованием нитратов гадолиния и железа(III) в качестве окислителей и лимонной кислоты в качестве восстановителя: водный раствор нитратов металлов и лимонной

кислоты, смешанных в соотношении 1:1, нейтрализовали гидроксидом аммония и нагревали при температуре 200 °С до высыхания; полученные наночастицы GdFeO_3 имели размер ~17 нм и были антиферромагнитными со слабым ферромагнитным моментом. В другой работе Гимаздина и др. [104] синтезировали нанокристаллы GdFeO_3 методом глицин–нитратного горения, т. е. с использованием глицина в качестве органического топлива; в зависимости от соотношения глицина и нитратов в реакционной смеси средний размер кристаллитов варьировался в диапазоне 10–49 нм.

1.5.3 Золь–гель-метод

Золь–гель-метод – это двухэтапный метод синтеза, который включает сначала синтез золя (частиц в растворе) посредством гидроксилирования предшественников, а затем образование геля путём конденсации и полимеризации; после этого используется термическая обработка для достижения надлежащего кристаллического состояния [113].

Например, Ли (Li) и др. [84] синтезировали наночастицы GdFeO_3 золь–гель-методом с использованием этиленгликоля в качестве растворителя: нитраты гадолиния и железа(III) растворяли в этиленгликоле для получения коллоидного золя, который затем сушили с образованием ксерогеля GdFeO_3 ; после этого образовавшийся гель предварительно нагревали при температуре 450 °С в течение 1,5 часов, а оставшиеся порошки обрабатывали при температуре 800 °С в течение 4 часов. Полученные наночастицы GdFeO_3 имели червеобразную морфологию со средним диаметром ~80 нм. В другой работе Мохассель (Mohassel) и др. [107] синтезировали наноструктуры GdFeO_3 также золь-гель-методом при температуре 800 °С, но с использованием виноградного сока в качестве комплексообразователя и топлива; полученные наноструктуры GdFeO_3 были примерно однородными со средним размером 70 нм.

1.5.4 Микроволновый метод

Микроволновой метод – это метод синтеза, в котором для микроволнового нагрева часто используют смеси, содержащие вещества, слабо и сильно поглощающие микроволновое излучение; микроволновое облучение обеспечивает равномерный внутренний нагрев реакционной смеси, что приводит к нуклеации и кристаллизации [115].

Тан (Tang) и др. [109] синтезировали наночастицы GdFeO_3 микроволновым методом, обрабатывая водный раствор нитратов гадолиния и железа(III), поливинилового спирта и мочевины в микроволновой печи в течение 30–40 минут до полного горения; полученные наночастицы

имели однородную сферическую морфологию и средний размер ~80 нм.

1.5.5 Сонохимический метод

Сонохимический метод синтеза использует акустическую кавитацию, то есть образование, рост и схлопывание пузырьков, генерируемых ультразвуком; а вместо прямого использования высокой температуры или давления этот метод создаёт их косвенно с помощью пузырьков или полостей, образующихся в жидкости под действием акустических волн [113].

Сивакумар (Sivakumar) и др. [110] синтезировали наночастицы GdFeO_3 сонохимическим методом с использованием ультразвука для синтеза карбоната гадолиния из нитрата гадолиния и мочевины, разложения пентакарбонила железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) с образованием аморфного оксида железа(III), а также диспергирования образовавшегося оксида на синтезированный карбонат гадолиния (на месте) с получением предшественника, который затем обрабатывали при температурах 800–910 °C в течение 24 часов на воздухе; полученные наночастицы GdFeO_3 имели средний диаметр ~60 нм, и при исследовании их магнитных свойств наблюдалось преобладание парамагнитной составляющей (катионов Gd^{3+}).

1.5.6 Использование гетеробиметаллического предшественника

Матур (Mathur) и др. [111] синтезировали наночастицы GdFeO_3 путём гидролитического разложения алкоксида гадолиния и железа $[\text{GdFe}(\text{OPr}^i)_6(\text{Pr}^i\text{OH})]_2$ (гетеробиметаллического предшественника): раствор данного предшественника в изопропиловом спирте с добавлением водного изопропилового спирта (золь) нагревали при температуре 50 °C для получения геля, который сушили с получением ксерогеля, который, в свою очередь, предварительно нагревали при температуре 300 °C и затем обрабатывали при температурах 800–1200 °C; полученные наночастицы GdFeO_3 имели средний размер в диапазоне 45–70 нм. Кроме того, было установлено, что суперпарамагнитное поведение не наблюдается у наночастиц GdFeO_3 со средним размером более 40 нм.

1.5.7 Использование металлоорганического предшественника

Лоун (Lone) и др. [112] синтезировали наночастицы GdFeO_3 с использованием полимерного цитратного предшественника, полученного комплексообразованием катионов металлов (Gd^{3+} , Fe^{3+}) с лимонной кислотой (комплексообразователь) с последующей полиэтерификацией

лимонной кислоты с этиленгликолем: водный раствор нитратов гадолиния и железа(III), этиленгликоля и лимонной кислоты нагревали при температуре 70 °С в течение 2 часов для ускорения реакции полиэтерификации с образованием геля, который затем сушили с образованием смолы, а образовавшуюся смолу обугливали при температуре 300 °С в течение 2 часов и затем обрабатывали при температуре 900 °С в течение 12 часов; полученные наночастицы GdFeO_3 имели червеобразную форму со средним размером 95 нм, удельной площадью поверхности $231,5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и улучшенными ферромагнитными свойствами.

1.5.8 Метод соосаждения

Соосаждение – это одновременное осаждение более чем одного соединения из раствора, а метод соосаждения является наиболее удобным и недорогим методом синтеза наночастиц: при синтезе наночастиц оксидов металлов данным методом катионы солей металлов осаждаются в присутствии основания в виде гидроксидов, которые затем подвергаются термической обработке для получения оксидов [116]. Для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения катионы солей гадолиния и железа(III) (Gd^{3+} , Fe^{3+}) осаждают в присутствии источника гидроксид-анионов (OH^-) (основания, осадителя) в виде гидроксидов гадолиния и железа(III), после чего соосаждённые гидроксиды подвергают термообработке для получения GdFeO_3 .

Например, Бедкар (Bedekar) и др. [96] синтезировали нанокристаллы GdFeO_3 методом соосаждения путём медленного добавления по каплям метанольного раствора нитратов гадолиния и железа(III) и плуроника P-123¹ к метанольному раствору гидроксида калия при перемешивании до достижения значения pH ~8 с последующей обработкой высушенного осадка при температуре 700 °С в течение 2 часов на воздухе; полученные нанокристаллы GdFeO_3 имели размер в диапазоне 50–70 нм и обладали парамагнитным поведением при комнатной температуре. В другой работе Пракаш (Prakash) и др. [97] тоже синтезировали наночастицы GdFeO_3 методом соосаждения, но путём добавления по каплям водного раствора гидроксида аммония к водному раствору нитратов гадолиния и железа(III) при перемешивании до достижения значения pH более 9,5 с последующей обработкой высушенного осадка при температурах 900–1200 °С в течение 5 часов; полученные наночастицы GdFeO_3 имели средний размер в диапазоне 24–35 нм и обладали антиферромагнитным поведением при комнатной температуре и слабым ферромагнитным при температуре 20 К. Тугова и Карпов [98] использовали такие же реагенты, но к водному раствору гидроксида аммония они добавляли по каплям водный раствор нитратов металлов до достижения

¹Плюроник P-123 – амфифильный блок-сополимер, структуронаправляющее вещество в неводных растворах [96].

значения pH 8–9, а затем обрабатывали высушенный осадок при температуре 700 °C в течение 3 часов на воздухе; средний размер полученных нанокристаллов GdFeO_3 составлял 40 нм. В другой работе Попков и др. [99] синтезировали нанокристаллы GdFeO_3 аналогичным образом – путём добавления водного раствора нитратов металлов к водному раствору гидроксида аммония с последующей термообработкой высушенных соосаждённых гидроксидов при температурах 700–900 °C в течение 3 часов на воздухе; полученные нанокристаллы GdFeO_3 имели средний размер в диапазоне 23–40 нм.

Таким образом, соосаждённые гидроксиды гадолиния и железа(III) при термообработке дегидратируются с образованием соответствующих оксидов, которые затем образуют GdFeO_3 , поэтому при синтезе нанокристаллов GdFeO_3 данным методом содержание химических примесей минимально. Однако вследствие активной сорбции углекислого газа (CO_2) из окружающего воздуха в растворы реагентов при их приготовлении или на поверхность соосаждённых гидроксидов при их промывке и сушке может образовываться карбонат гадолиния; такая частичная карбонатизация соосаждённых гидроксидов может привести к неоднородности исходного образца по фазовому составу и, следовательно, к образованию при термообработке другой фазы наряду с GdFeO_3 , как было показано в предыдущих работах [97–99]. Поэтому изучение механизма образования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения и понимание роли карбонатов в этом механизме представляют научный и практический интерес.

Механизм образования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения был исследован в ряде публикаций [97–99]. Пракаш (Prakash) и др. [97] исследовали образование нанокристаллического GdFeO_3 при термообработке синтезированного образца соосаждённых гидроксидов: они установили, что температура кристаллизации GdFeO_3 составляет 850 °C, однако оксид гадолиния присутствовал в продуктах, термообработанных при температурах вплоть до 1000 °C, выше которой были получены однофазные наночастицы GdFeO_3 , поэтому оптимальной для термообработки они считают температуру 1200 °C; авторы сообщили о наличии карбонатов в синтезированном образце, но не указали их роль в образовании GdFeO_3 . В работе Туговой и Карпова [98] был исследован механизм образования нанокристаллического GdFeO_3 при термообработке соосаждённых гидроксидов при температурах 500–900 °C: авторы установили, что в продуктах, термообработанных при температурах 500–600 °C, содержится диоксимонокарбонат гадолиния ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), который при температурах 600–700 °C разлагается с образованием кубического оксида гадолиния, а начиная с температуры 700 °C образуется GdFeO_3 ; на основании этих результатов они пришли к выводу, что образование нанокристаллов GdFeO_3 происходит по двум механизмам: первый механизм связан с одновременной дегидратацией соосаждённых гидроксидов, а второй – как с дегидратацией, так и с декарбонизацией, что приводит к повышению температуры

синтеза GdFeO_3 . Работа Попкова и др. [99] подтвердила результаты предыдущей [98] о том, что образование нанокристаллов GdFeO_3 происходит по двум путям – из соосаждённых гидроксидов по основному пути и из продуктов частичной карбонатизации по побочному; кроме того, было установлено, что образование нанокристаллов GdFeO_3 по обоим путям происходит при температуре 769 °С.

С другой стороны, метод соосаждения не всегда позволяет получить нанокристаллов GdFeO_3 с малыми размерами, высокой удельной площадью поверхности, низкой степенью агрегации и суперпарамагнитным поведением, поскольку при синтезе существует множество условий, которые могут влиять на структурные, дисперсные и морфологические характеристики соосаждённых гидроксидов и, следовательно, нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после их термообработки, что, в свою очередь, может влиять на магнитные и МРТ-контрастные свойства этих нанокристаллов. Поэтому необходимо изучить влияние условий соосаждения на физико-химические характеристики и функциональные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3 и при этом предложить новые подходы к синтезу данным методом, которые позволяют получать суперпарамагнитные нанокристаллы GdFeO_3 достаточно малых размеров, чтобы их можно было рассматривать в качестве функциональной основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ.

В данной работе микрореакторное соосаждение и ультразвуковое соосаждение предложены как два новых подхода к синтезу нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения. Первый подход заключается в том, что соосаждение осуществляется в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями, который был успешно использован для синтеза наночастиц различного состава [117–123], в том числе и ферритов [120–123]. В таком микрореакторе диссипируемая кинетическая энергия в месте встречи двух струй растворов реагентов чрезвычайно концентрирована, что, согласно концепции турбулентного перемешивания, приводит к интенсификации перемешивания, что, в свою очередь, способствует лучшему распределению реагирующих веществ в зоне реакции [124]. Таким образом, использование микрореакторов со свободно сталкивающимися струями на стадии соосаждения гидроксидов позволяет получать наночастицы этих гидроксидов, а после их термообработки – нанокристаллы интересующего оксида (феррита), меньшие по размеру по сравнению с классическим соосаждением. Второй новый подход предполагает обработку среды соосаждения ультразвуком на протяжении всего процесса. Ультразвуковое соосаждение позволяет синтезировать наночастицы с меньшим средним размером и более узким распределением по размерам по сравнению с классическим соосаждением [125]. Этот подход также был успешно применён при синтезе различных наночастиц [126–128].

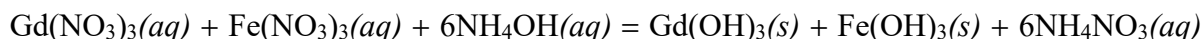
ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

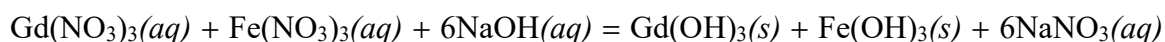
2.1 Используемые химические реагенты

В качестве источника катионов гадолиния (Gd^{3+}) и железа(III) (Fe^{3+}) были использованы водные растворы гексагидрата нитрата гадолиния ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) (х. ч., 99,9 %) и нонагидрата нитрата железа(III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (ч., 98,0 %), взятых в эквимольных количествах, с концентрациями 0,001, 0,01 и 0,1 моль $л^{-1}$. В качестве источника гидроксид-анионов (OH^-) (основания, осадителя) были использованы водные растворы гидроксида аммония (NH_4OH) с концентрациями 0,1 и 1 моль $л^{-1}$, приготовленные из аммиака водного ($NH_3 \cdot H_2O$) (ос. ч., 23,5 %), и водные растворы гидроксида натрия ($NaOH$) (ч.д.а.) с концентрацией 1 моль $л^{-1}$.

Нитраты гадолиния ($Gd(NO_3)_3$) и железа(III) ($Fe(NO_3)_3$) вступают в реакцию обмена с гидроксидом аммония, в результате чего образуется водорастворимый нитрат аммония (NH_4NO_3) и осадок из гидроксидов гадолиния ($Gd(OH)_3$) и железа(III) ($Fe(OH)_3$). Химическое уравнение этой реакции записывается следующим образом:



Аналогичным образом, нитраты гадолиния и железа(III) вступают в реакцию обмена с гидроксидом натрия, в результате чего образуется водорастворимый нитрат натрия ($NaNO_3$) и осадок из гидроксидов гадолиния и железа(III). Химическое уравнение данной реакции записывается в следующем виде:



2.2 Потенциометрические титрования в системе « $Gd(NO_3)_3$ – $Fe(NO_3)_3$ – NH_3 – H_2O »

Потенциометрическое титрование в системе « $Gd(NO_3)_3$ – $Fe(NO_3)_3$ – NH_3 – H_2O » проводили с использованием двух подходов: прямого и обратного.

2.2.1 Прямой подход к потенциометрическому титрованию

При прямом подходе к потенциометрическому титрованию к 50 мл раствора нитратов гадолиния и железа(III) с концентрацией каждой соли 0,01 моль $л^{-1}$, помещённого на магнитную мешалку, порциями по 1 мл добавляли 60 мл раствора гидроксида аммония концентрацией 0,1 моль $л^{-1}$. Значение pH полученного раствора после каждого добавления измеряли с помощью

pH-метра «pH-150МИ» (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия) совместно со стеклянным комбинированным pH-электродом «ЭСК-10603» (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия).

2.2.2 Обратный подход к потенциометрическому титрованию

При обратном подходе к потенциометрическому титрованию к 30 мл раствора гидроксида аммония концентрацией $0,1 \text{ моль л}^{-1}$, помещённого на магнитную мешалку, порциями по 1 мл добавляли 100 мл раствора нитратов гадолиния и железа(III) с концентрацией каждой соли $0,01 \text{ моль л}^{-1}$. Значение pH полученного раствора после каждого добавления измеряли так же, как и при прямом подходе (см. п. 2.2.1).

2.3 Получение объектов исследования

Объектами исследования являются синтезированные образцы соосаждённых гидроксидов гадолиния и железа(III) (СТ), продукты их термической обработки (ПТ), а также коллоидные растворы нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленные на основе этих продуктов термообработки.

2.3.1 Синтез нанокристаллов GdFeO_3

Нанокристаллы GdFeO_3 были синтезированы путём соосаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) с последующей термической обработкой полученных соосаждённых гидроксидов на воздухе.

2.3.1.1 Соосаждение гидроксидов гадолиния и железа(III)

Соосаждение гидроксидов гадолиния и железа(III) осуществляли с использованием трёх методик (типов) соосаждения: классического, микрореакторного и ультразвукового соосаждения.

2.3.1.1.1 Классическое соосаждение

Классическое соосаждение гидроксидов гадолиния и железа(III) осуществляли с использованием двух подходов: прямого и обратного.

При прямом соосаждении к раствору нитратов гадолиния и железа(III), помещённому на магнитную мешалку, по каплям добавляли раствор гидроксида аммония. Во время соосаждения

температура растворов реагентов была постоянной, а давление – близким к атмосферному. Схема установки прямого классического соосаждения представлена на **рисунке 2.1(а)**. С использованием данного подхода был синтезирован один образец соосаждённых гидроксидов – СГ-1, условия синтеза которого представлены в **таблице 2.1**.

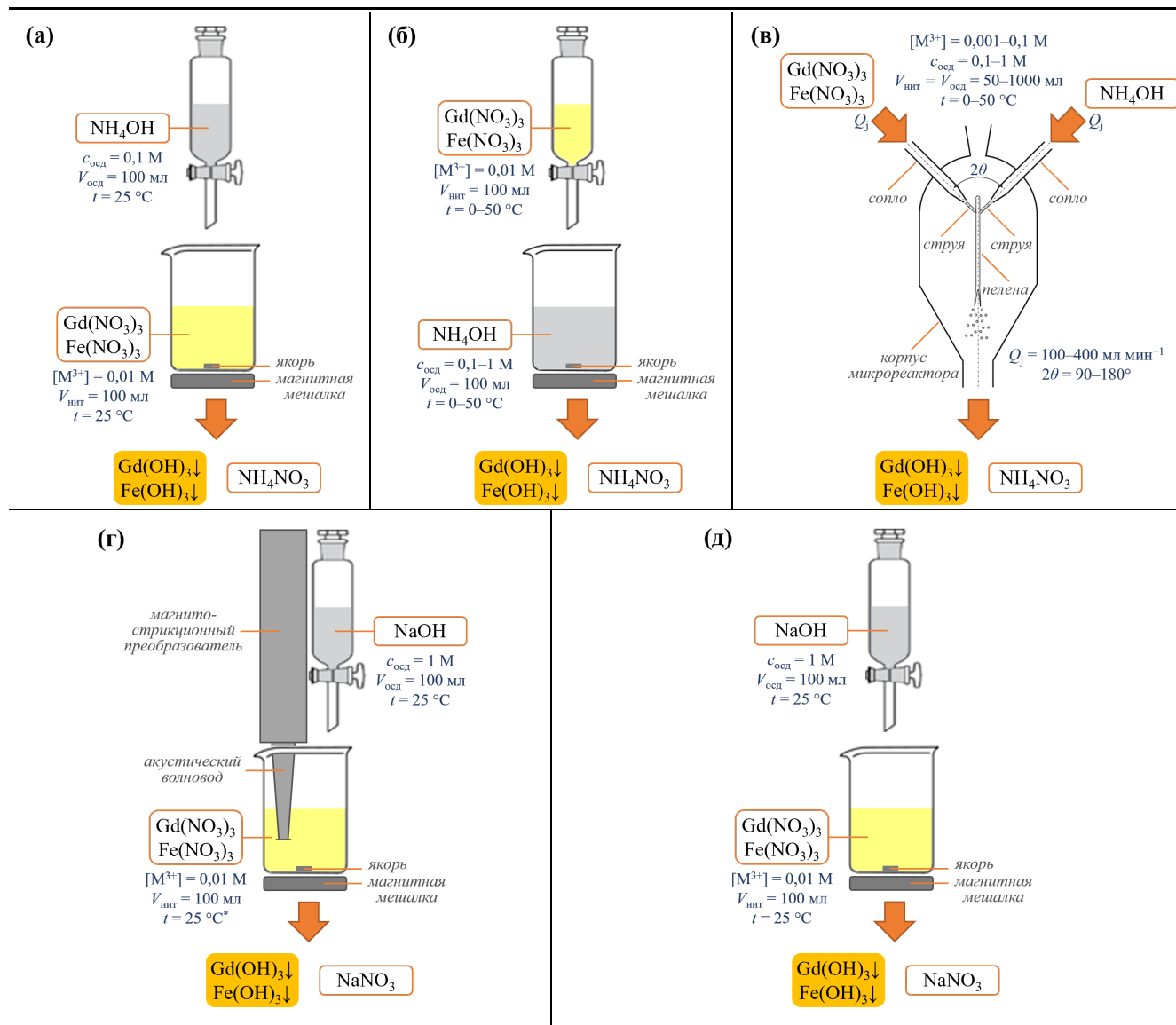


Рисунок 2.1 – Схемы установок использованных методик соосаждения гидроксидов гадолиния и железа(III): **(а)** прямого классического соосаждения; **(б)** обратного классического соосаждения; **(в)** микрореакторного соосаждения; **(г)** ультразвукового соосаждения; **(д)** безультразвукового соосаждения: $[\text{M}^{3+}]$ – концентрация катионов каждого металла (Gd^{3+} , Fe^{3+}) в исходном растворе нитратов гадолиния и железа(III); $V_{\text{нит}}$ – объём раствора нитратов гадолиния и железа(III); $c_{\text{осд}}$ – концентрация раствора осадителя; $V_{\text{осд}}$ – объём раствора осадителя; t – температура растворов реагентов при соосаждении; Q_j – расход каждого из растворов реагентов, подаваемых в микрореактор; 2θ – угол столкновения струй растворов реагентов, подаваемых в микрореактор

*Для раствора нитратов гадолиния и железа(III) указанная температура соответствует начальной температуре, так как при ультразвуковой обработке температура раствора повышается.

Таблица 2.1 – Условия синтеза образцов соосаждённых гидроксидов гадолиния и железа(III)

Образец	$[M^{3+}]$, М	$V_{\text{нит}}$, мл	Осадитель	$c_{\text{осд}}$, М	$V_{\text{осд}}$, мл	t , °С	Q_j , мл мин ⁻¹	2θ , град.	Схема**
<i>Прямое классическое соосаждение</i>									
СГ-1	0,01	100	NH ₄ OH	0,1	100	25	–	–	а
<i>Обратное классическое соосаждение</i>									
СГ-2	0,01	100	NH ₄ OH	0,1	100	25	–	–	б
СГ-4	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	0	–	–	б
СГ-5	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	25	–	–	б
СГ-6	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	50	–	–	б
<i>Микрореакторное соосаждение</i>									
СГ-3	0,01	100	NH ₄ OH	0,1	100	25	200	98	в
СГ-7	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	0	200	90	в
СГ-8	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	25	200	90	в
СГ-9	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	50	200	90	в
СГ-10	0,001	1000	NH ₄ OH	1	1000	0	200	90	в
СГ-11	0,1	50	NH ₄ OH	1	50	0	200	90	в
СГ-12	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	0	100	90	в
СГ-13	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	0	400	90	в
СГ-14	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	0	200	120	в
СГ-15	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	0	200	150	в
СГ-16	0,01	100	NH ₄ OH	1	100	0	200	180	в
<i>Ультразвуковое соосаждение</i>									
СГ-0	0,01	100 × 3	NaOH	1	100 × 3	25*	–	–	г
СГ-17	0,01	100	NaOH	1	100	25*	–	–	г
<i>Безультразвуковое соосаждение</i>									
СГ-18	0,01	100	NaOH	1	100	25	–	–	д
* Для раствора нитратов гадолиния и железа(III) указанная температура соответствует начальной температуре, так как при ультразвуковой обработке температура раствора повышается.									
** Схемы установок представлены на рисунке 2.1(а) , а пояснение условных обозначений уже дано в подписи к этому рисунку.									

При обратном соосаждении к раствору гидроксида аммония, помещённому на магнитную мешалку, по каплям добавляли раствор нитратов гадолиния и железа(III). Во время соосаждения температура растворов реагентов была постоянной, а давление – близким к атмосферному. Схема

установки обратного классического соосаждения представлена на **рисунке 2.1(б)**. С использованием данного подхода были синтезированы 4 образца соосаждённых гидроксидов – СГ-2, СГ-4, СГ-5 и СГ-6. Условия синтеза этих образцов представлены в **таблице 2.1**.

2.3.1.1.2 Микрореакторное соосаждение

Микрореакторное соосаждение гидроксидов гадолиния и железа(III) осуществляли с использованием микрореакторов со свободно сталкивающимися струями. При микрореакторном соосаждении раствор нитратов гадолиния и железа(III) и раствор гидроксида аммония подавали в стеклянный микрореактор со свободно сталкивающимися струями через два стеклянных сопла с помощью двух перистальтических насосов «Heidolph PD 5206» (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Швабах, Германия) при фиксированном одинаковом расходе в виде тонких струй, сталкивающихся в вертикальной плоскости под определённым углом между ними. Во время соосаждения температура растворов реагентов была постоянной, а давление – близким к атмосферному. Схема установки микрореакторного соосаждения представлена на **рисунке 2.1(в)**. С использованием данной методики были синтезированы 11 образцов соосаждённых гидроксидов – СГ-3, СГ-7, СГ-8, СГ-9, СГ-10, СГ-11, СГ-12, СГ-13, СГ-14, СГ-15 и СГ-16. Условия синтеза этих образцов представлены в **таблице 2.1**.

2.3.1.1.3 Ультразвуковое соосаждение

Ультразвуковое соосаждение гидроксидов гадолиния и железа(III) осуществляли путём добавления по каплям раствора гидроксида натрия к раствору нитратов гадолиния и железа(III), который помещали на магнитную мешалку и обрабатывали ультразвуком, погружая в него акустический волновод (ультразвуковой рупор) ультразвукового дезинтегратора «Venpan type UD-20 automatic» на протяжении всего процесса соосаждения. Схема установки ультразвукового соосаждения представлена на **рисунке 2.1(г)**. С использованием данной методики были синтезированы два образца соосаждённых гидроксидов – СГ-0 и СГ-17. Условия синтеза этих образцов представлены в **таблице 2.1**. Следует отметить, что при синтезе образца СГ-0 соосаждение повторяли трижды, используя каждый раз по 100 мл каждого раствора, после чего полученные осадки с супернатантами от трёх синтезов смешивали с помощью магнитной мешалки.

В качестве образца сравнения был синтезирован один образец соосаждённых гидроксидов – СГ-18, методика и условия синтеза которого были аналогичны таковым для образца СГ-17, но

без ультразвуковой обработки². Схема установки синтеза данного образца (безультразвукового соосаждения) представлена на **рисунке 2.1(д)**, а условия этого синтеза – в **таблице 2.1**.

2.3.1.2 Термообработка соосаждённых гидроксидов

После синтеза каждого образца соосаждённых гидроксидов полученные осадки оставляли отстаиваться, затем большую часть супернатанта сливали и соосаждённые гидроксиды отделяли от оставшегося супернатанта центрифугированием. Потом образцы СГ-1, СГ-2 и СГ-3 с минимальным количеством супернатанта сушили без отмывки при температуре 45 °С, а остальные образцы несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления избытка гидроксида аммония и нитрата аммония, образовавшегося в результате реакции обмена при синтезе образцов СГ-4, СГ-5, СГ-6, СГ-7, СГ-8, СГ-9, СГ-10, СГ-11, СГ-12, СГ-13, СГ-14, СГ-15 и СГ-16, или избытка гидроксида натрия и нитрата натрия, образовавшегося в результате реакции обмена при синтезе образцов СГ-0, СГ-17 и СГ-18, затем отмытые осадки отделяли от воды центрифугированием и сушили с минимальным количеством воды при той же температуре – 45 °С. Следует отметить, что смесь отмытого образца СГ-17 с дистиллированной водой (объёмом ~15 мл) обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение 10 мин перед сушкой.

Высушенный образец соосаждённых гидроксидов СГ-0 (массой по ~50 мг) нагревали при температурах 650, 675, 700, 725, 750, 775, 800, 825 и 850 °С на воздухе в течение 4 часов, а остальные высушенные образцы обрабатывали только при температуре 750 °С тоже на воздухе и в течение 4 часов³. Выбор последней температуры основан на результатах дифференциального термического анализа (ДТА) в наших с соавторами работах [129–131].

Стоит отметить, что отмывать образцы СГ-1, СГ-2 и СГ-3 от нитрата аммония не было необходимости, так как температура нагрева этих образцов (750 °С) выше температуры разложения данного соединения (~230 °С [132]), т. е. при термообработке соосаждённых гидроксидов нитрат аммония полностью разложился и был удалён из системы, а избыток гидроксида аммония тоже удаляется при нагревании с образованием газообразного аммиака и водяного пара.

²Синтез образца соосаждённых гидроксидов СГ-18 можно отнести к прямому классическому соосаждению, но здесь он указан отдельно как безультразвуковое соосаждение, поскольку образец СГ-18 является образцом сравнения при изучении влияния ультразвуковой обработки при соосаждении на физико-химические характеристики и магнитные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO₃.

³Продукты термической обработки образцов соосаждённых гидроксидов будут иметь тот же номер, что и исходный образец. Например, ПТ-1 – это продукт термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-1.

2.3.2 Приготовление коллоидных растворов нанокристаллов GdFeO_3

На основе продуктов термической обработки образцов соосаждённых гидроксидов СГ-1, СГ-2 и СГ-3 (ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 соответственно) были приготовлены коллоидные растворы нанокристаллов GdFeO_3 путём измельчения каждого продукта (массой по 16 мг) механическим способом в агатовой ступке в присутствии 2 мл дистиллированной воды с последующим добавлением измельчённых частиц в форме пастообразной массы к 2 л дистиллированной воды (после перемешивания концентрация полученного коллоидного раствора составила 8 мг л^{-1}). Приготовленный коллоидный раствор каждого продукта затем разбавляли дистиллированной водой для получения коллоидных растворов с концентрациями 6, 4 и 2 мг л^{-1} .

На основе продуктов термообработки ПТ-4 и ПТ-7 были приготовлены коллоидные растворы нанокристаллов GdFeO_3 путём смешивания каждого продукта (массой по $\sim 10 \text{ мг}$) с 50 мл дистиллированной воды и обработки полученной смеси ультразвуком в течение 4 часов. После этого полученный коллоидный раствор каждого продукта центрифугировали при скорости 1000 об мин^{-1} в течение 30 минут. Выбор продолжительности ультразвуковой обработки и условий центрифугирования здесь основан на литературных данных [87]. После этого супернатанты были собраны для анализа.

На основе продукта термообработки ПТ-17 был приготовлен коллоидный раствор нанокристаллов GdFeO_3 путём смешивания этого продукта (массой $\sim 10 \text{ мг}$) с 50 мл деионизированной воды и обработки полученной смеси ультразвуком в течение 4 часов. После этого полученный коллоидный раствор центрифугировали при скорости 1000 об мин^{-1} в течение 30 минут и был собран супернатант [87]. Приготовленный коллоидный раствор затем последовательно разбавляли деионизированной водой в два и четыре раза. Кроме того, на основе этого же продукта аналогичным образом были приготовлены три коллоидных раствора нанокристаллов GdFeO_3 в физиологическом растворе различной концентрации, используя в качестве растворителя вместо деионизированной воды раствор хлорида натрия (NaCl) ($0,9 \text{ \% мас./об.}$).

2.4 Физико-химический анализ объектов исследования

Объекты исследования были изучены с использованием различных методов физико-химического анализа.

2.4.1 Физико-химический анализ соосаждённых гидроксидов

Синтезированные образцы соосаждённых гидроксидов гадолиния и железа(III) были исследованы методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), синхронного термического анализа (СТА), порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

2.4.1.1 Рентгеноспектральный микроанализ

Содержание гадолиния и железа в образцах соосаждённых гидроксидов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа «TESCAN VEGA3» (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия) с ускоряющим напряжением 30,0 кВ, оснащённого кремниевым дрейфовым детектором «x-act» (Oxford Instruments, Великобритания).

2.4.1.2 Синхронный термический анализ

Образец соосаждённых гидроксидов СГ-0 исследовали методом синхронного термического анализа (ДСК–ТГА), сочетающим методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), с использованием синхронного термического анализатора «NETZSCH STA 449 F3» (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) до температуры 900 °С при трёх различных скоростях нагрева (10, 20 и 30 °С мин⁻¹) в инертной атмосфере аргона. В качестве эталонных веществ использовали хромат калия (K₂CrO₄) и карбонат бария (BaCO₃), их кривые ДСК и ТГА были получены с использованием того же синхронного термического анализатора при тех же трёх скоростях нагрева. Все измерения проводились в платиновых тиглях (DSC/TG pan Pt). Данные ДСК–ТГА обрабатывали с помощью программного обеспечения «NETZSCH Proteus Thermal Analysis».

2.4.1.3 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Образцы соосаждённых гидроксидов исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре «Rigaku SmartLab 3» (Rigaku Corporation, Япония) с использованием медной рентгеновской трубки в качестве источника Cu K α -излучения ($\lambda_{K\alpha1} = 1.540593 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha2} = 1.544414 \text{ \AA}$) при напряжении 40 кВ. Скорость сканирования находилась в диапазоне 2–5 град мин⁻¹, шаг сканирования составлял 0,01°.

2.4.1.4 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

Образцы соосаждённых гидроксидов СГ-1, СГ-2 и СГ-3 исследовали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье в виде таблеток с бромидом калия (KBr) на Фурье-спектрометре «ФСМ-1202» (ООО «Мониторинг» и ООО «Инфраспек», Россия) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Полученные полосы поглощения были проанализированы с помощью программного обеспечения аппроксимации спектров «Fityk» [133].

2.4.1.5 Сканирующая электронная микроскопия

Образец соосаждённых гидроксидов СГ-4 исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе «TESCAN VEGA3» (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия).

2.4.2 Физико-химический анализ продуктов термообработки

Продукты термической обработки синтезированных образцов соосаждённых гидроксидов были исследованы методами ПРД, ИКФС, адсорбционно-структурного анализа (АСА), СЭМ, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), дифракции электронов выбранной области (ДЭВО), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), мёсбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe и вибрационной магнитометрии.

2.4.2.1 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Продукты термообработки исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии так же, как и образцы соосаждённых гидроксидов (см. п. 2.4.1.3), однако скорость сканирования находилась в диапазоне 2–5 град мин⁻¹ для дифрактограмм обычного качества и в диапазоне 0,2–0,7 град мин⁻¹ для дифрактограмм хорошего качества. Данные ПРД обрабатывали с помощью программного обеспечения «SmartLab Studio II».

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием данных кристаллических структур (карточек) из базы данных «Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)» с идентификаторами ICSD 27278, ICSD 162247, ICSD 150677 и ICSD 27127 для ромбического ортоферрита гадолиния (*o*-GdFeO₃), гексагонального оксида гадолиния (*h*-Gd₂O₃), кубического оксида гадолиния (*c*-Gd₂O₃) и кубического оксида тригадолиния пятижелеза(III) (*c*-Gd₃Fe₅O₁₂) соответственно. Средние размеры кристаллитов GdFeO₃ в продуктах термообработки $\langle D_{111} \rangle$ рассчитывали ранее упомянутым программным обеспечением автоматически на основании уширения рефлекса (111) по

формуле Шеррера. Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 по размерам были построены на основе уширения этого же рефлекса. Выбор рефлекса (111) для этих целей обусловлен тем, что он, в отличие от наиболее интенсивного рефлекса ((112)), имеет одинаковые индексы Миллера и не перекрывается с другими рефлексами. Для каждого распределения определено максимальное значение, соответствующее наивероятнейшему размеру кристаллитов GdFeO_3 $D_{\text{макс}}$, а также значение полной ширины на полувысоте (ПШПВ), которое даёт информацию о ширине распределения, т. е. о разбросе размеров кристаллитов GdFeO_3 .

Массовые доли кристаллических фаз в продуктах термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 рассчитывали после уточнения их структур методом Ритвельда с использованием ранее упомянутых карточек. Относительные массовые доли рентгеноаморфных фаз в продуктах термообработки данного образца при температурах до 775 °С рассчитывали путём определения интегральной интенсивности аморфного гало на нормализованных дифрактограммах этих продуктов в диапазоне углов $\sim 15,2\text{--}27,2^\circ$ и пересчёта полученных значений в проценты от максимума. Результаты расчётов массовых долей рентгеноаморфных и кристаллических фаз в каждом продукте были объединены путём вычитания массовой доли рентгеноаморфных фаз (интегральной интенсивности аморфного гало в процентах от максимума) из 100 % и пересчёта массовых долей кристаллических фаз в доли от полученной величины.

2.4.2.2 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

Продукты термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 исследовали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье так же, как и образцы соосаждённых гидроксидов СГ-1, СГ-2 и СГ-3, и полученные полосы поглощения были проанализированы с помощью того же программного обеспечения (см. п. 2.4.1.4).

Продукты термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 исследовали методом ИКФС в режиме диффузного отражения с последующим математическим преобразованием с использованием функции Кубелки–Мунка. Данные диффузного отражения были получены на инфракрасном Фурье-спектрометре «Bruker INVENIO-S» (Bruker Optics, Германия), оснащённом приставкой диффузного отражения «PIKE» (PIKE Technologies, США), в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Относительные массовые доли карбонатных примесей (производных оксикарбоната гадолиния) в продуктах термообработки данного образца при температурах до 800 °С рассчитывали путём определения интегральной интенсивности асимметричных и симметричных валентных колебаний карбонатных групп (CO_3^{2-}) на нормализованных ИК-Фурье-спектрах этих продуктов в диапазоне волновых чисел $\sim 1260\text{--}1625\text{ см}^{-1}$ и пересчёта полученных значений в

проценты от максимума.

2.4.2.3 Адсорбционно-структурный анализ

Продукты термообработки исследовали методом адсорбционно-структурного анализа путём измерения изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, которые проводили при температуре 77 К с использованием анализатора площади поверхности и порометрии ускоренного типа «Micromeritics ASAP 2020» (Micromeritics Instrument Corporation, США). На основании полученных изотерм определяли удельную площадь поверхности синтезированных нанокристаллов GdFeO_3 по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и рассчитывали распределение пор по размерам по методике Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ).

Характерный размер частиц GdFeO_3 D , нм, рассчитывали в приближении сферической морфологии с помощью их удельной площади поверхности S , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$, определённой по методу БЭТ, и рентгеновской плотности GdFeO_3 ρ , г см^{-3} , равной $7,30 \text{ г см}^{-3}$ [134], по формуле (2.1):

$$D/\text{нм} = \frac{6000}{S/(\text{м}^2 \text{г}^{-1}) \cdot \rho/(\text{г см}^{-3})} \quad (2.1)$$

2.4.2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Продукты термообработки ПТ-4 и ПТ-7 исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на том же микроскопе, как и образец соосаждённых гидроксидов СГ-4 (см. п. 2.4.1.5).

2.4.2.5 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и дифракция электронов выбранной области

Продукты термообработки ПТ-1, ПТ-2, ПТ-3, ПТ-17 и ПТ-18 исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на просвечивающем электронном микроскопе «JEOL JEM-100CX» (JEOL Ltd., Япония).

Продукты термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 исследовали методом дифракции электронов выбранной области на том же просвечивающем электронном микроскопе.

2.4.2.6 Электронная спектроскопия диффузного отражения

Продукты термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 исследовали методом электронной спектроскопии диффузного отражения в диапазоне длин волн 400–800 нм на спектрометре «AvaSpec-ULS2048CL-EVO» (Avantes, Нидерланды), оснащённом интегрирующей сферой «AvaSphere-30-REFL» (Avantes, Нидерланды). В качестве оптического стандарта использовался Спектралон. Значения ширины запрещённой зоны E_g синтезированных нанокристаллов $GdFeO_3$ определяли путём экстраполяции на ось абсцисс линейного участка графика Тауца (Таус) для прямых разрешённых переходов, представляющего собой зависимость квадрата произведения функции Кубелки–Мунка (Kubelka–Munk) $F(R_d)$ на энергию фотонов $h\nu$ от самой энергии фотонов $((F(R_d) \cdot h\nu)^2 = f(h\nu))$, где R_d – коэффициент диффузного отражения. Значения потенциала зоны проводимости E_{CB} и потенциала валентной зоны E_{VB} рассчитывали по эмпирическим уравнениям, найденным в литературе [135], с использованием полученных значений ширины запрещённой зоны, абсолютной электроотрицательности $GdFeO_3$ и энергии свободных электронов.

2.4.2.7 Мёссбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe

Продукты термообработки ПТ-4 и ПТ-7 исследовали методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах железа-57 (^{57}Fe) с использованием мёссбауэровского спектрометра «WissEl» (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Германия). Измерения проводились в геометрии поглощения при температуре 298 К. Изомерный сдвиг оценивали по отношению к α -Fe.

2.4.2.8 Вибрационная магнитометрия

Продукты термообработки ПТ-1, ПТ-2, ПТ-3 исследовали методом вибрационной магнитометрии при температуре 298 К с использованием вибрационного магнитометра «Lake Shore 7400» (Lake Shore Cryotronics Inc., США). Значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности рассчитывались по данным петли гистерезиса с помощью вибрационного метода, встроенного в программное обеспечение магнитометра.

Продукты термообработки ПТ-17 и ПТ-18 исследовали методом вибрационной магнитометрии на вибрационном магнитометре «Lake Shore 7407» (Lake Shore Cryotronics Inc., США). Температурные зависимости намагниченности были получены при напряжённости магнитного поля 50 Э в диапазоне температур 100–450 К. Зависимости намагниченности от напряжённости магнитного поля были получены при температурах 300 К и 100 К. Исследуемые образцы были запечатаны в капсулы из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Полученные данные были скорректированы на диамагнитные вклады держателя образца. Значения коэрцитивной силы и остаточной

намагниченности рассчитывали также по данным петли гистерезиса.

2.4.3 Физико-химический анализ коллоидных растворов нанокристаллов GdFeO_3

Коллоидные растворы нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленные на основе продуктов термообработки синтезированных образцов соосаждённых гидроксидов, были исследованы методами динамического рассеяния света (ДРС), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и протонного магнитного резонанса (ПМР).

2.4.3.1 Динамическое рассеяние света

Коллоидные растворы нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленные на основе продуктов термообработки ПТ-4 и ПТ-7 (см. п. 2.3.2), исследовали методом динамического рассеяния света с использованием анализатора размеров частиц «Zetasizer Nano ZS» (Malvern Panalytical Ltd, Великобритания). Дзета-потенциал поверхности нанокристаллов GdFeO_3 в этих коллоидных растворах определяли с помощью этого же анализатора. Выбор значения показателя преломления GdFeO_3 (2,0) при обработке данных ДРС основан на литературных данных (2,07 [136]).

2.4.3.2 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Коллоидные растворы нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленные на основе продукта термообработки ПТ-17, исследовали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра «Shimadzu AA-7000» (Shimadzu Corporation, Япония). Исследуемые растворы вводили в пламя ацетилен–воздух атомно-абсорбционного спектрометра и измеряли поглощения компонента при соответствующей длине волны. Поглощение каждого раствора измеряли не менее трёх раз и для расчёта использовали средние арифметические значения. На основании найденного значения поглощения исследованных коллоидных растворов за вычетом поглощения раствора холостого опыта находили массовую концентрацию определяемого компонента по калибровочной кривой.

2.4.3.3 Протонный магнитный резонанс

Коллоидные растворы нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленные на основе продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2, ПТ-3 и ПТ-17, исследовали методом протонного магнитного резонанса, т. е. ядерного магнитного резонанса на ядрах протия (^1H ЯМР) с использованием ЯМР-

анализатора во временной области «Spin Track» (Resonance Systems, Россия), оперирующего на резонансной частоте для протонов 19 МГц (~0,45 Тл) в случае продуктов ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 и 20 МГц (~0,47 Тл) в случае продукта ПТ-17. Длительности 90- и 180-градусных радиочастотных импульсов составили 3,3 и 6,5 мкс соответственно, а время звона приёмного тракта ЯМР-анализатора – 12 мкс.

2.4.3.3.1 Подготовка образцов

Исследуемые коллоидные растворы (объёмом по 0,5–0,8 мл) были помещены в пробирки с внутренним диаметром 8 мм. Температура растворов продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 поддерживалась на уровне 30 °С, а температура растворов продукта термообработки ПТ-17 – на уровнях 20, 30 и 40 °С.

2.4.3.3.2 Измерения времён релаксации T_1 и T_2

Времена спин–решётчной (продольной, T_1) и спин–спиновой (поперечной, T_2) релаксации протонов воды измеряли с применением импульсных последовательностей «насыщение–восстановление» и Карра–Перселла–Мейбума–Гилла (Carr–Purcell–Meiboom–Gill) (КПМГ) соответственно.

При исследовании коллоидных растворов нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленных на основе продуктов ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3, в экспериментах «насыщение–восстановление» время наблюдения составляло 30 с, начальная точка – 50 мс, количество точек – 16, а в экспериментах КПМГ время эхо (2τ) составляло 4 мс, количество эхо – 3750. А при исследовании коллоидных растворов нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленных на основе продукта ПТ-17, в экспериментах «насыщение–восстановление» время наблюдения составляло 25 с, начальная точка – 100 мс, количество точек – 16, а в экспериментах КПМГ время эхо составляло 2 мс, количество эхо – 7500. Полученные данные были аппроксимированы одноэкспоненциальной функцией, из которой были найдены соответствующие времена релаксации.

2.4.3.3.3 Обработка результатов измерений

По значениям времён релаксации T_1 и T_2 для коллоидных растворов нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленных на основе продукта ПТ-17, измеренным при температурах 20, 30 и 40 °С, методом интерполяции были рассчитаны соответствующие значения этих времён при

температуре 37 °С.

Скорости продольной и поперечной релаксации протонов воды ($R_1 = 1/T_1$ и $R_2 = 1/T_2$ соответственно) строили в зависимости от концентрации нанокристаллов GdFeO_3 в исследованных коллоидных растворах, а по наклонам полученных прямых линий были определены соответствующие значения продольной и поперечной релаксивности (r_1 и r_2 соответственно).

Значения релаксивностей нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продукта ПТ-17, были определены при индукции магнитного поля ~0,47 Тл, а значения их релаксивностей при магнитных индукциях 1,5, 3 и 4,7 Тл были прогнозированы полустатистическим специальным методом на основе анализа литературных данных [26] для трёх структуроподобных контрастных веществ для МРТ (AMI-25, SH U 555 A, SH U 555 C) с известными релаксивностями на соответствующих резонансных частотах для протонов. Выяснив, как изменяются релаксивности выбранных контрастных веществ в водных растворах при температурах 37–40 °С и индукциях магнитного поля 0,47, 1,5, 3 и 4,7 Тл, для каждого из них были определены коэффициенты, позволяющие получить значения релаксивностей при магнитных индукциях 1,5, 3 и 4,7 Тл из соответствующих значений релаксивностей при магнитной индукции 0,47 Тл, где эти коэффициенты равны единице. После этого полученные коэффициенты при каждой магнитной индукции для трёх контрастных веществ усреднялись, в результате чего был получен набор усреднённых коэффициентов a_1 и a_2 для расчёта прогнозируемых значений релаксивностей нанокристаллов GdFeO_3 r_1 и r_2 соответственно при индукциях магнитного поля 1,5, 3 и 4,7 Тл (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Усреднённые коэффициенты для расчёта прогнозируемых значений релаксивностей нанокристаллов GdFeO_3 при различных индукциях магнитного поля

Индукция магнитного поля, Тл	a_1 , отн. ед. (для r_1)	a_2 , отн. ед. (для r_2)
0,47	1	1
1,5	0,382902	0,597951
3	0,226864	1,110063
4,7	0,133675	1,319841

2.5 Дополнительные расчёты

2.5.1 Расчёт ионных равновесий в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ » при различных значениях pH

Расчёт ионных равновесий в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ » в зависимости от pH

проводился с помощью программного обеспечения «Chemical Equilibrium Diagrams ME-DUSA/HYDRA [137]». При различных концентрациях катионов гадолиния и железа(III) и нитрат-анионов были построены долевые диаграммы, показывающие в диапазоне от нуля до единицы распределение различных форм компонентов исследуемой системы в зависимости от pH при температуре 25 °С. Концентрация катионов каждого металла (Gd^{3+} , Fe^{3+}) варьировалась в диапазоне 0,001–1 моль л⁻¹; соответственно, концентрация нитрат-анионов (NO_3^-) составляла 0,006–6 моль л⁻¹.

По полученным долевым диаграммам были определены значения pH, при которых катионы гадолиния и железа(III) полностью осаждаются в виде гидроксида гадолиния и гидроксида железа(III) соответственно (при этих значениях pH доля соответствующего гидроксида равна единице). Значения pH полного осаждения каждого гидроксида на полученных диаграммах определяли с использованием программного обеспечения «GetData Graph Digitizer [138]». Кроме того, были рассчитаны значения разницы в pH полного осаждения обоих гидроксидов (ΔpH).

2.5.2 Расчёт содержания карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния

Для расчёта содержания карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния (расчёта значения x в формуле $Gd_2O_{3-x}(CO_3)_x$) при различных температурах были использованы данные ТГА образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 при температурах 700, 725 и 750 °С (см. п. 3.3.2) и данные ПРД продуктов термообработки этого образца при тех же температурах (см. п. 3.3.3).

Вывод формулы для x исходит из того, что среднее атомное соотношение Gd:Fe в соосаждённых гидроксидах и продуктах их термообработки, по данным РСМА, составляет около 1,000:1,003 (см. п. 3.3.1), поэтому и среднее молярное соотношение Gd:Fe составляет 1:1, т. е. количества гадолиния и железа в молях n равны, как показано в **формуле (2.2)**:

$$n_{Gd} = n_{Fe} \quad (2.2)$$

Зная количества фаз, присутствующих в выбранных продуктах термообработки, в молях, количества гадолиния и железа в этих продуктах можно определить по **формулам (2.3) и (2.4)** соответственно:

$$n_{Gd} = n_{GdFeO_3} + 2n_{h-Gd_2O_3} + 2n_{c-Gd_2O_3} + 2n_{Gd_2O_{3-x}(CO_3)_x}, \quad (2.3)$$

$$n_{Fe} = n_{GdFeO_3} + 2n_{Fe_2O_3} \quad (2.4)$$

Подставив **формулы (2.3) и (2.4)** в **формулу (2.2)** и переставив слагаемые, количество $Gd_2O_{3-x}(CO_3)_x$ в молях можно определить по **формуле (2.5)**:

$$n_{Gd_2O_{3-x}(CO_3)_x} = n_{Fe_2O_3} - n_{h-Gd_2O_3} - n_{c-Gd_2O_3} \quad (2.5)$$

Поскольку количество вещества в молях равно его массе m , делённой на его молярную массу M , **формулу (2.5)** можно записать так, как показано в **формуле (2.6)**:

$$\frac{m_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x}}{M_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x}} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} - \frac{m_{h-\text{Gd}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}} - \frac{m_{c-\text{Gd}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}} \quad (2.6)$$

Молярную массу $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ можно определить как функцию от x по **формуле (2.7)**:

$$M_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x} = M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} + x \cdot M_{\text{CO}_2} \quad (2.7)$$

Разделив обе части **формулы (2.6)** на массу образца при температуре t (m_t) и учитывая, что масса фазы, делённая на массу образца при определённой температуре, равна массовой доле данной фазы w при этой температуре, **формула (2.6)** преобразуется в **формулу (2.8)**:

$$\frac{w_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x}}{M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} + x \cdot M_{\text{CO}_2}} = \frac{w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} - \frac{w_{h-\text{Gd}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}} - \frac{w_{c-\text{Gd}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}} \quad (2.8)$$

Массовую долю оксида железа(III) (Fe_2O_3) в выбранных продуктах термообработки можно определить из рассчитанной массовой доли рентгеноаморфных фаз $w_{\text{аморф}}$ (см. п. 2.4.2.1) путём вычитания массовой доли другой рентгеноаморфной фазы, $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$, как показано в **формуле (2.9)**:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = w_{\text{аморф}} - w_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x} \quad (2.9)$$

Подставив **формулу (2.9)** в **формулу (2.8)** и переставив слагаемые, массовую долю $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ в данных продуктах можно определить как функцию от x по **формуле (2.10)**:

$$w_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x} = \frac{[w_{\text{аморф}} \cdot M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} - (w_{h-\text{Gd}_2\text{O}_3} + w_{c-\text{Gd}_2\text{O}_3}) \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}] \cdot (M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} + x \cdot M_{\text{CO}_2})}{M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} \cdot (M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} + x \cdot M_{\text{CO}_2})} \quad (2.10)$$

В соответствии с химическим уравнением разложения производных оксикарбоната гадолиния один моль $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ разлагается с выделением x моль CO_2 ; следовательно, используя химическую арифметику, масса $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$, равная $m_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x}$, разлагается с выделением массы CO_2 , равной m_{CO_2} и связанной с $m_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x}$ по **формуле (2.11)**:

$$m_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x} \cdot x \cdot M_{\text{CO}_2} = m_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x} \quad (2.11)$$

Поскольку масса $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ при определённой температуре, как упоминалось ранее, равна его массовой доле, умноженной на массу образца при этой температуре, **формулу (2.11)** можно записать так, как показано в **формуле (2.12)**:

$$w_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x} \cdot m_t \cdot x \cdot M_{\text{CO}_2} = m_{\text{CO}_2} \cdot (M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} + x \cdot M_{\text{CO}_2}) \quad (2.12)$$

Подставив **формулу (2.10)** в **формулу (2.12)**, переставив слагаемые и решая относительно x , получается искомая формула, которую можно использовать для расчёта содержания карбонатов в продуктах термообработки соосаждённых гидроксидов (**формула (2.13)**):

$$x = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} \cdot (M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + M_{\text{Gd}_2\text{O}_3})}{M_{\text{CO}_2} \cdot [M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} \cdot (m_t \cdot w_{\text{аморф}} - m_{\text{CO}_2}) - m_t \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot (w_{h\text{-Gd}_2\text{O}_3} + w_{c\text{-Gd}_2\text{O}_3})]} \quad (2.13)$$

Массу образца при температуре t (m_t), где $t = 700, 725$ и 750 °C, при различных скоростях нагрева ($10\text{--}30$ °C мин⁻¹) определяли по кривым ТГА (см. п. 3.3.2). Массу CO₂, включённого в образец при температуре t (m_{CO_2}), т. е. его массу, которая выделится при полном разложении производных оксикарбоната гадолиния в этом образце, также определяли по данным ТГА как разницу между массой образца при каждой температуре m_t и его массой при завершении потери массы на кривой ТГА m_{end} , как показано в **формуле (2.14)**:

$$m_{\text{CO}_2} = m_t - m_{\text{end}} \quad (2.14)$$

Массовые доли рентгеноаморфных фаз $w_{\text{аморф}}$, гексагонального оксида гадолиния $w_{h\text{-Gd}_2\text{O}_3}$ и кубического оксида гадолиния $w_{c\text{-Gd}_2\text{O}_3}$ при каждой температуре были предварительно определены по данным ПРД (см. п. 3.3.3).

2.5.3 Расчёт энтальпии реакции образования нанокристаллов GdFeO₃

Для расчёта энтальпии реакции образования нанокристаллов GdFeO₃ были использованы данные ДСК–ТГА образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 (см. п. 3.3.2) и двух эталонных веществ – хромата калия и карбоната бария. Выбор K₂CrO₄ и BaCO₃ в качестве эталонных веществ обусловлен тем, что они претерпевают определённые фазовые превращения с известными энтальпиями при температурах ниже и выше температуры образования GdFeO₃ соответственно. Согласно данным, использованным для калибровки синхронного термического анализатора, при скорости нагрева 10 °C мин⁻¹ K₂CrO₄ переходит из ромбической формы ($o\text{-K}_2\text{CrO}_4$) в гексагональную ($h\text{-K}_2\text{CrO}_4$) [139] при температуре $668,0$ °C с энтальпией $35,000$ Дж г⁻¹ (эндотермический процесс), а BaCO₃ плавится при температуре $808,0$ °C с энтальпией $94,900$ Дж г⁻¹ (эндотермический процесс).

При каждой скорости нагрева β температуру начала t_{onset} и площадь пика A для каждого из эндотермических эффектов эталонных веществ и для экзотермического эффекта образования GdFeO₃ определяли по кривым ДСК, а массу каждого образца (GdFeO₃, K₂CrO₄ и BaCO₃) при каждой температуре начала соответствующего эффекта m_{onset} определяли по кривым ТГА.

Площади пиков в мкВ °C рассчитывали по их значениям в мкВ с, полученным с помощью программного обеспечения, с использованием скорости нагрева по **формуле (2.15)**:

$$A/(\text{мкВ } ^\circ\text{C}) = A/(\text{мкВ с}) \cdot \frac{\beta/(^{\circ}\text{C мин}^{-1})}{60} \quad (2.15)$$

Затем значения удельной площади пика A^* рассчитывали путём деления полученных значений площади пика A на соответствующие значения массы образца при температуре начала эффекта, как показано в **формуле (2.16)**:

$$A^*/(\text{мкВ } ^\circ\text{C мг}^{-1}) = \frac{A/(\text{мкВ } ^\circ\text{C})}{m_{\text{onset}}/\text{мг}} \quad (2.16)$$

После этого известные значения энтальпии, связанные с эндотермическими эффектами эталонных веществ, делили на соответствующие значения удельной площади пика, как показано в **формуле (2.17)**:

$$\Delta H/A^*/(\text{Дж мкВ}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}) = \frac{\Delta H/(\text{Дж г}^{-1}) \cdot 10^{-3}}{A^*/(\text{мкВ } ^\circ\text{C мг}^{-1})} \quad (2.17)$$

Затем полученные значения $\Delta H/A^*$ строили в зависимости от t_{onset} ($\Delta H/A^* = f(t_{\text{onset}})$) при каждой скорости нагрева, где каждая зависимость представляет собой прямую линию, проведённую между двумя точками: одной для K_2CrO_4 , другой для BaCO_3 . На основании уравнений полученных прямых линий рассчитывали значения $\Delta H/A^*$ для GdFeO_3 при каждой скорости нагрева, используя соответствующие значения температуры начала экзотермического эффекта образования GdFeO_3 . После этого, умножив полученные значения $\Delta H/A^*$ для GdFeO_3 на соответствующие значения удельной площади пика, рассчитанные ранее по **формуле (2.16)**, можно рассчитать энтальпию реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 , как показано в **формуле (2.18)**:

$$\Delta H/(\text{Дж г}^{-1}) = \Delta H/A^*/(\text{Дж мкВ}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}) \cdot A^*/(\text{мкВ } ^\circ\text{C мг}^{-1}) \cdot 10^3 \quad (2.18)$$

2.5.4 Расчёт энергии активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3

Расчёт энергии активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 проводился с использованием данных ДСК образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 при различных скоростях нагрева ($10\text{--}30 ^\circ\text{C мин}^{-1}$) (см. **п. 3.3.2**) и с помощью трёх неизотермических кинетических методов, выражающих связь между скоростью нагрева и абсолютной температурой, при которой реакция достигает своего максимального значения [140]. В расчёте были применены методы Киссинджера (Kissinger) [141], Огиса–Беннета/Босуэлла (Augis–Bennett/Boswell) [142,143] и Флинна–Уолла–Одзавы (Flynn–Wall–Ozawa) [144,145], математические формулы которых можно записать так, как показано в **формулах (2.19), (2.20) и (2.21)** соответственно:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\text{макс}}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{\text{макс}}} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right), \quad (2.19)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\text{макс}}}\right) = -\frac{E_a}{RT_{\text{макс}}} + \text{const.}, \quad (2.20)$$

$$\ln \beta = -1,052 \frac{E_a}{RT_{\text{макс}}} + \text{const.}^4 \quad (2.21)$$

где β – скорость нагрева;

$T_{\text{макс}}$ – абсолютная температура, при которой реакция достигает своего максимального значения (максимума теплового эффекта) (здесь – абсолютная температура максимума экзотермического эффекта образования GdFeO_3 на кривой ДСК);

E_a – энергия активации (здесь – реакции образования нанокристаллов GdFeO_3);

R – универсальная газовая постоянная;

A – предэкспоненциальный множитель.

В методе Киссинджера (см. **формулу (2.19)**) построение графика зависимости $\ln(\beta/T_{\text{макс}}^2)$ от $1/T_{\text{макс}}$ приводит к прямой линии с наклоном $a = -E_a/R$ и точкой пересечения с осью ординат $b = \ln(AR/E_a)$. Так же в методе Огиса–Беннета/Босуэлла (см. **формулу (2.20)**) построение графика зависимости $\ln(\beta/T_{\text{макс}})$ от $1/T_{\text{макс}}$ приводит к прямой линии с наклоном $a = -E_a/R$. Однако в методе Флинна–Уолла–Одзавы (см. **формулу (2.21)**) построение графика зависимости $\ln \beta$ от $1/T_{\text{макс}}$ приводит к прямой линии с наклоном $a = -1,052 E_a/R$. Следовательно, энергию активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 рассчитывали путём умножения полученных наклонов на $-R$ в первых двух методах, как показано в **формуле (2.22)**, и на $-R/1,052$ в последнем методе, как показано в **формуле (2.23)**:

$$E_a = a \cdot (-R) = -\frac{E_a}{R} \cdot (-R), \quad (2.22)$$

$$E_a = a \cdot \left(-\frac{R}{1,052}\right) = -1,052 \frac{E_a}{R} \cdot \left(-\frac{R}{1,052}\right), \quad (2.23)$$

Кроме того, в методе Киссинджера, используя точку пересечения полученной прямой с осью ординат, предэкспоненциальный множитель рассчитывали по **формуле (2.24)**:

$$A = \exp(b) \cdot \frac{E_a}{R} = \exp\left[\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)\right] \cdot \frac{E_a}{R} \quad (2.24)$$

⁴в предположении, что при различных скоростях нагрева степень превращения при температуре максимума теплового эффекта одинакова

ГЛАВА 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

Физико-химические основы формирования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения, которым посвящена данная глава, включают определение pH соосаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) теоретически с использованием расчёта ионных равновесий в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ » и экспериментально с помощью потенциометрических титрований в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ », определение механизма образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения с выявлением роли карбонатных примесей, а также расчёт энтальпии и энергии активации реакции образования этих нанокристаллов. Большинство результатов, представленных в этой главе, является результатами наших с соавторами опубликованных статей [146,147].

3.1 Ионные равновесия в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ »

Результаты расчёта ионных равновесий в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ » в зависимости от pH (см. п. 2.5.1) представлены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Значения pH и ΔpH полного осаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) при различных концентрациях катионов каждого металла при температуре 25 °С

$[\text{M}^{3+}]$, М	pH полного осаждения		ΔpH полного осаждения
	$\text{Fe}(\text{OH})_3^*$	$\text{Gd}(\text{OH})_3$	
0,001	2,096	7,216	5,120
0,005	1,889	6,941	5,052
0,01	1,824	6,862	5,038
0,05	1,548	6,679	5,130
0,1	1,365	6,652	5,288
0,5	1,266	6,653	5,388
1	1,055	6,653	5,599
*Эти значения были получены для продукта дегидратации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – оксида железа(III) (Fe_2O_3).			

По результатам расчёта можно заметить, что pH полного осаждения катионов гадолиния и железа(III) из водного раствора их нитратов в виде гидроксидов снижается с увеличением концентрации катионов каждого металла, так как это позволяет произведению концентраций катионов каждого металла и гидроксид-анионов в растворе превышать произведение (константу)

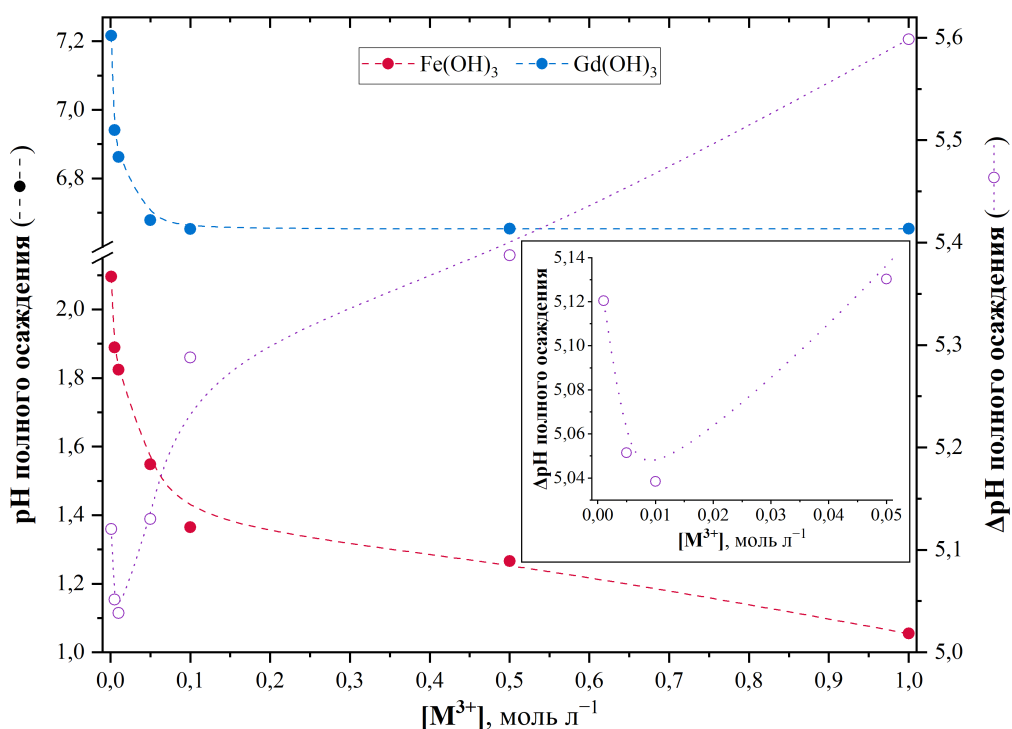


Рисунок 3.1 – Значения pH (слева) и ΔpH (справа) полного осаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) в зависимости от концентрации катионов каждого металла при температуре 25 °С

растворимости соответствующего гидроксида при меньшей концентрации гидроксид-анионов или, другими словами, позволяет гидроксидам осаждаться при меньшем значении pH.

Кроме того, обнаружено, что разница в pH полного осаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) при температуре 25 °С минимальна (~5,038) при концентрации катионов каждого металла, равной ~0,01 моль л⁻¹ (см. вставку на **рисунке 3.1**). И поскольку меньшая разница в pH полного осаждения обоих гидроксидов обеспечивает большую однородность синтезируемого образца по фазовому составу, что приводит к получению после термообработки чистого продукта, т. е. чистофазного GdFeO₃, то данная концентрация была использована в дальнейшем при синтезе образцов соосаждённых гидроксидов.

Долевая диаграмма распределения различных форм компонентов исследуемой системы в зависимости от pH при концентрации катионов каждого металла 0,01 моль л⁻¹ и температуре 25 °С представлена на **рисунке 3.2**. Из этого рисунка видно, что до значения pH ~0,55 практически все катионы железа(III) находятся в свободном состоянии, однако при этом значении доля катионов Fe³⁺ начинает резко уменьшаться за счёт образования гидроксида железа(III), доля которого резко возрастает и достигает максимума при pH ~1,82. С другой стороны, до значения pH ~5,88 большая часть (~86 %) катионов гадолиния находится в свободном состоянии, а оставшая часть (~14 %) – в виде катионов Gd(NO₃)²⁺; однако при этом значении pH доли катионов Gd³⁺ и Gd(NO₃)²⁺ начинают резко уменьшаться за счёт образования гидроксида гадолиния, доля которого

резко возрастает и достигает максимума при pH ~6,86.

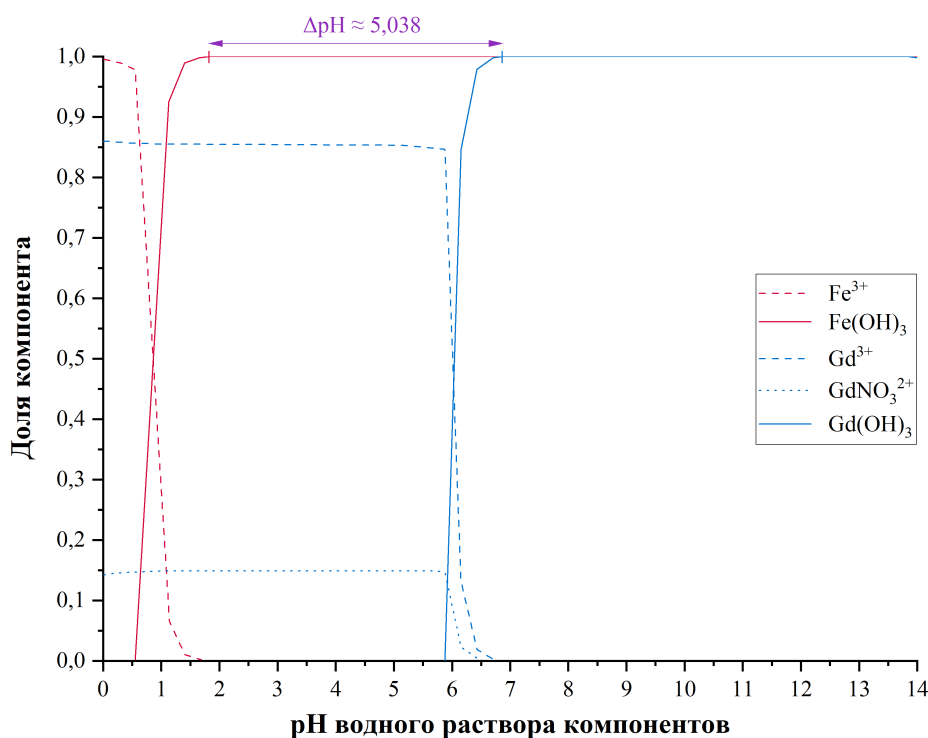


Рисунок 3.2 – Долевая диаграмма распределения различных форм компонентов исследуемой системы в зависимости от pH при концентрации каждой соли 0,01 М и температуре 25 °С [137]

3.2 Потенциометрические титрования в системе «Gd(NO₃)₃–Fe(NO₃)₃–NH₃–H₂O»

3.2.1 Прямой подход к потенциометрическому титрованию

Кривая потенциометрического титрования раствора нитратов гадолиния и железа(III) раствором гидроксида аммония (см. п. 2.2.1) и её первая производная представлены на **рисунке 3.3**. Согласно **рисунку 3.3** (слева), при добавлении раствора гидроксида аммония к раствору нитратов гадолиния и железа(III) pH полученного раствора постепенно увеличивается до тех пор, пока не будет достигнут pH осаждения катионов железа(III). На этой стадии pH титруемого раствора существенно не изменяется и катионы Fe³⁺ осаждаются в виде гидроксида железа(III). При дальнейшем добавлении раствора гидроксида аммония pH полученного раствора резко возрастает до тех пор, пока не будет достигнут pH осаждения катионов гадолиния. На этой стадии pH титруемого раствора также существенно не изменяется и катионы Gd³⁺ осаждаются в виде гидроксида гадолиния. Значение pH осаждения катионов Fe³⁺ варьируется в диапазоне 2,81–2,93, а pH осаждения катионов Gd³⁺ – в диапазоне 7,33–7,64, поэтому при pH около 8 уже образуются оба гидроксида. Полученные значения незначительно (на ~0,5–1) отличаются от результатов расчёта ионных равновесий (см. п. 3.1).

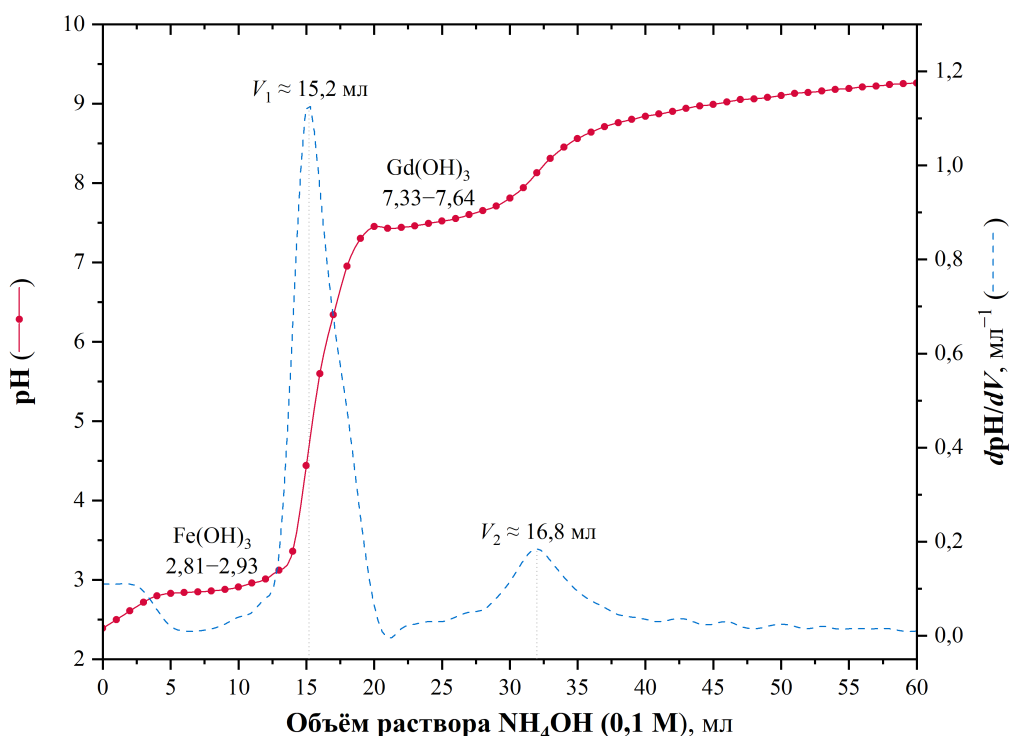


Рисунок 3.3 – Кривая потенциометрического титрования 50 мл раствора нитратов гадолиния и железа(III) (0,01 М каждой соли) раствором гидроксида аммония (0,1 М) (слева) и её первая производная (справа)

Эквивалентные объёмы титранта (раствора гидроксида аммония), необходимые для осаждения катионов Fe^{3+} и Gd^{3+} и определённые по первой производной кривой титрования (**рисунок 3.3**, справа), составили $V_1 \approx 15,2$ мл и $V_2 \approx 16,8$ мл соответственно. Отличие экспериментальных эквивалентных объёмов от расчётных ($V_1 = V_2 = 15$ мл) можно объяснить тем, что гидроксид аммония – летучее вещество, поэтому при титровании, особенно на магнитной мешалке, его концентрация снижается; следовательно, его объём, необходимый для достижения точки эквивалентности, увеличивается.

3.2.2 Обратный подход к потенциометрическому титрованию

Кривая потенциометрического титрования раствора гидроксида аммония раствором нитратов гадолиния и железа(III) (см. п. 2.2.2) и её первая производная представлены на **рисунке 3.4**. Согласно **рисунку 3.4**, при добавлении раствора нитратов гадолиния и железа(III) к раствору гидроксида аммония катионы железа(III) и гадолиния осаждаются одновременно, поскольку рН раствора гидроксида аммония достаточен для осаждения как гидроксида железа(III), так и гидроксида гадолиния. На этой стадии рН титруемого раствора постепенно снижается до достижения рН осаждения гидроксида гадолиния (см. п. 3.2.1), ниже которого катионы Gd^{3+} больше не могут

осаждаться и уже образовавшийся гидроксид гадолиния начинает растворяться, но катионы Fe^{3+} при этом продолжают осаждаться. При дальнейшем добавлении раствора нитратов pH полученного раствора постепенно снижается до тех пор, пока катионы Fe^{3+} не перестанут осаждаться и уже образовавшийся гидроксид железа(III) не начнёт растворяться.

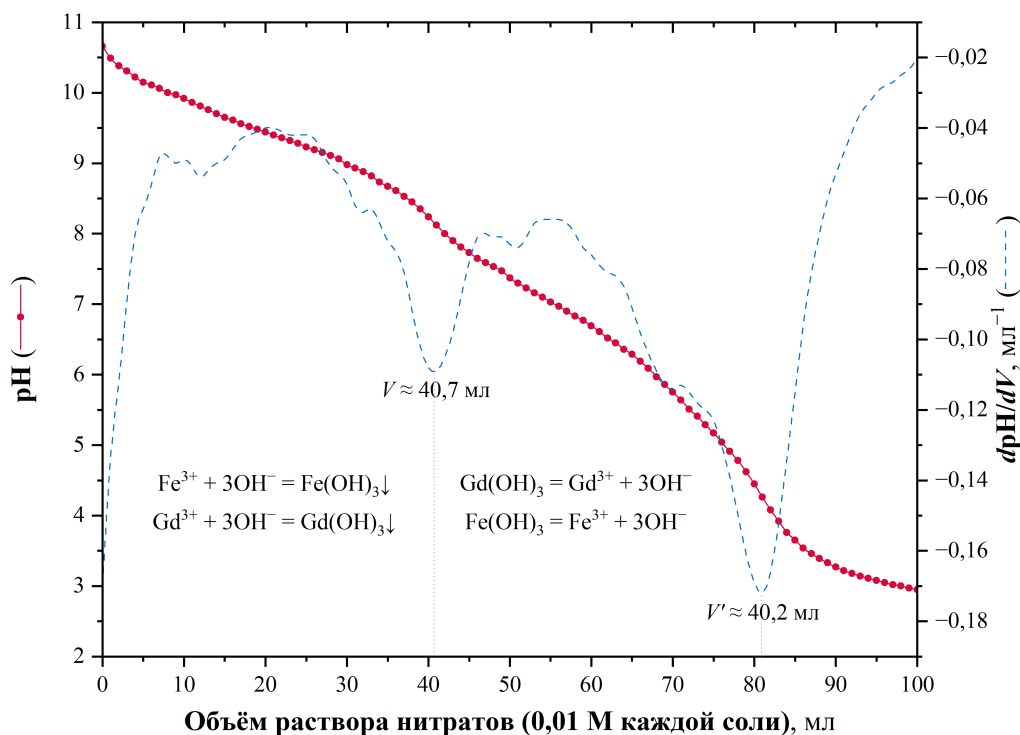


Рисунок 3.4 – Кривая потенциметрического титрования 30 мл раствора гидроксида аммония (0,1 М) раствором нитратов гадолиния и железа(III) (0,01 М каждой соли) (слева) и её первая производная (справа)

Эквивалентные объёмы титранта (раствора нитратов гадолиния и железа(III)), необходимые для осаждения катионов Fe^{3+} и Gd^{3+} и для растворения уже образовавшихся гидроксидов гадолиния и железа(III) и определённые по первой производной кривой титрования (рисунки 3.4, справа), составили $V \approx 40,7$ мл и $V' \approx 40,2$ мл соответственно. Отличие экспериментальных эквивалентных объёмов от расчётных ($V = V' = 50$ мл) можно объяснить летучестью гидроксида аммония – объём титранта, необходимый для достижения точки эквивалентности, уменьшается.

Согласно результатам обоих подходов к потенциметрическому титрованию, значение pH выше 8 можно считать пригодным для соосаждения гидроксидов гадолиния и железа(III).

3.3 Механизм образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения

В продолжение предыдущих работ, изучавших механизм образования нанокристаллов

GdFeO₃ методом классического соосаждения [97–99] (см. п. 1.5.8), был подробно исследован механизм образования этих нанокристаллов при термической обработке гидроксидов гадолиния и железа(III), синтезированных методом ультразвукового соосаждения. Для этой цели был выбран образец соосаждённых гидроксидов СГ-0 (см. п. 2.3.1.1.3) и продукты его термообработки (см. п. 2.3.1.2). На данном этапе образцы исследовали методами РСМА, ДСК–ТГА, ПРД и ИКФС.

3.3.1 Рентгеноспектральный микроанализ

Методом РСМА был исследован элементный состав образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 (см. п. 2.4.1.1); результаты представлены на **рисунке 3.5**. Судя по полученному спектру РСМА, исследуемый образец практически химически чист, а обнаруженный в нём углерод связан с наличием карбонат-анионов (CO₃²⁻). Появление этих карбонатных примесей, как отмечалось ранее, является следствием активной сорбции CO₂ из окружающего воздуха в растворы реагентов при их приготовлении или на поверхность соосаждённых гидроксидов при их промывке и сушке (см. п. 1.5.8).

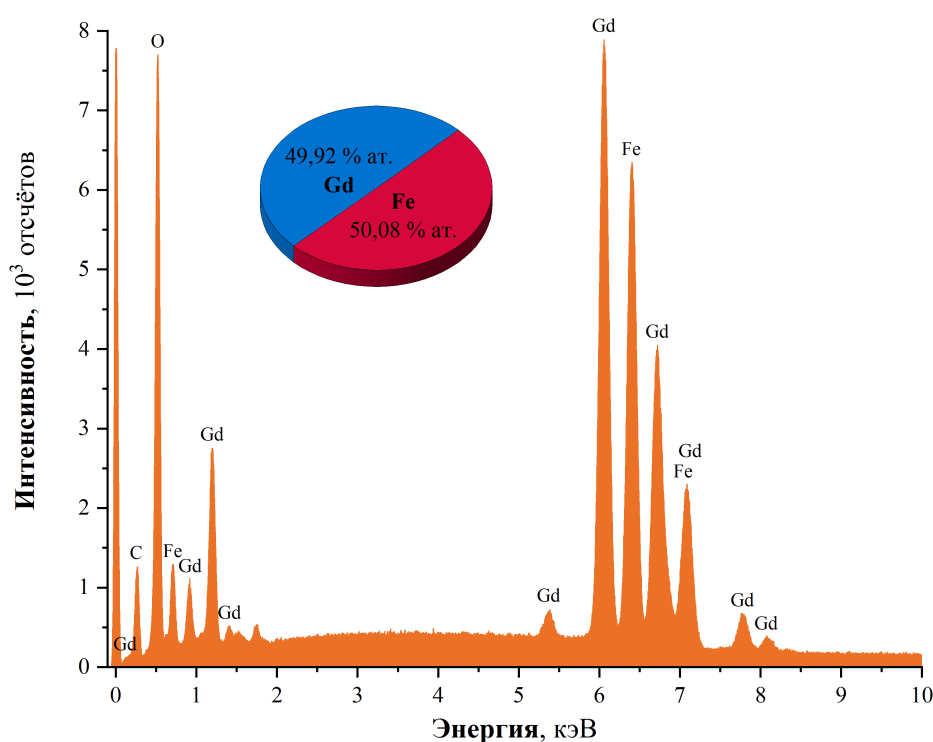


Рисунок 3.5 – Спектр РСМА образца соосаждённых гидроксидов СГ-0. На вставке (круговой диаграмме) показано среднее атомное соотношение Gd:Fe в этом образце

Согласно результатам элементного анализа, атомное соотношение гадолиния к железу (Gd:Fe) в исследованном образце составляет $(49,92 \pm 0,03) \% : (50,08 \pm 0,03) \%$; следовательно, среднее атомное соотношение Gd:Fe составляет около 1,000:1,003, что очень близко к атомному

соотношению 1:1 в GdFeO_3 , т. е. содержание гадолиния и железа в образце соответствует стехиометрии интересующего вещества. Стоит отметить, что атомное соотношение Gd:Fe сохраняется при термообработке соосаждённых гидроксидов, поскольку ни гадолиний, ни железо не входят в состав летучих в этом процессе веществ (H_2O и CO_2).

3.3.2 Синхронный термический анализ

Методом ДСК–ТГА были изучены физико-химические процессы, которые претерпевают гидроксиды гадолиния и железа(III) при термообработке до образования GdFeO_3 (см. п. 2.4.1.2). Кривые ДСК и ТГА образца соосаждённых гидроксидов СГ-0, полученные при различных скоростях нагрева ($10\text{--}30\text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$), представлены на **рисунках 3.6(а) и (б)** соответственно. Кривые дифференциальной термогравиметрии (кривые ДТГ) представлены на вставке к **рисунку 3.6(б)**.

На полученных кривых ДСК (**рисунок 3.6(а)**) можно обнаружить 7 тепловых эффектов: 6 эндотермических (эффекты 1–6) и один экзотермический (эффект 8), тогда как на полученных кривых ДТГ (вставка к **рисунку 3.6(б)**) наблюдается 7 эндотермических эффектов (эффекты 1–7). Эти эффекты связаны с (i) испарением физически адсорбированной воды на поверхности образца (эндотермический эффект 1: $\sim 53\text{--}63\text{ }^\circ\text{C}$ по ДСК, $\sim 51\text{--}58\text{ }^\circ\text{C}$ по ДТГ); (ii) дегидратацией гидроксида железа(III) с образованием оксида железа(III) (эндотермический эффект 2: $\sim 126\text{--}163\text{ }^\circ\text{C}$ по ДСК, $\sim 132\text{--}156\text{ }^\circ\text{C}$ по ДТГ); (iii) дегидратацией гидроксида гадолиния в три стадии: во-первых, с образованием сесквигидрата оксида гадолиния ($\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) (эндотермический эффект 3: $\sim 226\text{--}247\text{ }^\circ\text{C}$ по ДСК, $\sim 223\text{--}246\text{ }^\circ\text{C}$ по ДТГ), во-вторых, с образованием оксигидроксида гадолиния (GdOOH) (эндотермический эффект 4: $\sim 294\text{--}319\text{ }^\circ\text{C}$ по ДСК, $\sim 299\text{--}322\text{ }^\circ\text{C}$ по ДТГ) и, в-третьих, с образованием оксида гадолиния (эндотермический эффект 6: $\sim 414\text{--}452\text{ }^\circ\text{C}$ по ДСК, $\sim 420\text{--}442\text{ }^\circ\text{C}$ по ДТГ); (iv) первой стадией разложения карбоната гадолиния ($\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$) с образованием оксикарбонатного производного ($\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$) (эндотермический эффект 5: $\sim 371\text{--}384\text{ }^\circ\text{C}$ по ДСК, $\sim 369\text{--}392\text{ }^\circ\text{C}$ по ДТГ); (v) последней стадией разложения производных оксикарбоната гадолиния с образованием оксида гадолиния (эндотермический эффект 7: $\sim 756\text{--}758\text{ }^\circ\text{C}$ по ДТГ) и (vi) образованием ортоферрита гадолиния из оксидов гадолиния и железа(III) (экзотермический эффект 8: $\sim 764\text{--}772\text{ }^\circ\text{C}$ по ДСК) [99]. Все эти результаты сведены в **таблице 3.2**. Как видно из **рисунка 3.6** и **таблицы 3.2**, значения температуры максимума $t_{\text{макс}}$ тепловых эффектов и эффектов потери массы имеют тенденцию к увеличению с увеличением скорости нагрева β .

Согласно полученным кривым ТГА (**рисунок 3.6(б)**), общая потеря массы составляет около 21,69 %, 21,75 % и 20,58 % при скоростях нагрева 10, 20 и $30\text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$ соответственно. Потеря массы связана с выделением H_2O (в виде пара) (эффекты 1–4 и 6) и CO_2 (эффекты 5 и 7).

Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими [98,99], которые подтверждают, что образование GdFeO_3 происходит после завершения потери массы, т. е. после полного разложения производных оксикарбоната гадолиния.

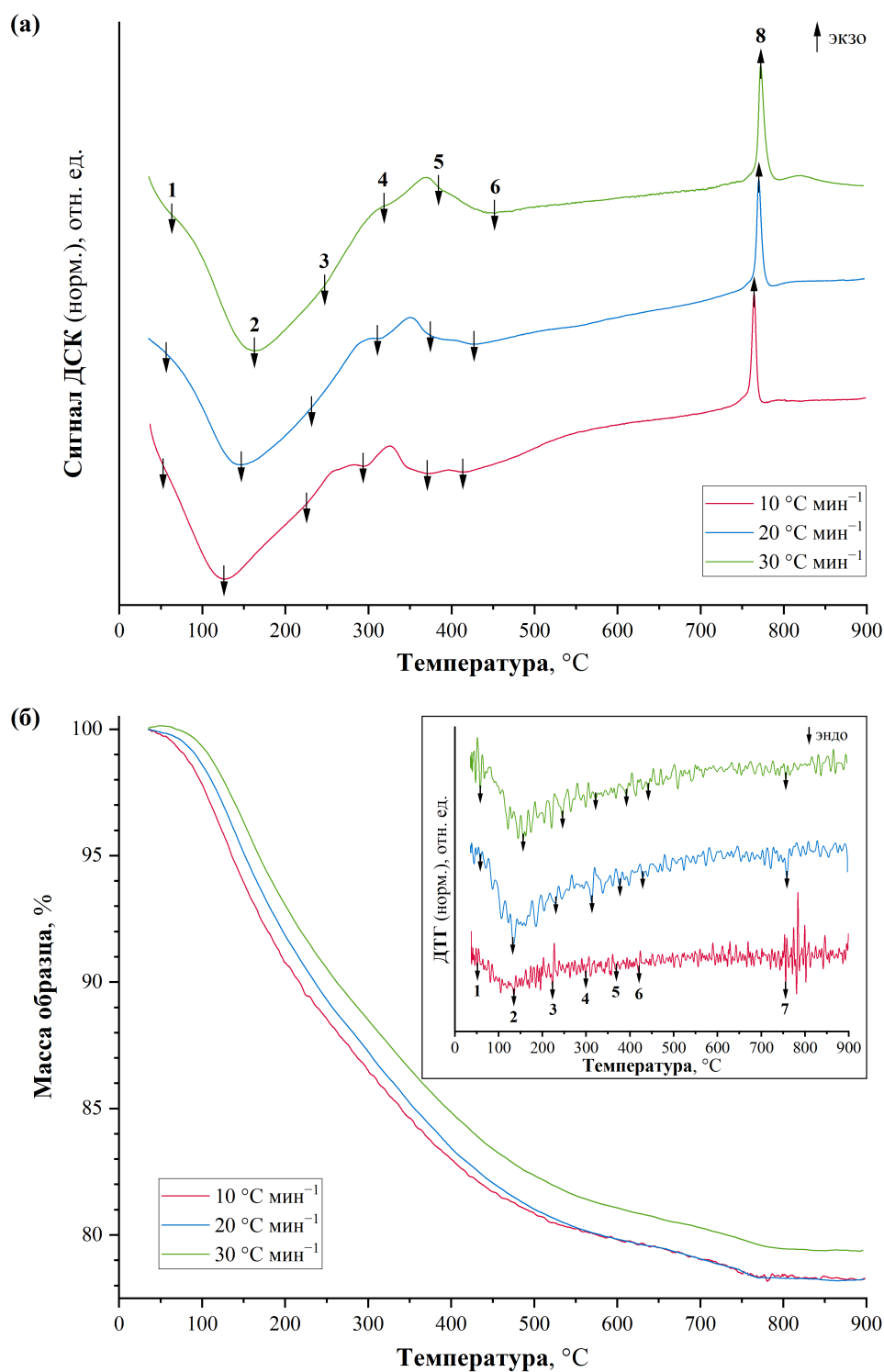


Рисунок 3.6 – Кривые ДСК (а), ТГА (б) и ДТГ (вставка в (б)) образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 при различных скоростях нагрева: стрелки, направленные вверх и вниз, указывают на экзо- и эндотермические эффекты соответственно; кривые ДТА и ДТГ нормализованы

Таблица 3.2 – Тепловые эффекты (ДСК) и эффекты потери массы (ДТГ) образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 при различных скоростях нагрева

Эффект (эндо/экзо)		$t_{\text{макс}}$, °C, при β , равной						Процесс [99]
		10 °C мин ⁻¹		20 °C мин ⁻¹		30 °C мин ⁻¹		
		ДСК	ДТГ	ДСК	ДТГ	ДСК	ДТГ	
1	эндо	53	51	57	58	63	58	– H ₂ O (адсорбированная)
2	эндо	126	135	147	132	163	156	2Fe(OH) ₃ = Fe ₂ O ₃ + 3H ₂ O
3	эндо	226	223	232	231	247	246	2Gd(OH) ₃ = Gd ₂ O ₃ ·1.5H ₂ O + 1.5H ₂ O
4	эндо	294	299	311	313	319	322	Gd ₂ O ₃ ·1.5H ₂ O = 2GdOOH + 0.5H ₂ O
5	эндо	371	369	374	377	384	392	Gd ₂ (CO ₃) ₃ = Gd ₂ O _{3-x} (CO ₃) _x + (3-x)CO ₂ *
6	эндо	414	420	427	429	452	442	2GdOOH = Gd ₂ O ₃ + H ₂ O
7	эндо	**	756	**	758	**	756	Gd ₂ O _{3-x} (CO ₃) _x = Gd ₂ O ₃ + xCO ₂ *
8	экзо	764	–	770	–	772	–	Fe ₂ O ₃ + Gd ₂ O ₃ = 2GdFeO ₃
* Содержание карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния определено позже (см. п. 3.3.5).								
** Эти температуры невозможно было точно определить из-за перекрытия стадий и низкой интенсивности.								

Значения температуры начала экзотермического эффекта образования GdFeO₃ (t_{onset}), определённые по кривым ДСК (см. п. 2.5.3), составляют около 759, 765 и 768 °C при скоростях нагрева 10, 20 и 30 °C мин⁻¹ соответственно. Следовательно, температура, при которой начинают образовываться нанокристаллы GdFeO₃, увеличивается с увеличением скорости нагрева. А для нахождения истинной температуры начала образования нанокристаллов GdFeO₃ (при нулевой скорости нагрева) была построена зависимость t_{onset} от скорости нагрева β и в результате была получена прямая линия, представленная на **рисунке 3.7**. Путём экстраполяции полученной прямой линии на ось ординат ($\beta = 0$) было установлено, что истинная температура начала образования нанокристаллов GdFeO₃ составляет ~756 °C, что достаточно близко к температуре 750 °C, использованной в наших с соавторами работах [129–131, 146, 148–150].

3.3.3 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Методом ПРД был исследован фазовый состав продуктов термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 в диапазоне температур 650–850 °C на воздухе в течение 4 часов (см. п. 2.4.2.1); дифрактограммы представлены на **рисунке 3.8**. Судя по представленным дифрактограммам, продукт, термообработанный при температуре 650 °C, является рентгеноаморфным, а продукты, термообработанные при температуре 800 °C и выше, полностью состоят из ромбического ортоферрита гадолиния (*o*-GdFeO₃) (ICSD 27278, пространственная группа № 62 – *Pbnm*).

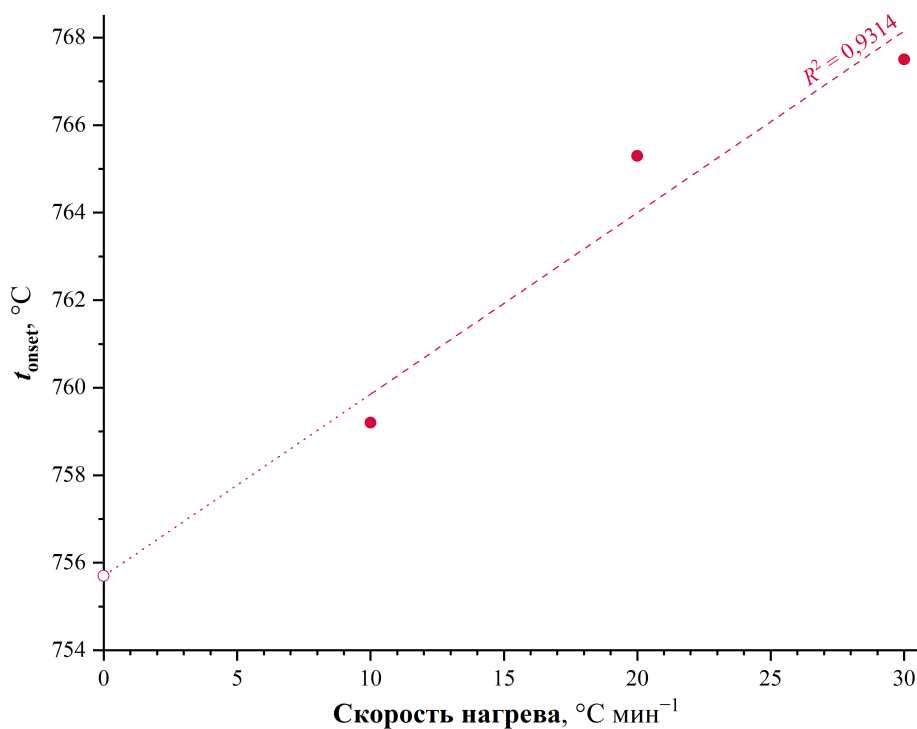


Рисунок 3.7 – Зависимость температуры начала образования нанокристаллов GdFeO_3 t_{onset} от скорости нагрева: R^2 – коэффициент детерминации

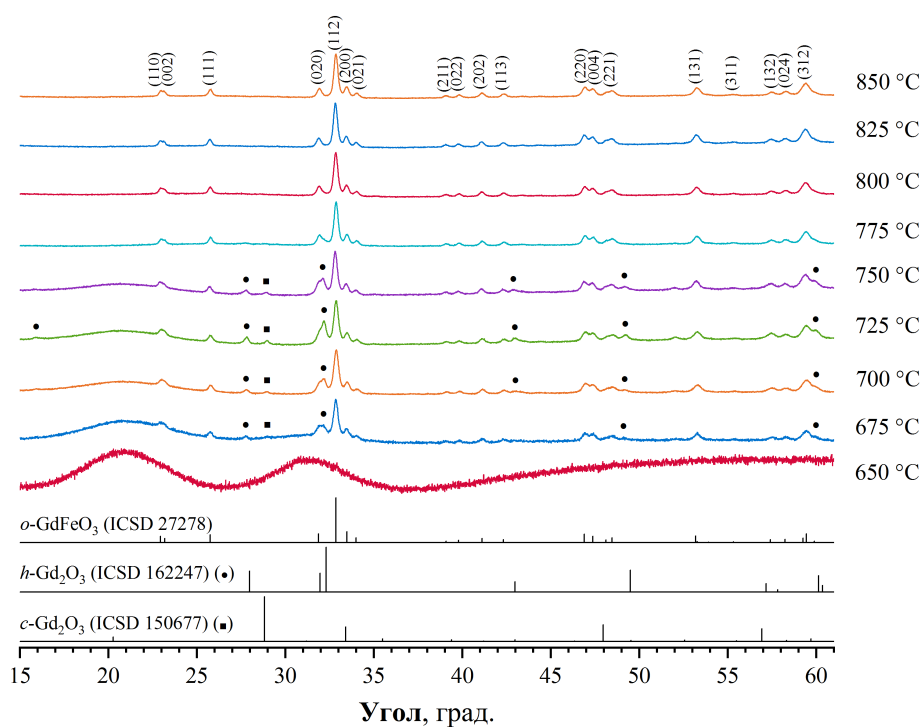


Рисунок 3.8 – Нормализованные дифрактограммы продуктов термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0: штрих-диаграммы относятся к карточкам ICSD, использованным при уточнении структур присутствующих кристаллических фаз методом Ритвельда; представленные индексы Миллера принадлежат $o\text{-GdFeO}_3$

Рентгенофазовый анализ продуктов, термообработанных в диапазоне температур 675–775 °С, показал, что помимо o -GdFeO₃ в них присутствуют и другие кристаллические фазы, которыми, по всей видимости, могут быть гексагональный оксид гадолиния (h -Gd₂O₃) (ICSD 162247, пространственная группа № 164 – $P-3m1$) и кубический оксид гадолиния (c -Gd₂O₃) (ICSD 150677, пространственная группа № 206 – $Ia-3$). Помимо этих трёх кристаллических фаз, в данных продуктах присутствуют также рентгеноаморфные фазы, о чём свидетельствует аморфное гало в диапазоне углов $\sim 15,2$ – $27,2^\circ$ на дифрактограммах этих продуктов. Эти фазы включают аморфный оксид железа(III) (am -Fe₂O₃), аморфный оксид гадолиния (am -Gd₂O₃) и/или аморфные производные оксикарбоната гадолиния (am -Gd₂O_{3-x}(CO₃)_x). Результаты расчётов массовых долей рентгеноаморфных и кристаллических фаз в продуктах термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 (см. п. 2.4.2.1) представлены на **рисунке 3.9**.

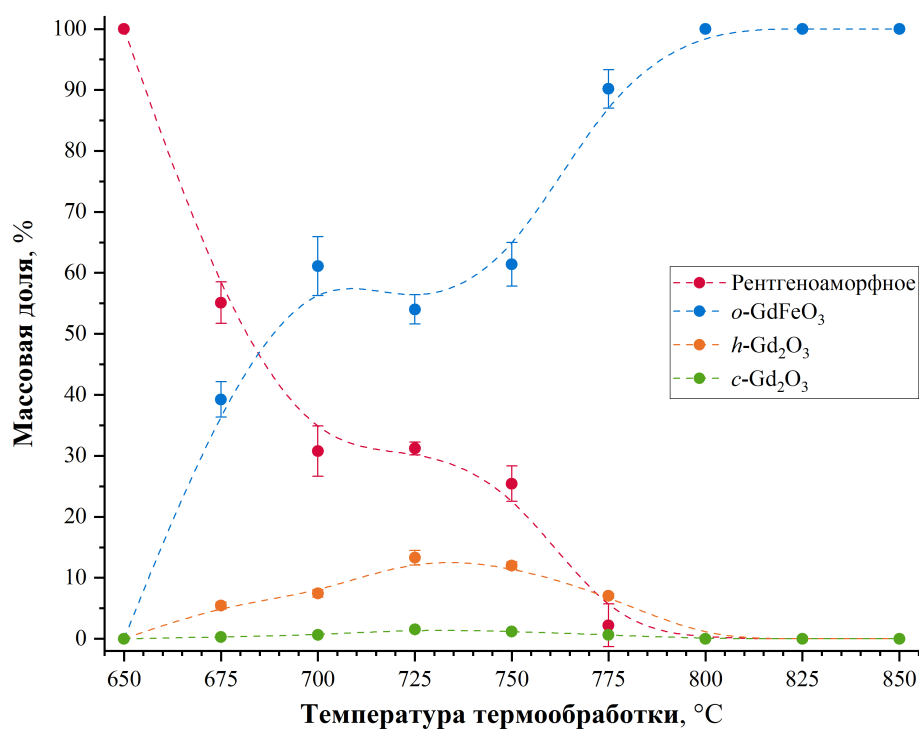


Рисунок 3.9 – Массовые доли рентгеноаморфных и кристаллических фаз в продуктах термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0

Из **рисунка 3.9** видно, что при повышении температуры термообработки от 650 до 700 °С массовая доля рентгеноаморфных фаз резко снижается (от 100 % при температуре 650 °С до ~ 31 % при температуре 700 °С), при этом массовая доля o -GdFeO₃ резко возрастает (от 0 при температуре 650 °С до ~ 61 % при температуре 700 °С). Это можно объяснить образованием o -GdFeO₃ в результате реакции am -Fe₂O₃ и am -Gd₂O₃ при температурах 675–700 °С. Это основной (первичный) путь образования GdFeO₃, который не зависит от разложения производных оксикарбоната гадолиния.

С другой стороны, массовые доли $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$ прогрессивно возрастают с повышением температуры термообработки до $725\text{ }^\circ\text{C}$ – достигая максимума $\sim 13\%$ для $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\sim 1,5\%$ для $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$, – выше которой они начинают постепенно уменьшаться и полностью исчезают при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$. Хорошо известно, что в нормальных условиях оксид гадолиния может существовать в кубической форме (тип С, пространственная группа № 206 – $Ia-3$) или моноклинной форме (тип В, пространственная группа № 12 – $C2/m$), тогда как гексагональная форма (тип А, пространственная группа № 164 – $P-3m1$) при атмосферном давлении стабильна только при очень высоких температурах (более 2443 K / $\sim 2170\text{ }^\circ\text{C}$) [151,152]. Однако образование $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ в продуктах, термообработанных в диапазоне температур $675\text{--}775\text{ }^\circ\text{C}$, скорее всего, связано с наличием производных оксикарбоната гадолиния, которые, если бы они были кристаллическими, могли бы иметь гексагональную форму, более стабильную, чем другие кристаллические формы, например, гексагональная форма диоксимонокарбоната гадолиния ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) более стабильна, чем его тетрагональная и моноклинная формы [153]. Исходя из этого предположения и полученных результатов, в диапазоне температур $675\text{--}725\text{ }^\circ\text{C}$ производные оксикарбоната гадолиния постепенно разлагаются с образованием CO_2 и $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$, который переходит в стабильный в условиях синтеза $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$, который затем в диапазоне температур $725\text{--}775\text{ }^\circ\text{C}$ реагирует с $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с образованием $o\text{-GdFeO}_3$. Это вторичный путь образования GdFeO_3 , который зависит от разложения производных оксикарбоната гадолиния. Следует отметить, что образование $o\text{-GdFeO}_3$ в результате реакции $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$, т. е. без превращения $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ в $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$, может быть возможным, но чётких доказательств этому нет, тем более что массовая доля $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$ меньше массовой доли $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ во всех продуктах термообработки, содержащих обе эти фазы, что свидетельствует о том, что образование $o\text{-GdFeO}_3$ по этому пути происходило с участием израсходованного $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

Кроме того, поскольку последняя стадия разложения производных оксикарбоната гадолиния протекает при температуре $\sim 756\text{--}758\text{ }^\circ\text{C}$, как следует из кривых ДТГ (см. **таблицу 3.2**, эффект 7), $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ может образовываться даже при температуре выше $725\text{ }^\circ\text{C}$; однако на дифрактограммах продуктов, термообработанных при температурах $750\text{--}775\text{ }^\circ\text{C}$, этого наблюдать не удалось, скорее всего, потому, что выше температуры $725\text{ }^\circ\text{C}$ $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ превращается в $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$, который затем реагирует с $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$ быстрее, чем $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ образуется при разложении производных оксикарбоната гадолиния. Аналогично, образование $o\text{-GdFeO}_3$ по этому пути может начаться при температуре ниже $725\text{ }^\circ\text{C}$, но в этом случае реакция $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (и, возможно, $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$) с $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит медленнее, чем образование $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ при разложении производных оксикарбоната гадолиния. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ДСК, согласно которым экзотермический эффект образования GdFeO_3 наблюдается при температуре $\sim 764\text{--}772\text{ }^\circ\text{C}$ (см. **таблицу 3.2**, эффект 8).

На **рисунке 3.10** представлен механизм образования нанокристаллов GdFeO_3 при термообработке гидроксидов гадолиния и железа(III), синтезированных с использованием ультразвукового соосаждения, как следует из данных ДСК–ТГА и ПРД.

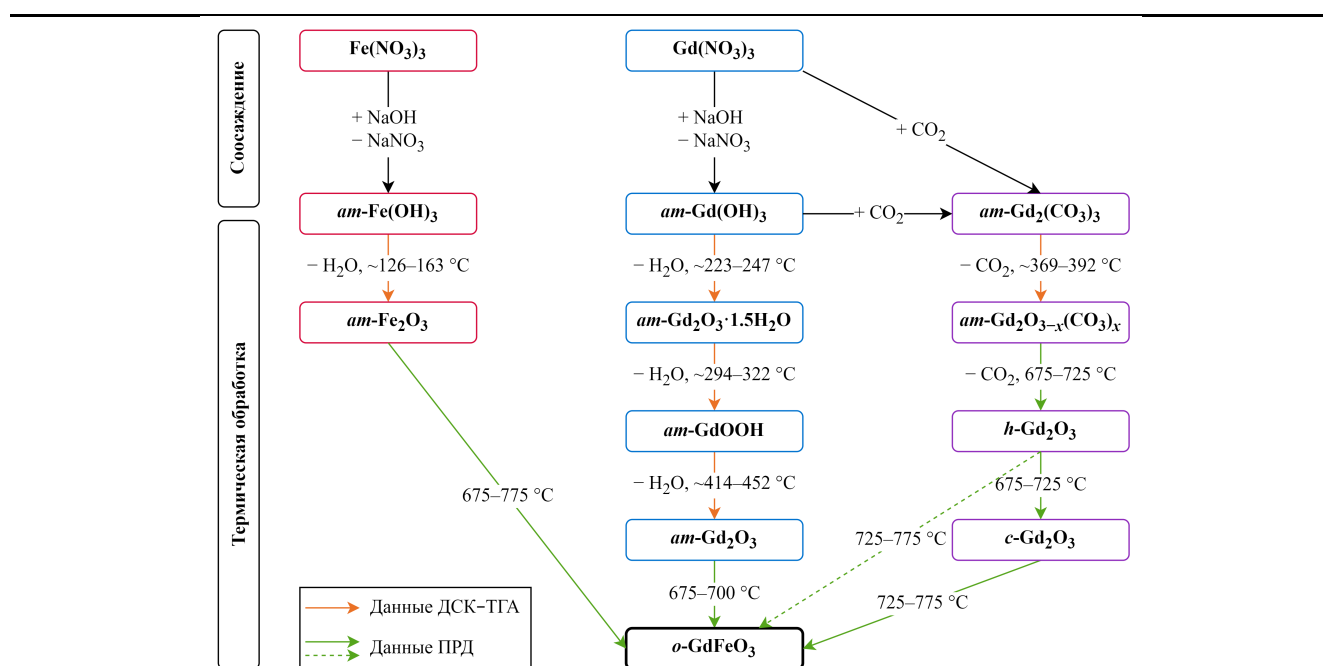


Рисунок 3.10 – Механизм образования нанокристаллов GdFeO_3 при термообработке гидроксидов гадолиния и железа(III), синтезированных с использованием ультразвукового соосаждения

3.3.4 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

Методом ИКФС было оценено содержание карбонатных примесей в продуктах термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 (см. п. 2.4.2.2); ИК-Фурье-спектры представлены на **рисунке 3.11**. Волновые числа полос поглощения, соответствующие основным колебаниям в полученных ИК-Фурье-спектрах продуктов, термообработанных в диапазоне температур 650–775 °С, и их отнесение сведены в **таблице 3.3**.

Широкая полоса в области высоких волновых чисел с центром около 3256–3385 см^{-1} (полоса 1) является следствием перекрытия асимметричных и симметричных валентных колебаний воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$, физически адсорбированной на поверхности исследованных образцов при их хранении и/или подготовке к исследованию [146]. Полоса деформационных колебаний адсорбированной воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ наблюдается при ~1636–1637 см^{-1} (полоса 2). Полосы, наблюдаемые при ~1507–1508 см^{-1} (полоса 3) и при ~1391–1398 см^{-1} (полоса 4), можно отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбонатных групп $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3^{2-})$ соответственно, тогда как полосы, наблюдаемые при ~1045–1088 см^{-1} (полоса 5), при ~849–859 см^{-1} (полоса 6) и при ~664–670 см^{-1} (полоса 7), можно отнести к симметричным валентным колебаниям

связей C–O ($\nu_s(\text{C–O})$), симметричным внеплоскостным (веерным, π) и асимметричным плоскостным (маятниковым, ρ) деформационным колебаниям карбонатных групп соответственно [154].

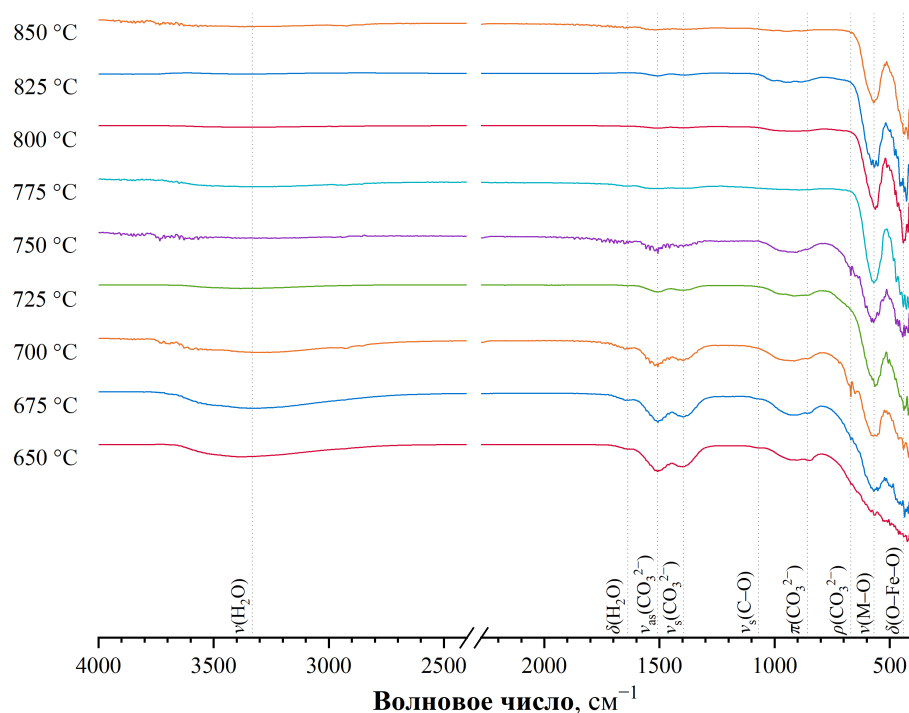


Рисунок 3.11 – Нормализованные ИК-Фурье-спектры продуктов термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0: М = Gd, Fe; полосы поглощения, относящиеся к атмосферному CO_2 , в диапазоне волновых чисел $\sim 2275\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ опущены для облегчения сравнения

Таблица 3.3 – Отнесение полос поглощения, соответствующих основным колебаниям в ИК-Фурье-спектрах продуктов термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0

Полоса поглощения	Волновое число, см^{-1}						Отнесение
	650 °C	675 °C	700 °C	725 °C	750 °C	775 °C	
1	3385	3329	3313	3383	3256	3324	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2	1637	1637	1637	1637	1636	1637	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
3	1507	1507	1507	1507	1507	1508	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$
4	1398	1396	1396	1393	1396	1391	$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$
5	1066	1072	1088	1066	1045	1071	$\nu_s(\text{C–O})$
6	849	857	857	859	859	857	$\pi(\text{CO}_3^{2-})$
7	668	668	670	670	670	664	$\rho(\text{CO}_3^{2-})$
8	566	569	570	564	570	569	$\nu(\text{M–O}), \text{M} = \text{Gd, Fe}$
9	—	435	441	438	444	441	$\delta(\text{O–Fe–O})$

Полосу, наблюдаемую при $\sim 564\text{--}570\text{ см}^{-1}$ (полоса 8), можно отнести к валентным

колебаниям связей Gd–O ($\nu(\text{Gd–O})$) и связей Fe–O ($\nu(\text{Fe–O})$) в системах Gd–O–Fe и Fe–O–Fe [155], а полосу, наблюдаемую при $\sim 435\text{--}444\text{ см}^{-1}$ (полоса 9), можно отнести к деформационным колебаниям O–Fe–O ($\delta(\text{O–Fe–O})$) в октаэдрических группах FeO₆ [97]. Последняя полоса поглощения (полоса 9) практически отсутствует в ИК-Фурье-спектре продукта, термообработанного при температуре 650 °С, который, как следует из данных ПРД, является рентгеноаморфным (см. п. 3.3.3).

Как видно из **рисунка 3.11**, интенсивность асимметричных и симметричных валентных колебаний карбонатных групп (см. **таблицу 3.3**, полосы 3 и 4) на нормализованных ИК-Фурье-спектрах в диапазоне волновых чисел $\sim 1260\text{--}1625\text{ см}^{-1}$ постепенно уменьшается с повышением температуры термообработки и становится практически незначительной при температуре 800 °С. Результаты расчётов относительных массовых долей карбонатных примесей (производных оксикарбоната гадолиния) в продуктах термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 при температурах до 800 °С (см. п. 2.4.2.2) представлены на **рисунке 3.12**. Массовые доли гексагонального оксида гадолиния ($h\text{-Gd}_2\text{O}_3$) в этих продуктах, рассчитанные ранее по данным ПРД (см. **рисунк 3.9**) и переведённые в проценты от максимума, также представлены на **рисунке 3.12** для сравнения.

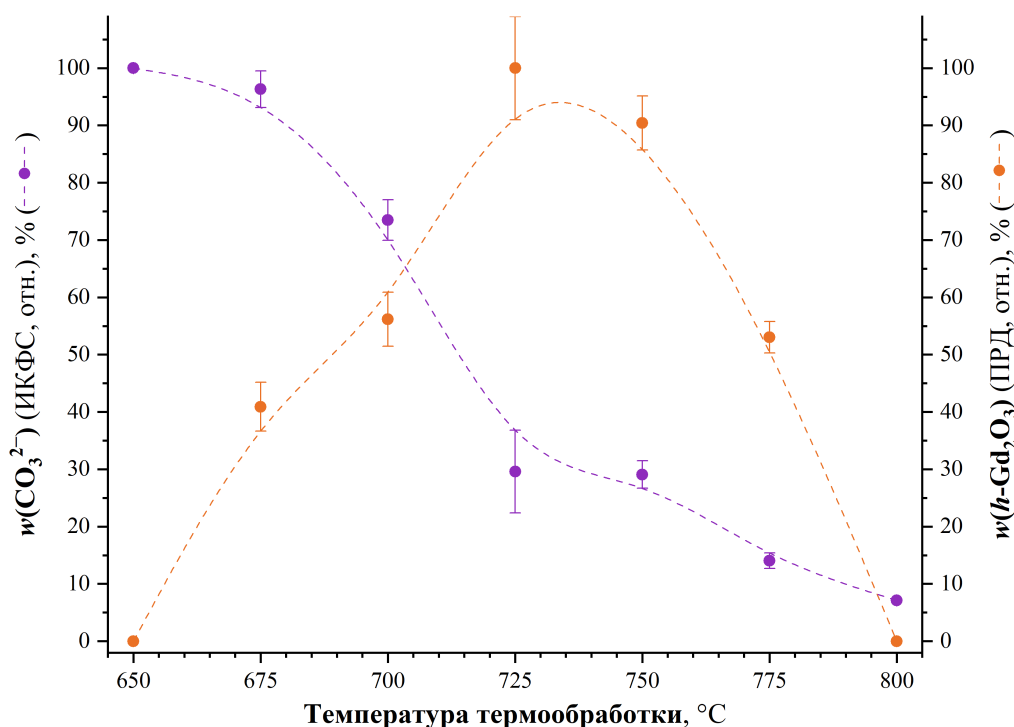


Рисунок 3.12 – Относительные массовые доли карбонатных примесей в продуктах термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 по данным ИКФС (слева) и относительные массовые доли $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ в этих продуктах по данным ПРД (справа): «отн.» здесь означает, что эти значения были рассчитаны относительно максимального (в процентах от максимума)

Результаты, представленные на **рисунке 3.12**, хорошо согласуются с нашим предположением, что производные оксикарбоната гадолиния постепенно разлагаются с образованием $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ вплоть до температуры $725\text{ }^\circ\text{C}$, выше которой массовая доля $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ начинает уменьшаться за счёт образования $o\text{-GdFeO}_3$ по вторичному пути, т. е. с участием $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (см. п. 3.3.3). При температуре выше $725\text{ }^\circ\text{C}$ производные оксикарбоната гадолиния продолжают постепенно разлагаться, но, как обсуждалось ранее, $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ тогда превращается в $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$, который реагирует с $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$ быстрее, чем образуется $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$; следовательно, наблюдается не увеличение, а уменьшение массовой доли $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$. При температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ полностью исчезает и производные оксикарбоната гадолиния становятся практически незначительными.

3.3.5 Содержание карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния

Для расчёта содержания карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния при различных температурах были выбраны продукты термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 при температурах 700 , 725 и $750\text{ }^\circ\text{C}$ (см. п. 2.5.2), поскольку в состав этих продуктов входят только $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $am\text{-Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ в качестве аморфных фаз. Как обсуждалось ранее, при температурах $675\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$ реагирует с $am\text{-Gd}_2\text{O}_3$ с образованием $o\text{-GdFeO}_3$ по первичному пути (см. п. 3.3.3); следовательно, продукт, термообработанный при температуре $675\text{ }^\circ\text{C}$, все ещё содержит $am\text{-Gd}_2\text{O}_3$, наличие которого усложняет данного расчёта. А что касается продукта, термообработанного при температуре $775\text{ }^\circ\text{C}$, то относительная массовая доля производных оксикарбоната гадолиния в нём достаточно мала (см. **рисунок 3.12**), что также может повлиять на результаты расчёта. И использованные данные ТГА и ПРД, а также полученные результаты сведены в **таблице 3.4**. Зависимости x в формуле $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ от температуры при различных скоростях нагрева представлены на **рисунке 3.13**.

Как следует из **рисунка 3.13**, полученные зависимости могут быть описаны линейными уравнениями с коэффициентами детерминации R^2 в диапазоне $0,9363\text{--}0,9999$. Экстраполяция прямых линий на температуру $775\text{ }^\circ\text{C}$ показывает, что x при этой температуре оценивается в $\sim 0,00\text{--}0,22$ (среднее значение – $\sim 0,12$), что хорошо согласуется с данными ПРД и ИКФС. С другой стороны, экстраполируя прямые линии на температурный диапазон, в котором полученные кривые ДСК и ДТГ (**рисунок 3.6**) указывают на первую стадию разложения карбоната гадолиния с образованием оксикарбонатного производного (см. **таблицу 3.2**, эффект 5), значение x в этом производном можно оценить в $\sim 1,56\text{--}2,33$ (среднее значение – $\sim 1,91$). Этот результат очень близок к литературным данным [99], согласно которым при температуре $363\text{--}370\text{ }^\circ\text{C}$ карбонат гадолиния разлагается до монооксидкарбоната гадолиния ($\text{Gd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$) с выделением CO_2 . Полученные

Таблица 3.4 – Данные ТГА и ПРД, использованные для расчёта содержания карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния при различных температурах, и результаты этого расчёта

β , °C мин ⁻¹	t , °C	Данные ТГА		Данные ПРД			x	$w_{\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x}$, %
		m_t , мг	m_{CO_2} , мг	$w_{\text{аморф}}$, %	$w_{h\text{-Gd}_2\text{O}_3}$, %	$w_{c\text{-Gd}_2\text{O}_3}$, %		
10	700	8,81975	0,08035	30,79	7,46	0,62	0,41	19,18
	725	8,79854	0,05915	31,20	13,28	1,53	0,33	17,34
	750	8,75725	0,01786	25,42	12,01	1,19	0,12	13,67
20	700	9,14450	0,09254	30,79	7,46	0,62	0,46	19,21
	725	9,11790	0,06594	31,20	13,28	1,53	0,36	17,35
	750	9,08782	0,03586	25,42	12,01	1,19	0,24	13,73
30	700	8,97771	0,09617	30,79	7,46	0,62	0,49	19,23
	725	8,95311	0,07157	31,20	13,28	1,53	0,40	17,37
	750	8,92627	0,04473	25,42	12,01	1,19	0,31	13,76

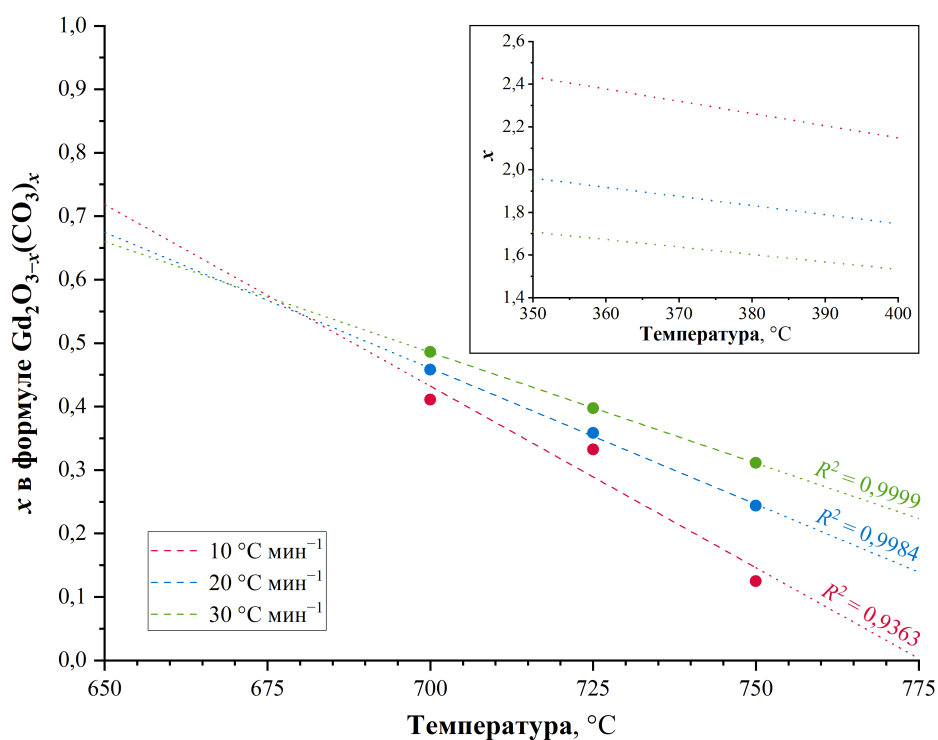


Рисунок 3.13 – Зависимости x в формуле $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ от температуры при различных скоростях нагрева. На вставке представлена экстраполяция прямых линий на температурный диапазон, в котором полученные кривые ДСК и ДТГ указывают на первую стадию разложения карбоната гадолиния с образованием оксикарбонатного производного

линейные уравнения предсказывают, что в диапазоне температур $\sim 266\text{--}426\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$ разлагается до $\text{Gd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, который в диапазоне температур $\sim 553\text{--}601\text{ }^{\circ}\text{C}$ разлагается до $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, который, в свою очередь, разлагается до Gd_2O_3 в диапазоне температур $\sim 776\text{--}839\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4 Энтальпия реакции образования нанокристаллов GdFeO_3

Данные ДСК–ТГА образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 и двух эталонных веществ – K_2CrO_4 и BaCO_3 , – использованные для расчёта энтальпии реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 (см. п. 2.5.3) сведены в **таблице 3.5**. Зависимости соотношения энтальпии к удельной площади пика $\Delta H/A^*$ от температуры начала теплового эффекта t_{onset} при различных скоростях нагрева представлены на **рисунке 3.14**.

Таблица 3.5 – Данные ДСК–ТГА, использованные для расчёта энтальпии реакции образования нанокристаллов GdFeO_3

β , $^{\circ}\text{C мин}^{-1}$	Вещество	t_{onset} , $^{\circ}\text{C}$	m_{onset} , мг	A , мкВ с	A , мкВ $^{\circ}\text{C}$	A^* , мкВ $^{\circ}\text{C мг}^{-1}$	$\Delta H/A^*$, Дж $\text{мкВ}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$
10	K_2CrO_4	664	15,610	322,2	53,70	3,44	$1,02 \times 10^{-2}$
	BaCO_3	805	11,804	482,3	80,38	6,81	$1,39 \times 10^{-2}$
	GdFeO_3	759	8,754	–261,8	–43,63	–4,98	$1,27 \times 10^{-2}$
20	K_2CrO_4	664	16,330	345,2	115,1	7,05	$4,97 \times 10^{-3}$
	BaCO_3	805	12,469	476,2	158,7	12,73	$7,45 \times 10^{-3}$
	GdFeO_3	765	9,064	–268,1	–89,37	–9,86	$6,75 \times 10^{-3}$
30	K_2CrO_4	663	16,720	346,9	173,5	10,37	$3,37 \times 10^{-3}$
	BaCO_3	805	12,394	474,6	237,3	19,15	$4,96 \times 10^{-3}$
	GdFeO_3	768	8,905	–251,3	–125,7	–14,11	$4,54 \times 10^{-3}$

Согласно **формуле (2.18)**, выведенной для расчёта энтальпии реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 , эта величина находится в диапазоне примерно от $-63,36$ до $-66,54$ Дж г^{-1} или от $-16,54$ до $-17,37$ кДж моль^{-1} . Другими словами, она равна $-64,67 \pm 1,36$ Дж г^{-1} или $-16,89 \pm 0,36$ кДж моль^{-1} . Расчётное значение существенно ниже энтальпии образования GdFeO_3 при температуре 298,15 К ($-1351,432 \pm 8,368$ кДж моль^{-1} [156]). Эту разницу можно объяснить тем, что стандартная энтальпия образования GdFeO_3 соответствует его образованию из составляющих элементов (Gd, Fe и O) в их стандартных состояниях, а рассчитанное в данной работе значение соответствует образованию GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа(III). Кроме того, полученное значение соответствует не объёмному, а наноразмерному GdFeO_3 ; следовательно, оно должно быть меньше.

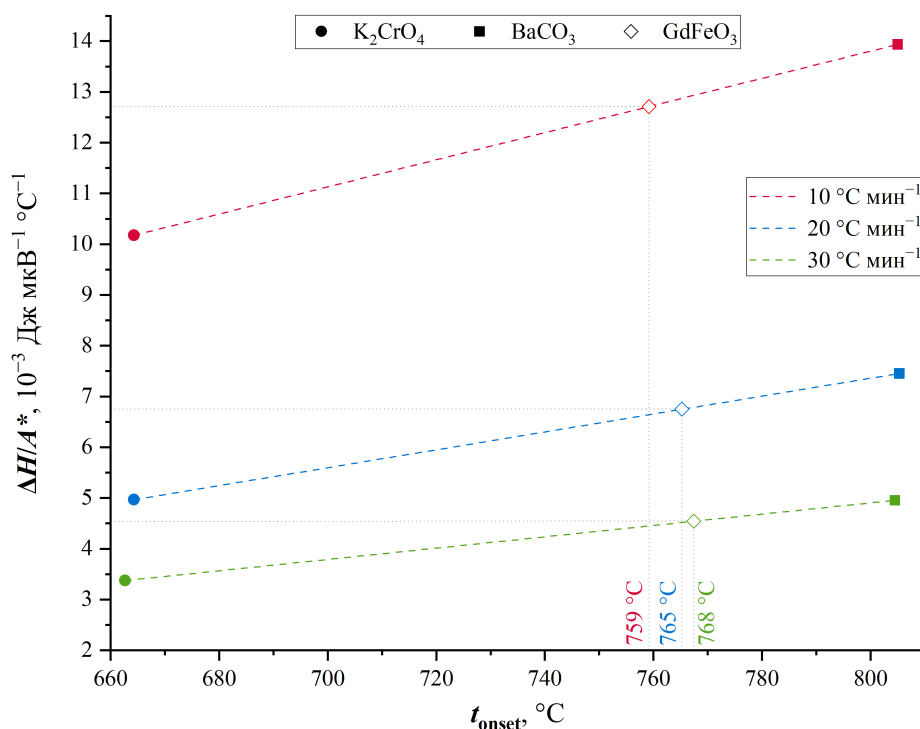


Рисунок 3.14 – Зависимости соотношения энтальпии к удельной площади пика $\Delta H/A^*$ от температуры начала теплового эффекта t_{onset} при различных скоростях нагрева

3.5 Энергия активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3

Данные ДСК образца соосаждённых гидроксидов СГ-0, использованные для расчёта энергии активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 с помощью трёх неізотермических кинетических методов (см. п. 2.5.4), сведены в **таблице 3.6**. Зависимости $\ln(\beta/T_{\text{макс}}^2)$ (в методе Киссинджера), $\ln(\beta/T_{\text{макс}})$ (в методе Огиса–Беннета/Босуэлла) и $\ln \beta$ (в методе Флинна–Уолла–Одзавы) от обратной абсолютной температуры максимума экзотермического эффекта образования GdFeO_3 $1/T_{\text{макс}}$ на кривых ДСК (см. **таблицу 3.2**, эффект 8) представлены на **рисунке 3.15**.

В соответствии с результатами расчётов энергия активации образования нанокристаллов GdFeO_3 E_a составляет $1193,62 \pm 112,05$ кДж моль⁻¹, $1202,27 \pm 112,06$ кДж моль⁻¹ и $1151,08 \pm 106,53$ кДж моль⁻¹ по методам Киссинджера, Огиса–Беннета/Босуэлла и Флинна–Уолла–Одзавы соответственно. Полученные значения достаточно близки, а их относительная стандартная ошибка $\Delta E_a/E_a$ колеблется примерно от 9,25 до 9,39 %. Такое высокое значение энергии активации связано с высокой температурой, необходимой для полного разложения производных оксикарбоната гадолиния перед образованием GdFeO_3 , как обсуждалось ранее (см. п. 3.3.2). Кроме того, предэкспоненциальный множитель A , согласно методу Киссинджера, имеет среднее значение около $1,62 \times 10^{60}$ мин⁻¹.

Таблица 3.6 – Данные ДСК, использованные для расчёта энергии активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 , и результаты этого расчёта

β , °C мин ⁻¹ (К мин ⁻¹)	$t_{\text{макс}}$, °C	$T_{\text{макс}}$, К	$1/T_{\text{макс}}$, 10 ⁻⁴ К ⁻¹	Метод	Метод Огиса–	Метод Флинна–
				Киссинджера	Беннета/Босуэлла	Уолла–Одзавы
				$\ln(\beta/T_{\text{макс}}^2 /$ (К ⁻¹ мин ⁻¹))	$\ln(\beta/T_{\text{макс}} /$ мин ⁻¹)	$\ln(\beta /$ (К мин ⁻¹))
10	764	1037	9,64	-11,59	-4,642	2,303
20	770	1043	9,59	-10,90	-3,954	2,996
30	772	1045	9,56	-10,50	-3,551	3,401
R^2				0,9913	0,9914	0,9915
E_a , кДж моль ⁻¹				1193,62	1202,27	1151,08
ΔE_a , кДж моль ⁻¹				112,05	112,06	106,53
$\Delta E_a/E_a$, %				9,39	9,32	9,25

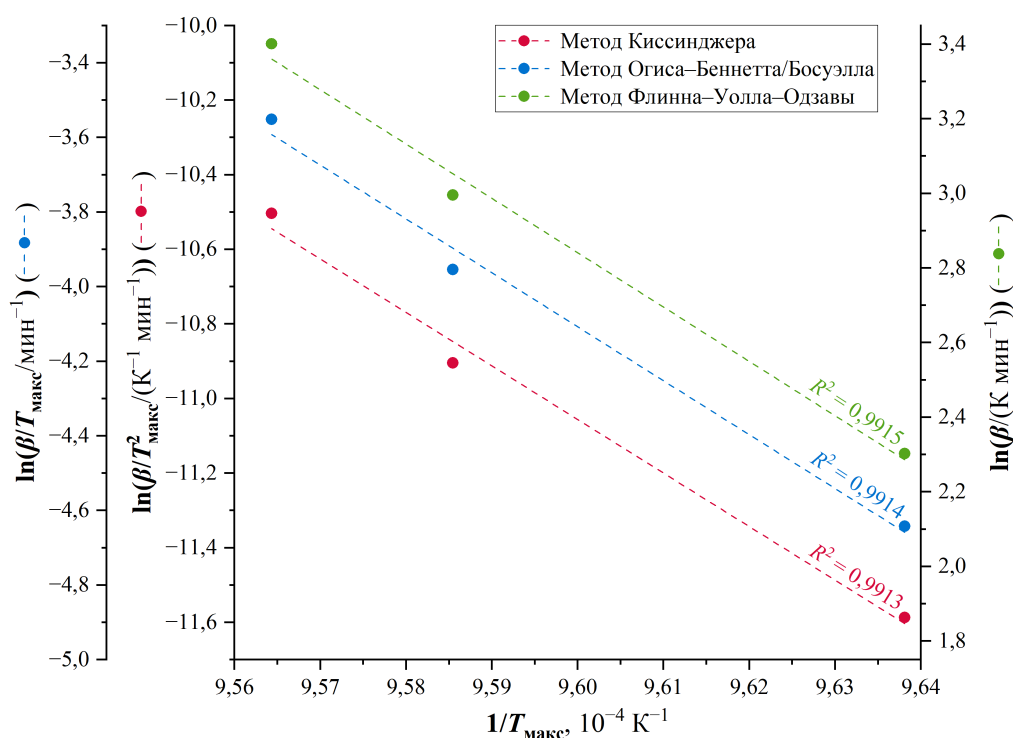


Рисунок 3.15 – Зависимости $\ln(\beta/T_{\text{макс}}^2)$ (метод Киссинджера), $\ln(\beta/T_{\text{макс}})$ (метод Огиса–Беннета/Босуэлла) и $\ln \beta$ (метод Флинна–Уолла–Одзавы) от обратной абсолютной температуры максимума экзотермического эффекта образования GdFeO_3 на кривых ДСК $1/T_{\text{макс}}$

Подводя итоги настоящей главы, можно сказать, что детальное исследование механизма образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения подтверждает, что соосаждённые гидроксиды гадолиния и железа(III) при термообработке претерпевают ряд

физико-химических процессов до образования GdFeO_3 и карбонатные примеси при этом играют важную роль. Эти процессы включают дегидратацию гидроксидов до соответствующих оксидов, а также разложение производных оксикарбоната гадолиния. Более того, образование GdFeO_3 происходит по двум путям: первичному карбонат-независимому пути с участием *am*- Gd_2O_3 и вторичному карбонат-зависимому пути с участием *h*- Gd_2O_3 и *c*- Gd_2O_3 . Энтальпия реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа(III) составляет $-16,89 \pm 0,36$ кДж моль⁻¹.

ГЛАВА 4

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ

Данная глава посвящена установлению влияния условий соосаждения, включая влияния методики (типа) соосаждения, температуры растворов исходных реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов исходных реагентов, угла столкновения струй растворов исходных реагентов и ультразвуковой обработки при соосаждении, на физико-химические характеристики, в том числе структурные, дисперсные и морфологические, нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки. На данном этапе образцы исследовали методами ПРД, ИКФС, АСА, СЭМ, ПЭМ ВР, ДЭВО, ЭСДО и ДРС. Большинство результатов, представленных в этой главе, является результатами наших с соавторами опубликованных статей [129–131, 146, 150].

4.1 Влияние методики (типа) соосаждения

Для исследования влияния методики (типа) соосаждения были синтезированы три образца соосаждённых гидроксидов – СГ-1, СГ-2 и СГ-3 – с использованием прямого классического, обратного классического и микрореакторного соосаждения соответственно. Остальные условия соосаждения этих образцов (см. **таблицу 2.1**), а также условия их термообработки для получения продуктов ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 соответственно (см. **п. 2.3.1.2**) были одинаковыми.

4.1.1 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Методом ПРД (см. **п. 2.4.1.3**) было установлено, что образцы соосаждённых гидроксидов, синтезированных с использованием обратного (СГ-2) и микрореакторного соосаждения (СГ-3), являются рентгеноаморфными, а образец соосаждённых гидроксидов, синтезированных с использованием прямого соосаждения (СГ-1), содержит кристаллическую фазу, которая может быть связана с гидратированным оксидом железа(III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). С другой стороны, рентгенофазовый анализ продуктов их термообработки (см. **п. 2.4.2.1**), дифрактограммы которых представлены на **рисунке 4.1(а)**, показал, что продуктом синтеза является ромбический ортоферрит гадолиния ($o\text{-GdFeO}_3$) (ICSD 27278, пространственная группа № 62 – $Pbnm$) в основном с небольшим количеством кубического оксида гадолиния ($c\text{-Gd}_2\text{O}_3$) (ICSD 150677, пространственная группа № 206 – $Ia-3$). Появление этой примеси может быть связано с частичной карбонатизацией соосаждённых гидроксидов (см. **п. 3.3.1**) и незавершённостью процесса образования GdFeO_3 по вторичному карбонат-зависимому пути (см. **п. 3.3.3**).

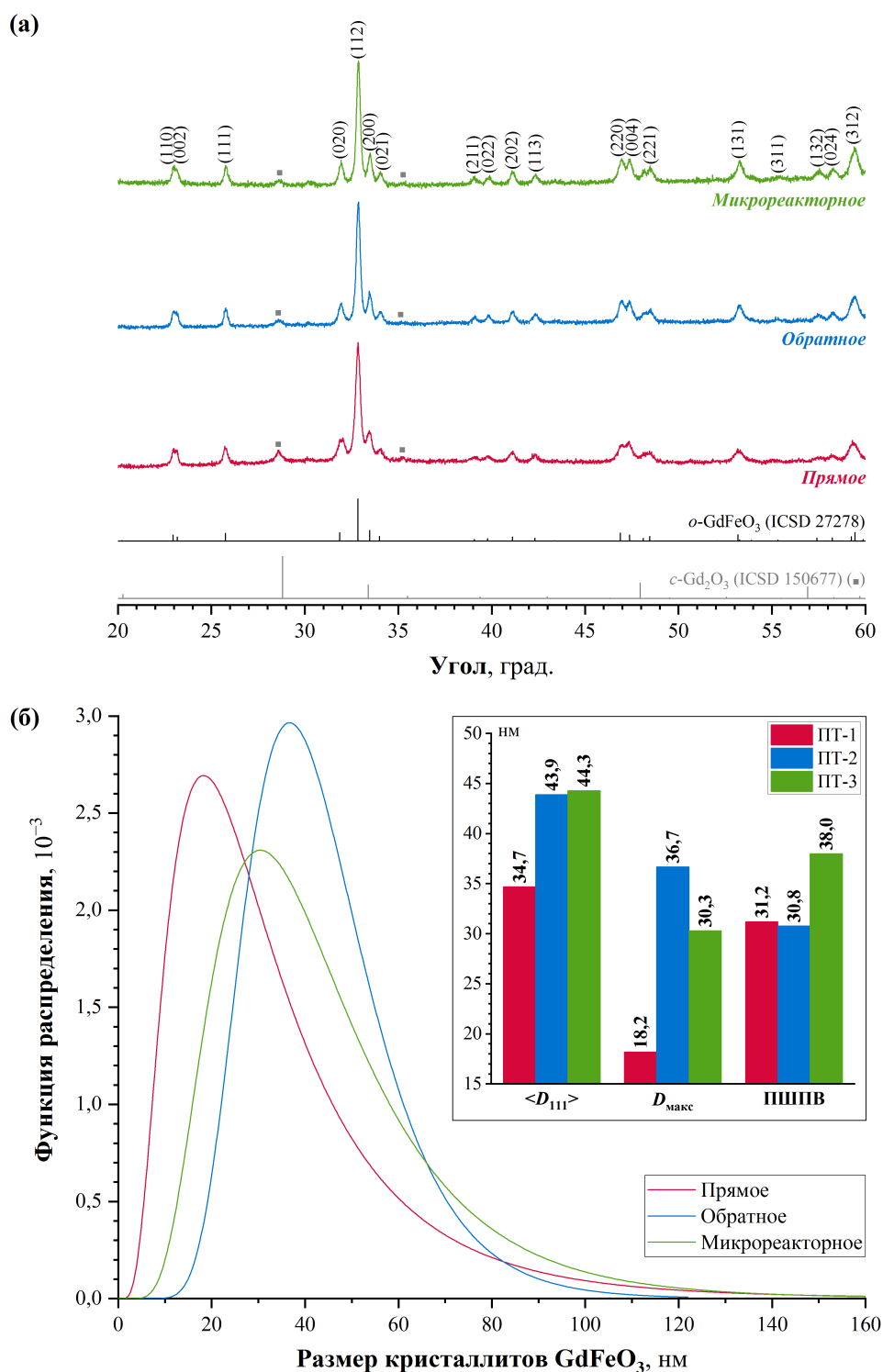


Рисунок 4.1 – (а) Нормализованные дифрактограммы продуктов термообработки образцов соосаждённых гидроксидов СГ-1, СГ-2 и СГ-3 (ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 соответственно); **(б)** Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в этих продуктах по размерам. На вставке – сравнение характеристик этих распределений

Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в исследуемых продуктах по размерам представлены на **рисунке 4.1(б)**, а сравнение характеристик этих распределений – на вставке к нему. Из этого рисунка следует, что при прямом соосаждении

средний размер кристаллитов GdFeO_3 наименьший (~ 35 нм), что можно объяснить наличием кристаллической фазы в исходном образце соосаждённых гидроксидов, тогда как при обратном и микрореакторном соосаждении кристаллиты GdFeO_3 имеют практически одинаковый средний размер (~ 44 нм), но распределение кристаллитов по размерам при микрореакторном соосаждении шире (ПШПВ на ~ 7 нм больше). Данный факт можно объяснить тем, что при микрореакторном соосаждении струя раствора нитратов гадолиния и железа(III) сталкивается со струёй раствора гидроксида аммония, образуя пленку с избытком гидроксид-анионов и значением pH, достаточным для осаждения как катионов Fe^{3+} , так и катионов Gd^{3+} ; следовательно, гидроксиды гадолиния и железа(III) осаждаются одновременно, как и при обратном соосаждении. Таким образом, при обратном и микрореакторном соосаждении образующиеся частицы соосаждённых гидроксидов имеют примерно одинаковый средний размер, поэтому после термообработки в одинаковых условиях образующиеся нанокристаллы GdFeO_3 тоже имеют практически одинаковый средний размер.

4.1.2 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

ИК-Фурье-спектры образцов соосаждённых гидроксидов СГ-1, СГ-2 и СГ-3 (см. п. 2.4.1.4) и продуктов их термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 (см. п. 2.4.2.2) представлены на **рисунках 4.2(а) и (б)** соответственно. Волновые числа полос поглощения в полученных ИК-Фурье-спектрах и их отнесение сведены в **Приложении А**.

В ИК-Фурье-спектрах образцов соосаждённых гидроксидов СГ-1, СГ-2 и СГ-3 (**рисунок 4.2(а)**) широкая сильная полоса поглощения в области высоких волновых чисел с центром около $3370\text{--}3413\text{ см}^{-1}$ является следствием перекрытия асимметричных и симметричных валентных колебаний физически адсорбированной воды, а также валентных колебаний гидроксид-анионов $\nu(\text{OH}^-)$. В области волновых чисел $\sim 750\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ наблюдается несколько слабых полос и одна сильная со сложной структурой. Эти полосы принадлежат разным типам колебаний поверхностных нитрат-анионов из нитрата аммония, образовавшегося в результате реакции соосаждения (см. п. 2.1), а также карбонат-анионов, полученных в результате активной сорбции CO_2 из окружающего воздуха (см. п. 3.3.1). Нитрат- и карбонат-анионы имеют одну и ту же группу симметрии, и при координации с катионами металлов ИК-неактивное симметричное валентное колебание этих анионов становится активным за счёт снижения симметрии и может проявляться в области волновых чисел $1040\text{--}1080\text{ см}^{-1}$. Кроме того, при координации двукратно вырожденное асимметричное валентное колебание аниона расщепляется на синхронное и асинхронное колебания, и по величине расщепления можно определить характер координации [157]. Разделение

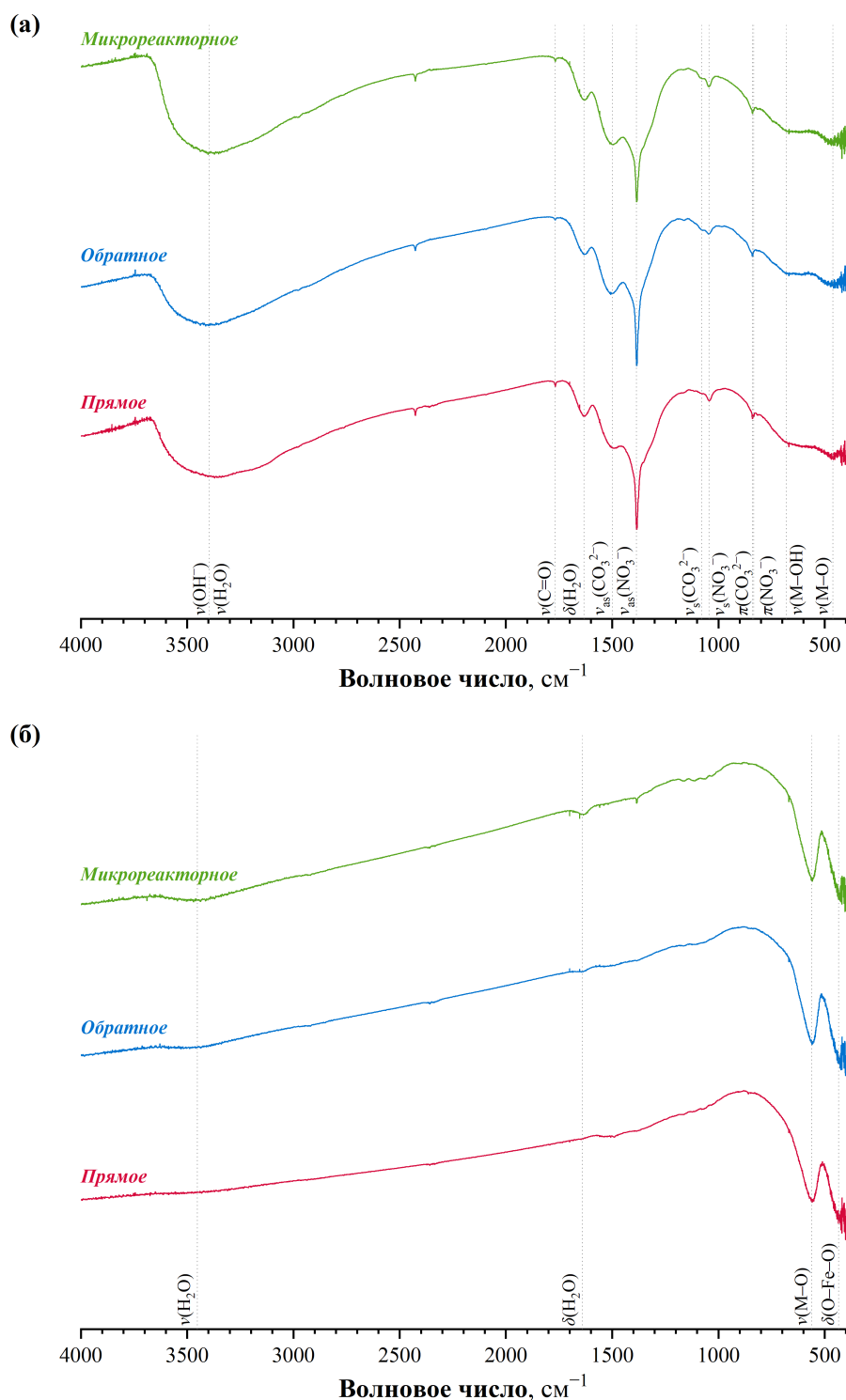


Рисунок 4.2 – Нормализованные ИК-Фурье-спектры образцов соосаждённых гидроксидов СГ-1, СГ-2 и СГ-3 (а) и продуктов их термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 (б): М = Gd, Fe

наблюдаемой сильной интенсивной полосы с центром около 1385 см^{-1} на составляющие колебания позволяет предположить, что нитрат-анионы присутствуют в образцах соосаждённых гидроксидов в свободном ($\sim 1384 \text{ см}^{-1}$) и слабокоординированном ($\sim 1390\text{--}1396 \text{ см}^{-1}$) состояниях. Напротив, карбонат-анионы могут координироваться с поверхностью как монодентатные, биден- татные и полидентатные лиганды [158]. Наблюдаемая полоса деформационных колебаний

адсорбированной воды с центром около $1630\text{--}1636\text{ см}^{-1}$ состоит из двух колебаний, одно из которых исчезло после термообработки, поэтому можно предположить, что исчезнувшее колебание, скорее всего, связано с асинхронным асимметричным валентным колебанием карбонат-анионов. Полосу, наблюдаемую при $\sim 1768\text{ см}^{-1}$, можно отнести к валентным колебаниям координированных групп $\text{C}=\text{O}$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Слабые полосы, наблюдаемые при $\sim 833\text{--}840\text{ см}^{-1}$, можно отнести к симметричным внеплоскостным деформационным (всерным) колебаниям поверхностных нитрат- и карбонат-анионов, тогда как очень слабые полосы, наблюдаемые при $\sim 745\text{--}756\text{ см}^{-1}$, можно отнести к асимметричным плоскостным деформационным (маятниковым) колебаниям этих анионов. В области волновых чисел менее 700 см^{-1} размытые широкие полосы, наблюдаемые при $\sim 672\text{--}689\text{ см}^{-1}$, могут быть связаны с валентными колебаниями связей $\text{Gd}\text{--}\text{OH}$ ($\nu(\text{Gd}\text{--}\text{OH})$) и $\text{Fe}\text{--}\text{OH}$ ($\nu(\text{Fe}\text{--}\text{OH})$), тогда как наблюдаемые полосы с центром около $458\text{--}469\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связей $\text{Gd}\text{--}\text{O}$ и $\text{Fe}\text{--}\text{O}$. Следует отметить, что наличие этих двух полос подтверждает образование соосаждённых гидроксидов.

В ИК-Фурье-спектрах продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 (рисунк 4.2(б)) практически отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям анионов, что свидетельствует об очищении поверхности. В области низких волновых чисел наблюдаются сильные полосы при $\sim 559\text{--}561\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям связей $\text{Gd}\text{--}\text{O}$ и $\text{Fe}\text{--}\text{O}$ в системах $\text{Gd}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Fe}$ и $\text{Fe}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Fe}$ [155]. Детальный анализ структуры этой полосы показывает, что она включает два колебания при $\sim 554\text{--}556$ и $\sim 593\text{--}597\text{ см}^{-1}$. В результате сравнения с волновыми числами колебаний кубических оксидов гадолиния и железа(III) можно предположить, что эти два колебания, скорее всего, связаны с валентными колебаниями связей $\text{Gd}\text{--}\text{O}$ и $\text{Fe}\text{--}\text{O}$ соответственно. Полосы, наблюдаемые при $\sim 432\text{--}436\text{ см}^{-1}$ ($\sim 441\text{--}443\text{ см}^{-1}$ по данным Fityk), можно отнести к деформационным колебаниям $\text{O}\text{--}\text{Fe}\text{--}\text{O}$ в октаэдрических группах FeO_6 [97]. Таким образом, полосы, наблюдаемые при $\sim 441\text{--}443$, $\sim 554\text{--}556$ и $\sim 593\text{--}597\text{ см}^{-1}$, характерны для ромбического ортоферрита гадолиния. Следует отметить, что некоторый сдвиг характеристических колебаний в ИК-Фурье-спектрах продуктов термообработки по сравнению со спектрами соосаждённых гидроксидов является следствием образования кристаллической структуры $o\text{-GdFeO}_3$.

4.1.3 Адсорбционно-структурный анализ

Методом АСА была определена удельная площадь поверхности нанокристаллов GdFeO_3 в продуктах термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3, а также размеры пор в этих продуктах (см. п. 2.4.2.3). Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота данных продуктов и распределения пор в них по ширине представлены на рисунке 4.3(а); Общий объём пор, удельная

площадь поверхности по БЭТ, характерный размер частиц и количество наночастиц в одном агрегате, как следует из данных АСА, представлены на **рисунке 4.3(б)**.

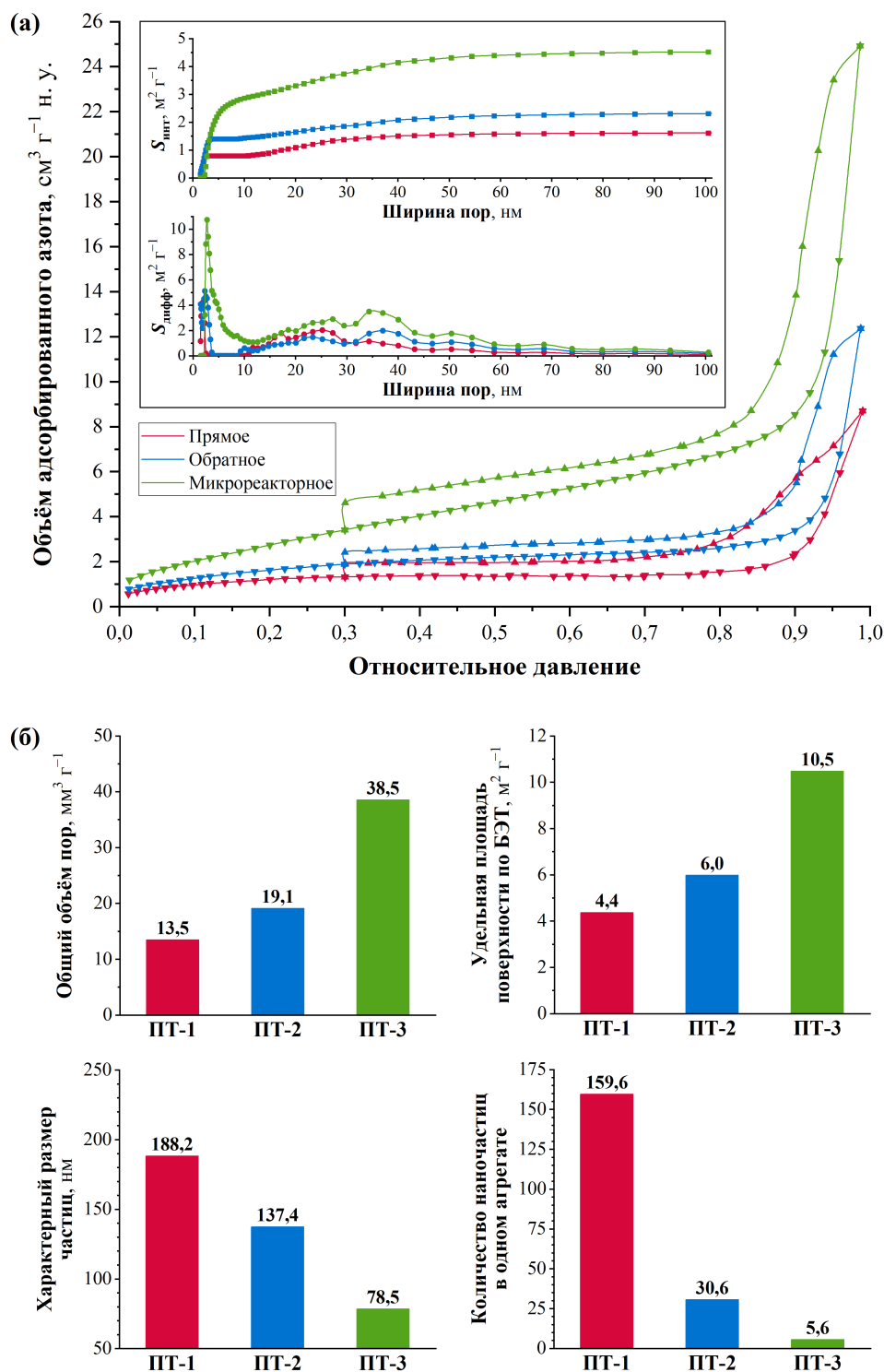


Рисунок 4.3 – (а) Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3. На вставках представлены распределения пор в данных продуктах по ширине: $S_{\text{инт}}$ и $S_{\text{дифф}}$ – интегральная и дифференциальная площади поверхности соответственно; **(б)** Сравнение данных АСА этих продуктов

Согласно классификации ИЮПАК [159], все полученные изотермы адсорбции относятся к IV типу, а петли гистерезиса – к типу H3, что позволяет предположить наличие в исследуемых продуктах термообработки щелевидных пор с широким распределением по размерам. Эти результаты можно объяснить наличием пор разного размера между отдельными нанокристаллами GdFeO_3 в их агрегатах. Появление мезопор в исследуемых продуктах может быть обусловлено пространством между отдельными нанокристаллами GdFeO_3 , а появление макропор – пространством между агрегатами этих нанокристаллов.

Как следует из **рисунка 4.3(б)**, при микрореакторном соосаждении общий объём пор наибольший ($\sim 38,5 \text{ мм}^3 \text{ г}^{-1}$) и удельная площадь поверхности по БЭТ наибольшая ($\sim 10,5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), а при прямом соосаждении общий объём пор наименьший ($\sim 13,5 \text{ мм}^3 \text{ г}^{-1}$) и удельная площадь поверхности по БЭТ наименьшая ($\sim 4,4 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). Характерные размеры частиц GdFeO_3 , рассчитанные по удельной площади поверхности по БЭТ и рентгеновской плотности (см. **п. 2.4.2.3**), существенно превышают соответствующие значения среднего размера кристаллитов, рассчитанные на основе уширения рентгеновских линий (см. **п. 4.1.1**), что указывает на агрегацию нанокристаллов GdFeO_3 и наличие межчастичных границ, недоступных для сорбции азота. Наблюдаемый эффект возникает из-за высокой поверхностной энергии отдельных нанокристаллов, которые имеют тенденцию к её уменьшению за счёт агрегации, что иногда приводит к их ориентированному присоединению [160]. Сравнивая характерные размеры частиц с соответствующими средними размерами кристаллитов, было обнаружено, что нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием прямого соосаждения, склонны к более сильной агрегации (~ 160 наночастиц/агрегат), чем нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием обратного соосаждения (~ 31 наночастица/агрегат), которые, в свою очередь, агрегируются сильнее, чем нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием микрореакторного соосаждения (~ 6 наночастиц/агрегат). Это можно объяснить тем, что использование микрореакторов на стадии соосаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) интенсифицирует этот процесс за счёт интенсификации массо- и теплообмена, что позволяет получить после их термообработки нанокристаллы GdFeO_3 лучшей дисперсности.

4.1.4 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и дифракция электронов выбранной области

Методом ПЭМ ВР были исследованы морфология нанокристаллов GdFeO_3 в продуктах термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 и межплоскостные расстояния d в этих нанокристаллах, а методом ДЭВО – степень кристалличности (см. **п. 2.4.2.5**); ПЭМ- и ДЭВО-изображения представлены на **рисунке 4.4**.

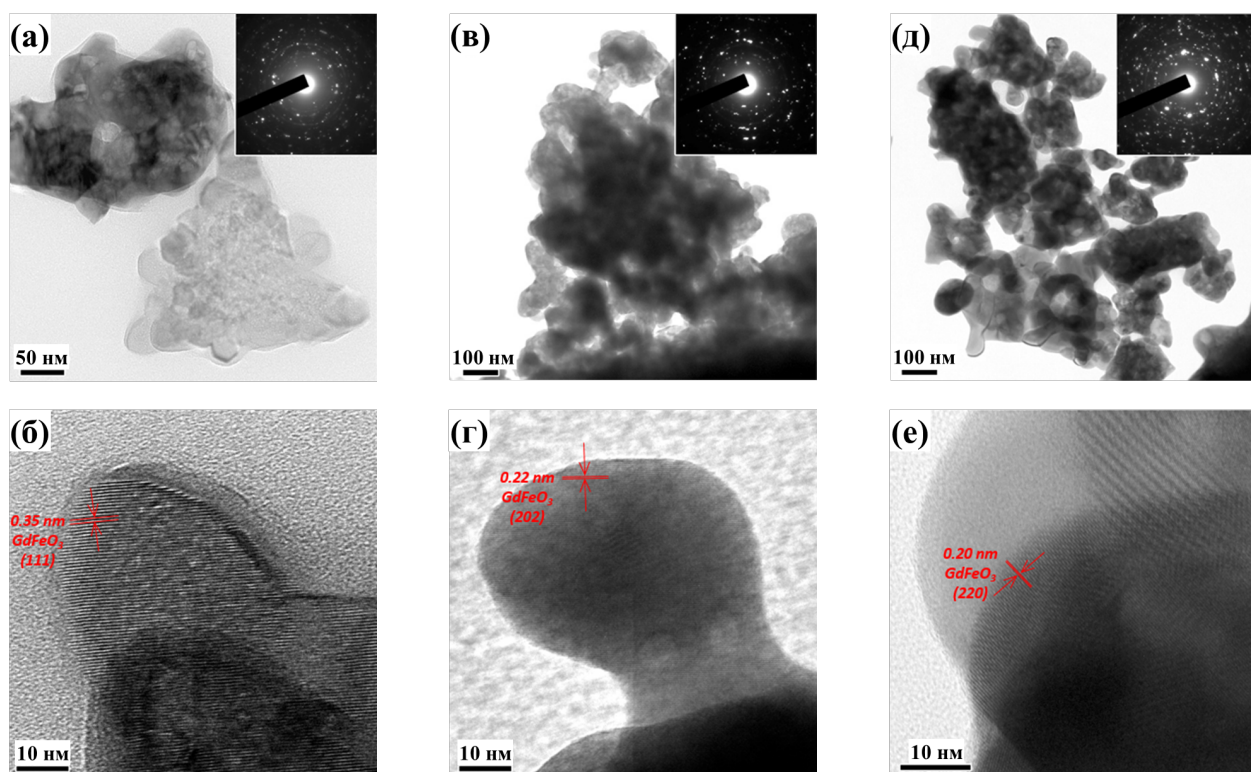


Рисунок 4.4 – ПЭМ-изображения нанокристаллов GdFeO_3 в продуктах термообработки ПТ-1 ((а) и (б)), ПТ-2 ((в) и (г)) и ПТ-3 ((д) и (е)). На вставках в (а), (в) и (д) – ДЭВО-изображения соответствующих продуктов

Обзорные ПЭМ-изображения (рисунки 4.4(а), (в) и (д)) показывают схожую морфологию нанокристаллов GdFeO_3 , но заметную разницу как в их размере, так и в степени их агрегации. Видно, что размер кристаллитов GdFeO_3 , полученных с использованием прямого соосаждения, составляет ~25–35 нм, что значительно меньше размера кристаллитов GdFeO_3 , полученных с использованием обратного и микрореакторного соосаждения (~40–50 нм), и это прямое наблюдение хорошо согласуется с данными ПРД (см. п. 4.1.1). Однако степень агрегации нанокристаллов GdFeO_3 в продуктах ПТ-1 и ПТ-2, по-видимому, выше, чем степень агрегации в продукте ПТ-3, в котором больше отдельных частиц и межчастичного пространства, определяющего площадь поверхности этих нанокристаллов, что хорошо согласуется с данными АСА (см. п. 4.1.3).

Морфология отдельных наночастиц GdFeO_3 в исследуемых продуктах близка к изометрической с небольшим эллипсоидным искажением. Наблюдаемые наночастицы являются монокристаллическими, что подтверждается наличием визуально фиксированных атомных плоскостей при большом увеличении (рисунки 4.4(б), (г) и (е)). Прямое измерение межплоскостных расстояний в наблюдаемых нанокристаллах (рисунки 4.4(б), (г) и (е)) с уверенностью указывает на их принадлежность к $o\text{-GdFeO}_3$. Полученные значения (0,35, 0,22 и 0,20 нм) хорошо согласуются со значениями, полученными методом Ритвельда по данным ПРД ($d_{111} = 3,46 \text{ \AA}$, $d_{202} = 2,195 \text{ \AA}$ и $d_{220} = 1,94 \text{ \AA}$ соответственно). Кроме того, агрегаты нанокристаллов GdFeO_3 полностью

кристаллические, что подтверждают результаты ДЭВО, типичные для поликристаллических систем (см. вставки к **рисункам 4.4(а), (в) и (д)**).

Поскольку заметного морфологического различия между нанокристаллами GdFeO_3 в продуктах ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 нет, то они образовывались в одном и том же режиме, причём размер и степень агрегации этих нанокристаллов определяются методикой (типом) соосаждения, а не условиями термообработки, одинаковыми для исходных образцов соосаждённых гидроксидов.

4.1.5 Электронная спектроскопия диффузного отражения

Методом ЭСДО были определены значения ширины запрещённой зоны нанокристаллов GdFeO_3 в продуктах термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 (см. п. 2.4.2.6); электронные спектры диффузного отражения представлены на **рисунке 4.5(а)**, а графики Тауца для прямых разрешённых переходов – на **рисунке 4.5(б)**.

Как следует из **рисунка 4.5(б)**, при обратном и микрореакторном соосаждении значения ширины запрещённой зоны нанокристаллов GdFeO_3 практически совпадают (~2,47 эВ), но при прямом соосаждении это значение меньше (~2,34 эВ), что достаточно близко к литературным данным (2,3 эВ [161]). Сравнивая полученные значения ширины запрещённой зоны со средними размерами кристаллитов (**рисунок 4.1(б)**), можно сделать вывод, что ширина запрещённой зоны нанокристаллов GdFeO_3 уменьшается с уменьшением их размера, однако это противоречит ожидаемому: из-за ограничения электронов и дырок энергия запрещённой зоны между валентной зоной и зоной проводимости увеличивается с уменьшением размера частиц. Эту противоположную зависимость можно объяснить агрегацией полученных нанокристаллов GdFeO_3 . Как упоминалось ранее, нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием прямого соосаждения, склонны к более сильной агрегации и имеют наибольший характерный размер (см. п. 4.1.3); следовательно, ширина запрещённой зоны в этом случае была наименьшей.

4.2 Влияние температуры растворов исходных реагентов

Влияние температуры растворов исходных реагентов было изучено при классическом (обратном) и микрореакторном соосаждении в диапазоне температур 0–50 °С. Для этого были синтезированы шесть образцов соосаждённых гидроксидов – по три образца с использованием каждой методики (типа) соосаждения.

4.2.1 При классическом (обратном) соосаждении

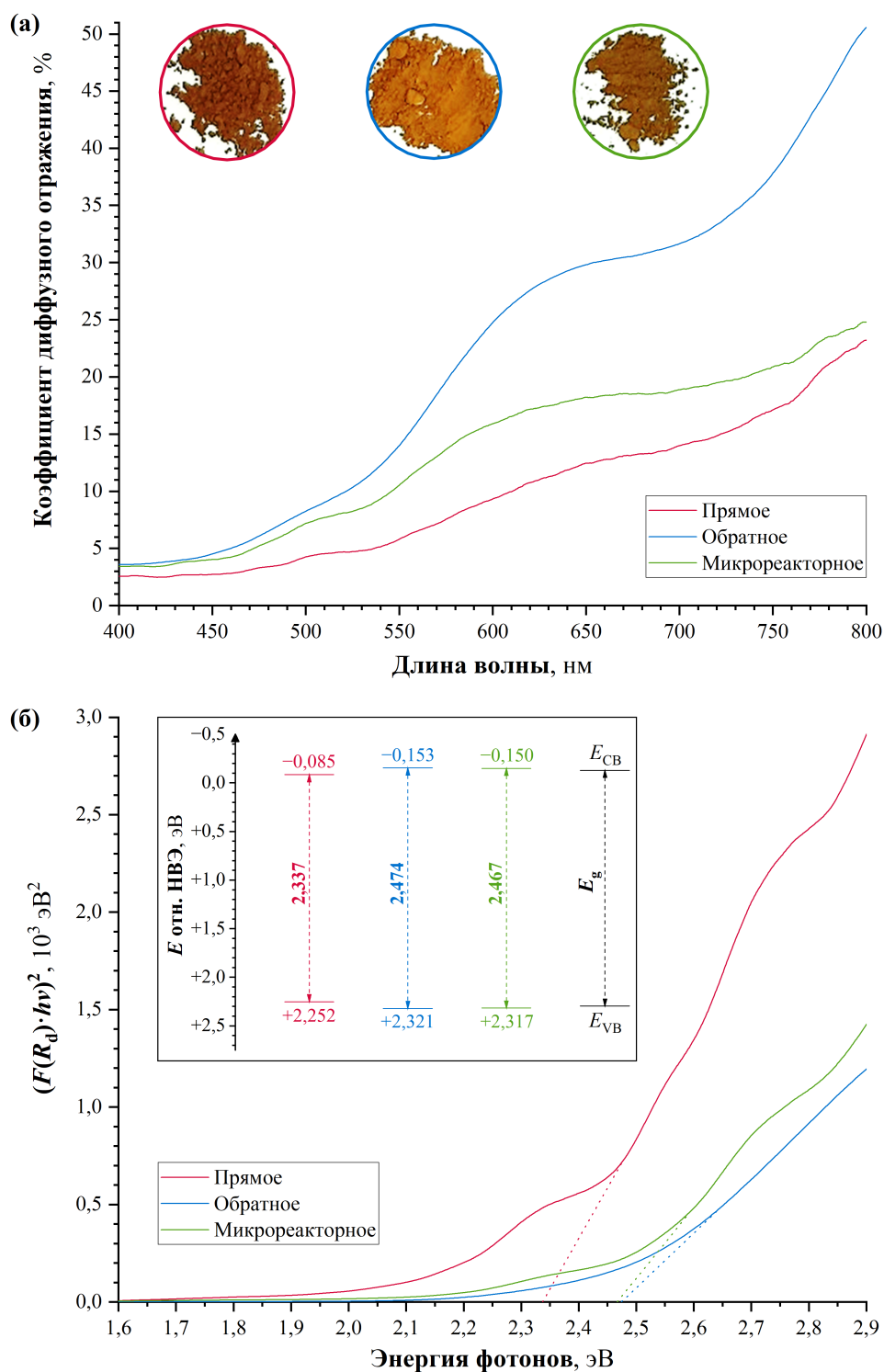


Рисунок 4.5 – (а) Электронные спектры диффузного отражения продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3. На вставках – фотографии этих продуктов; (б) Соответствующие графики Тауца для прямых разрешённых переходов. На вставке представлены значения ширины запрещённой зоны и потенциалов зоны проводимости и валентной зоны нанокристаллов $GdFeO_3$ в данных продуктах: E – потенциал относительно нормального водородного электрода (НВЭ)

Для исследования влияния температуры растворов исходных реагентов при классическом (обратном) соосаждении были синтезированы три образца соосаждённых гидроксидов – СГ-4,

СГ-5 и СГ-6 – при температурах растворов исходных реагентов 0, 25 и 50 °С соответственно. Остальные условия соосаждения этих образцов (см. **таблицу 2.1**), а также условия их термообработки для получения продуктов ПТ-4, ПТ-5 и ПТ-6 соответственно (см. **п. 2.3.1.2**) были одинаковыми.

4.2.1.1 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Методом ПРД (см. **п. 2.4.1.3** и **п. 2.4.2.1**) было установлено, что образцы соосаждённых гидроксидов СГ-4, СГ-5 и СГ-6 являются рентгеноаморфными, а рентгенофазовый анализ продуктов их термообработки, дифрактограммы которых представлены на **рисунке 4.6(а)**, показал, что продуктом синтеза является ромбический ортоферрит гадолиния (*o*-GdFeO₃) (ICSD 27278, пространственная группа № 62 – *Pbnm*) в основном с небольшим количеством кубического оксида тригадолиния пятижелеза(III) (феррита-граната гадолиния, *c*-Gd₃Fe₅O₁₂) (ICSD 27127, пространственная группа № 230 – *Ia-3d*), термодинамически более стабильного, чем GdFeO₃ [111]. Появление этой примеси может быть связано с частичной карбонатизацией соосаждённых гидроксидов (см. **п. 3.3.1**), что приводит к неоднородности исходного образца по фазовому составу и образованию при термообработке другой фазы наряду с основной.

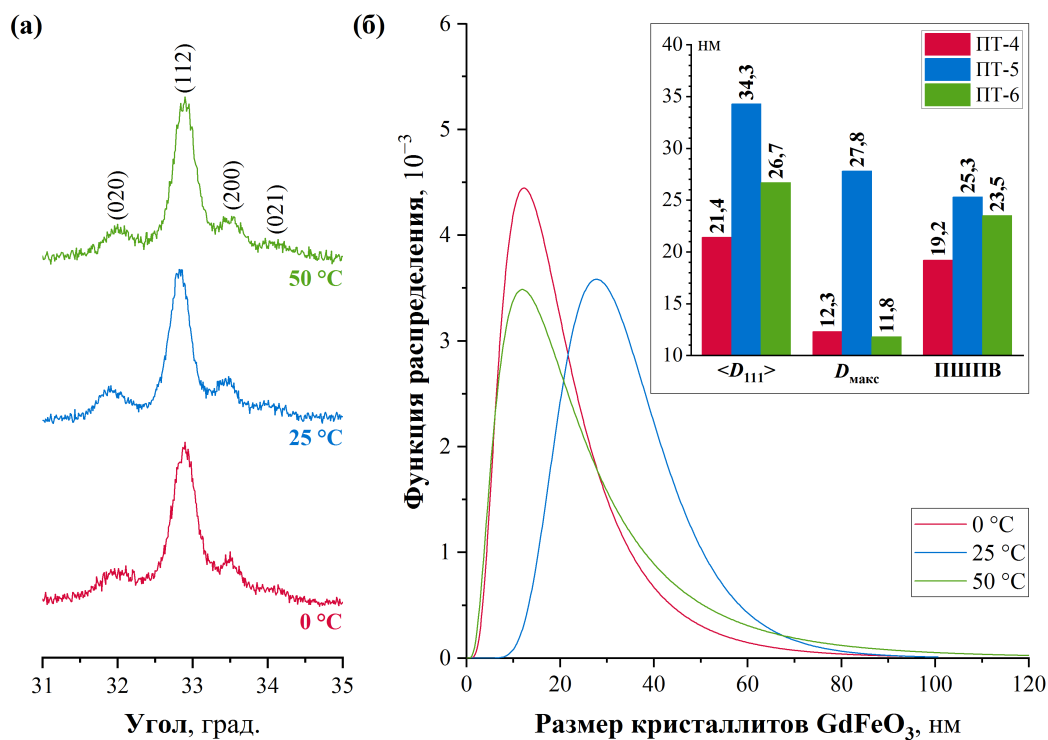


Рисунок 4.6 – (а) Нормализованные дифрактограммы продуктов термообработки ПТ-4, ПТ-5 и ПТ-6; (б) Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO₃ в этих продуктах по размерам. На вставке – сравнение характеристик этих распределений

Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в исследуемых продуктах по размерам представлены на **рисунке 4.6(б)**, а сравнение характеристик этих распределений – на вставке к нему. Из этого рисунка следует, что при температуре растворов исходных реагентов $0\text{ }^\circ\text{C}$ средний размер кристаллитов GdFeO_3 наименьший ($\sim 21\text{ нм}$), а распределение этих кристаллитов по размерам самое узкое (ПШПВ $\approx 19\text{ нм}$). При повышении температуры растворов исходных реагентов до $25\text{ }^\circ\text{C}$ средний размер кристаллитов GdFeO_3 увеличился до $\sim 34\text{ нм}$, а распределение этих кристаллитов по размерам расширилось (ПШПВ $\approx 25\text{ нм}$). При дальнейшем повышении температуры растворов исходных реагентов до $50\text{ }^\circ\text{C}$ средний размер кристаллитов GdFeO_3 уменьшился до $\sim 27\text{ нм}$. Таким образом, при классическом (обратном) соосаждении кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при температурах растворов исходных реагентов 0 и $50\text{ }^\circ\text{C}$, имеют средний размер на $\sim 38\text{ \%}$ и $\sim 22\text{ \%}$ соответственно меньше, чем кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при температуре растворов исходных реагентов $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Полученные результаты можно объяснить тем, что с ростом температуры увеличиваются размер критического зародыша, растворимость, степень насыщения и скорость диффузии в системе. Поэтому при более высоких температурах большее количество зародышей быстрее растворяется, что приводит к росту изначально более крупных зародышей новой фазы. Таким образом, размер частиц гидроксидов, соосаждённых при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$, был больше размера частиц гидроксидов, соосаждённых при температуре $0\text{ }^\circ\text{C}$; следовательно, кристаллиты GdFeO_3 , полученные после термообработки, в первом случае оказались крупнее. Однако соосаждение при более высокой температуре приводит к более высокой скорости нуклеации, т. е. к образованию большего количества зародышей, за которым следует более короткая фаза их роста. Именно поэтому размер частиц гидроксидов, соосаждённых при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$, был меньше размера частиц гидроксидов, соосаждённых при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$; следовательно, кристаллиты GdFeO_3 , полученные после термообработки, в первом случае оказались меньше по размеру.

4.2.1.2 Адсорбционно-структурный анализ

Согласно данным АСА (см. **п. 2.4.2.3**), удельная площадь поверхности нанокристаллов GdFeO_3 по БЭТ составляет $\sim 13,4$, $\sim 2,5$ и $\sim 10,8\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ в продуктах термообработки ПТ-4, ПТ-5 и ПТ-6 соответственно. Характерные размеры частиц GdFeO_3 , рассчитанные по удельной площади поверхности по БЭТ и рентгеновской плотности (см. **п. 2.4.2.3**) и составляющие ~ 61 , ~ 329 и $\sim 76\text{ нм}$ соответственно, существенно превышают соответствующие значения среднего размера кристаллитов (см. **п. 4.2.1.1**), что, как отмечалось ранее, указывает на агрегацию нанокристаллов GdFeO_3 . Сравнивая характерные размеры частиц с соответствующими средними размерами

кристаллитов, было обнаружено, что нанокристаллы GdFeO_3 , синтезированные при температуре растворов исходных реагентов $25\text{ }^\circ\text{C}$, агрегируются гораздо сильнее (~ 881 наночастица/агрегат), чем нанокристаллы GdFeO_3 , синтезированные при температурах растворов исходных реагентов $0\text{ }^\circ\text{C}$ (~ 24 наночастицы/агрегат) и $50\text{ }^\circ\text{C}$ (~ 23 наночастицы/агрегат). Это можно объяснить тем, что образование агрегатов происходит главным образом в результате агрегации частиц гидроксидов сразу после соосаждения, причём чем ниже абсолютная величина поверхностного заряда этих частиц, который, как известно, имеет немонотонную температурную зависимость [162], тем выше степень их агрегации и, следовательно, степень агрегации нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки.

4.2.1.3 Сканирующая электронная микроскопия

Методом СЭМ была исследована морфология соосаждённых гидроксидов в образце СГ-4 (см. п. 2.4.1.5), а также нанокристаллов GdFeO_3 в продукте его термообработки ПТ-4 (см. п. 2.4.2.4); СЭМ-изображения представлены на **рисунке 4.7**.

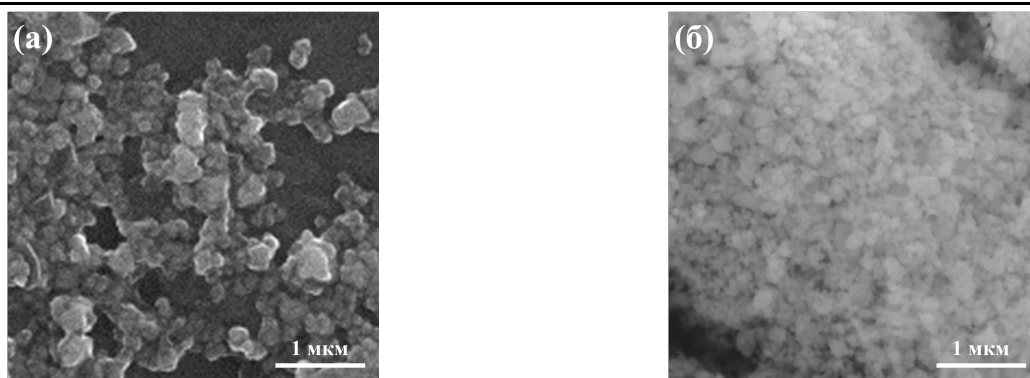


Рисунок 4.7 – СЭМ-изображения соосаждённых гидроксидов в образце СГ-4 **(а)** и нанокристаллов GdFeO_3 в продукте его термообработки ПТ-4 **(б)**

Полученное СЭМ-изображение соосаждённых гидроксидов (**рисунок 4.7(а)**) показывает, что они представляют собой наночастицы с морфологией, близкой к изометрической. Полученное СЭМ-изображение нанокристаллов GdFeO_3 (**рисунок 4.7(б)**) показывает, что после термообработки морфология частиц сохранилась, но их размер заметно уменьшился, что связано с выделением H_2O и CO_2 в ходе этого процесса (см. п. 3.3.2). СЭМ-изображение исследуемых нанокристаллов GdFeO_3 (**рисунок 4.7(б)**) также подтверждает узкое распределение этих кристаллитов по размерам, что хорошо согласуется с данными ПРД (**рисунок 4.6**), и их скопление в виде агрегатов, что соответствует данным АСА (см. п. 4.2.1.2).

4.2.1.4 Динамическое рассеяние света

Методом ДРС было исследовано распределение частиц по размерам в коллоидном растворе нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленном на основе продукта термообработки ПТ-4 (см. п. 2.3.2 и п. 2.4.3.1); результаты представлены на рисунке 4.8.

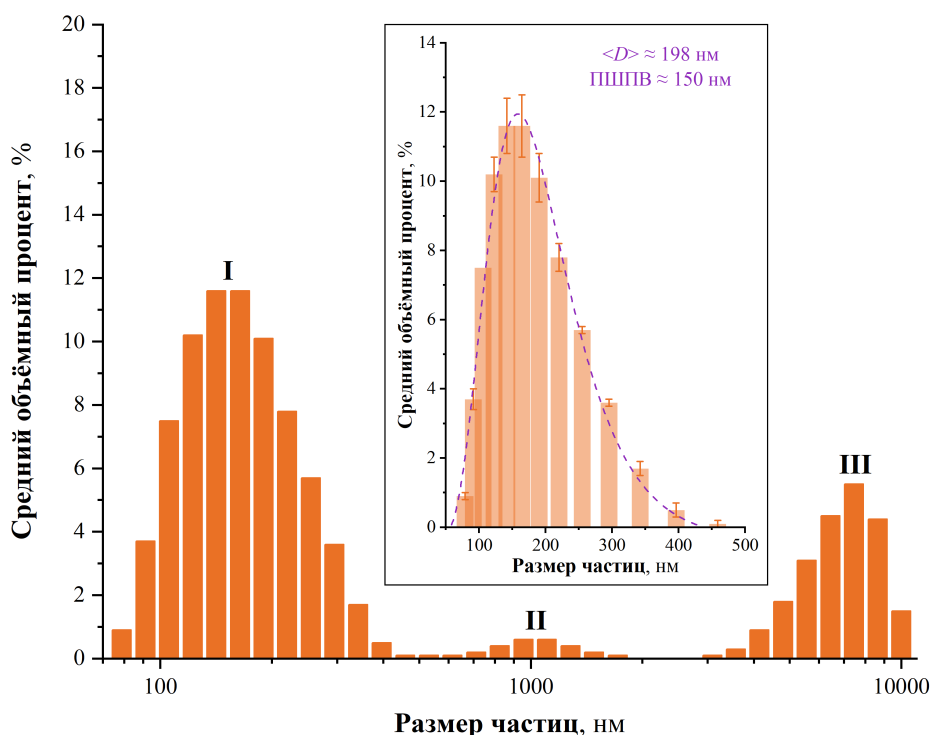


Рисунок 4.8 – Распределение частиц по размерам в коллоидном растворе нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленном на основе продукта термообработки ПТ-4

Из рисунка 4.8 видно, что размер частиц в исследованном коллоидном растворе больше и существенно больше характерного размера частиц (~ 61 нм), а их распределение по размерам имеет тримодальный характер, что указывает на то, что в этом коллоидном растворе агрегаты нанокристаллов GdFeO_3 агломерированы (пик I), причём некоторые агломераты агломерировались друг с другом, в результате чего образовывались более крупные агломераты (пики II и III). Частицы, которые принадлежат пику I, имеющему центр тяжести ~ 198 нм, составляют $\sim 75\%$ и относятся к агломератам первого порядка, представляющим собой агломераты агрегатов нанокристаллов GdFeO_3 (кластеры GdFeO_3). Частицы, принадлежащие пику II, относятся к агломератам второго порядка, которые, по всей видимости, представляют собой агломераты агломератов первого порядка, а частицы, принадлежащие пику III, относятся к агломератам третьего порядка, которые, по всей видимости, представляют собой агломераты агломератов второго порядка. Наличие здесь первичных, вторичных и третьих агломератов связано со слабым характером сил межчастичного взаимодействия, удерживающих агрегаты нанокристаллов GdFeO_3 , агломераты первого порядка и агломераты второго порядка соответственно.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что в продукте термообработки ПТ-4

GdFeO₃ присутствует в виде устойчивых кластеров со средним размером ~198 нм нанокристаллов со средним размером ~21 нм (см. п. 4.2.1.1), часть которых более тесно связана в виде агрегатов размером ~61 нм (см. п. 4.2.1.2). Сравнивая средний размер кластера со средним размером кристаллитов, можно предположить, что в этом продукте количество наночастиц GdFeO₃ в одном кластере составляет ~840 наночастиц/кластер. Склонность нанокристаллов GdFeO₃ здесь к образованию устойчивых кластеров отчасти можно объяснить низким абсолютным значением дзета-потенциала их поверхности (1 мВ).

4.2.2 При микрореакторном соосаждении

Для исследования влияния температуры растворов исходных реагентов при микрореакторном соосаждении были синтезированы три образца соосаждённых гидроксидов – СГ-7, СГ-8 и СГ-9 – при температурах растворов исходных реагентов 0, 25 и 50 °С соответственно. Остальные условия соосаждения этих образцов (см. таблицу 2.1), а также условия их термообработки для получения продуктов ПТ-7, ПТ-8 и ПТ-9 соответственно (см. п. 2.3.1.2) были одинаковыми.

4.2.2.1 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Методом ПРД (см. п. 2.4.1.3 и п. 2.4.2.1) было установлено, что образцы соосаждённых гидроксидов СГ-7, СГ-8 и СГ-9 являются рентгеноаморфными, а рентгенофазовый анализ продуктов их термообработки, дифрактограммы которых представлены на рисунке 4.9(а), показал, что продуктом синтеза является ромбический ортоферрит гадолиния (*o*-GdFeO₃) (ICSD 27278, пространственная группа № 62 – *Pbnm*) в основном с небольшим количеством кубического оксида тригадолиния пятижелеза(III) (феррита-граната гадолиния, *c*-Gd₃Fe₅O₁₂) (ICSD 27127, пространственная группа № 230 – *Ia-3d*), причина появления которого уже объяснена (см. п. 4.2.1.1).

Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO₃ в исследуемых продуктах по размерам представлены на рисунке 4.9(б), а сравнение характеристик этих распределений – на вставке к нему. Из этого рисунка следует, что при температуре растворов исходных реагентов 0 °С средний размер кристаллитов GdFeO₃ наименьший (~23 нм), а распределение этих кристаллитов по размерам самое узкое (ПШПВ ≈ 21 нм). При повышении температуры растворов исходных реагентов до 25 °С средний размер кристаллитов GdFeO₃ увеличился до 30 нм, а при повышении температуры растворов исходных реагентов до 50 °С средний размер кристаллитов GdFeO₃ уменьшился до ~25 нм. Таким образом, при микрореакторном соосаждении кристаллиты GdFeO₃, синтезированные при температурах растворов исходных реагентов 0 и

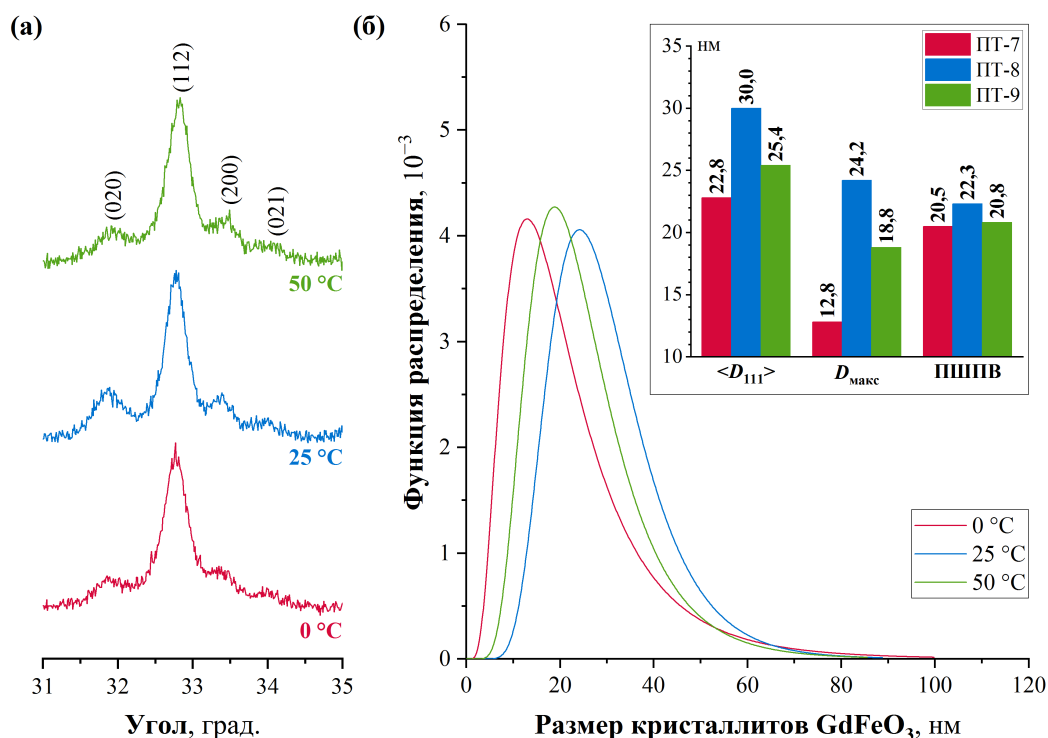


Рисунок 4.9 – (а) Нормализованные дифрактограммы продуктов термообработки ПТ-7, ПТ-8 и ПТ-9; **(б)** Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в этих продуктах по размерам. На вставке – сравнение характеристик этих распределений

50 °C, имеют средний размер на 24 % и ~15 % соответственно меньше, чем кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при температуре растворов исходных реагентов 25 °C, что в принципе хорошо согласуется с результатами, полученными при классическом (обратном) соосаждении, и можно объяснить так же (см. п. 4.2.1.1).

4.2.2.2 Адсорбционно-структурный анализ

Согласно данным АСА (см. п. 2.4.2.3), удельная площадь поверхности нанокристаллов GdFeO_3 по БЭТ составляет $\sim 11,9 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ в продукте термообработки ПТ-7. Характерный размер частиц GdFeO_3 , составляющий ~69 нм, почти в три раза больше среднего размера кристаллитов (~23 нм), что, как отмечалось ранее, указывает на агрегацию нанокристаллов GdFeO_3 . Сравнивая характерный размер частиц со средним размером кристаллитов, можно предположить, что в этом продукте количество наночастиц GdFeO_3 в одном агрегате составляет ~28 наночастиц/агрегат.

4.2.2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Методом СЭМ была исследована морфология нанокристаллов GdFeO_3 в продукте

термообработки ПТ-7 (см. п. 2.4.2.4); СЭМ-изображения представлены на **рисунке 4.10**.

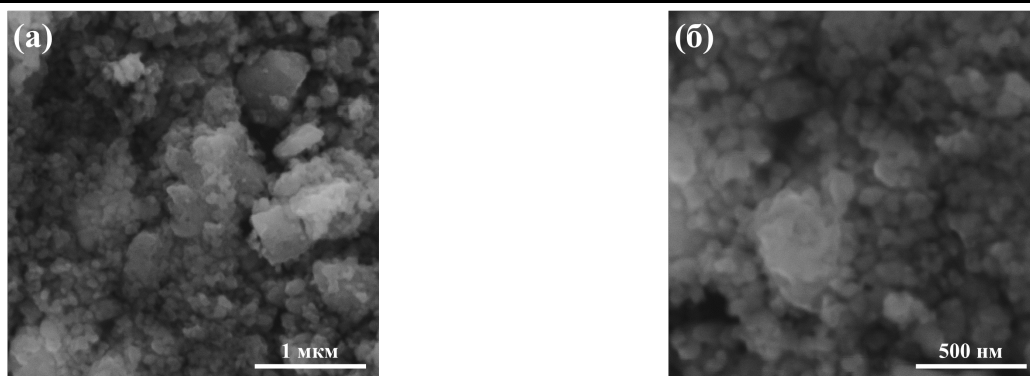


Рисунок 4.10 – СЭМ-изображения нанокристаллов GdFeO_3 в продукте термообработки ПТ-7 при двух увеличениях ((а) и (б))

Полученные СЭМ-изображения показывают, что исследуемые нанокристаллы GdFeO_3 имеют морфологию, близкую к изометрической. Они также подтверждают узкое распределение этих кристаллитов по размерам, что хорошо согласуется с данными ПРД (**рисунк 4.9**), и их скопление в виде агрегатов, что соответствует данным АСА (см. п. 4.2.2.2).

4.2.2.4 Динамическое рассеяние света

Методом ДРС было исследовано распределение частиц по размерам в коллоидном растворе нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленном на основе продукта термообработки ПТ-7 (см. п. 2.3.2 и п. 2.4.3.1); результаты представлены на **рисунке 4.11**.

Из **рисунка 4.11** видно, что размер частиц в исследованном коллоидном растворе больше характерного размера частиц (~ 69 нм), а их распределение по размерам имеет одномодальный характер, что указывает на то, что в этом коллоидном растворе агрегаты нанокристаллов GdFeO_3 агломерированы. Представленные результаты свидетельствуют о том, что в продукте термообработки ПТ-7 GdFeO_3 присутствует в виде устойчивых кластеров со средним размером ~ 183 нм нанокристаллов со средним размером ~ 23 нм (см. п. 4.2.2.1), часть которых более тесно связана в виде агрегатов размером ~ 69 нм (см. п. 4.2.2.2). Сравнивая средний размер кластера со средним размером кристаллитов, можно предположить, что в этом продукте количество наночастиц GdFeO_3 в одном кластере составляет ~ 505 наночастиц/кластер. Склонность нанокристаллов GdFeO_3 здесь к образованию устойчивых кластеров отчасти можно объяснить низким абсолютным значением дзета-потенциала их поверхности (2 мВ).

Сравнивая данные ДРС коллоидных растворов нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленных на основе продуктов термообработки ПТ-7 (**рисунк 4.11**) и ПТ-4 (**рисунк 4.8**), полученных с

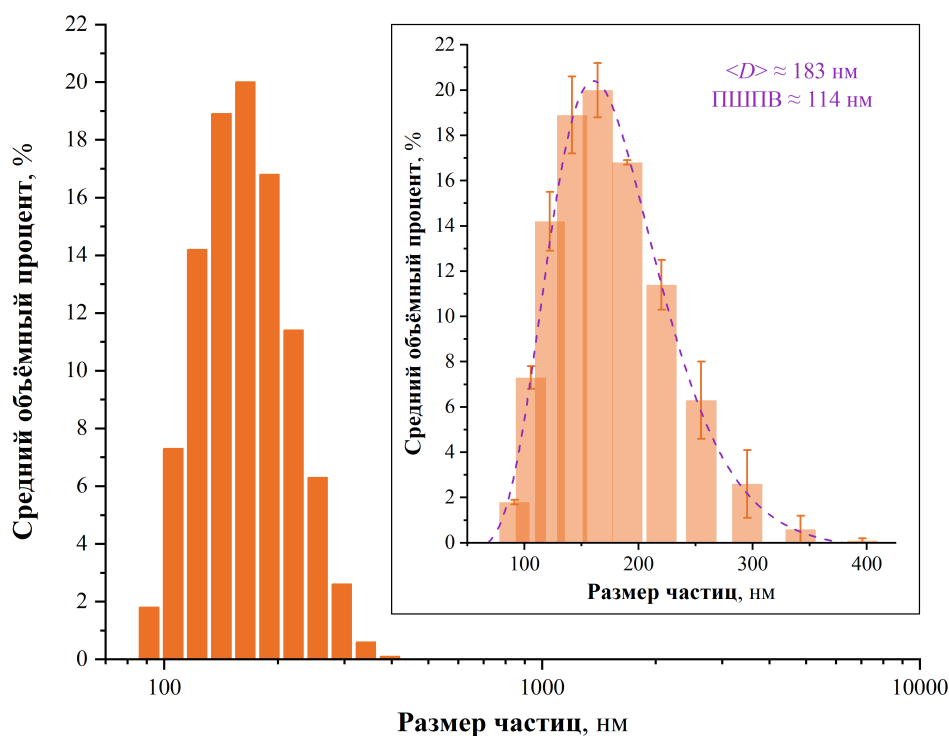


Рисунок 4.11 – Распределение частиц по размерам в коллоидном растворе нанокристаллов GdFeO_3 , приготовленном на основе продукта термообработки ПТ-7

использованием микрореакторного и классического (обратного) соосаждения соответственно при одинаковой температуре растворов исходных реагентов ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), можно отметить, что при микрореакторном соосаждении средний размер кластеров GdFeO_3 меньше ($\sim 183\text{ нм}$ vs $\sim 198\text{ нм}$), распределение этих кластеров по размерам уже ($\text{ПШПВ} \approx 114\text{ нм}$ vs 150 нм), а также агломераты второго и третьего порядка в коллоидном растворе отсутствуют, что подтверждает преимущества микрореакторного соосаждения перед классическим при синтезе нанокристаллов GdFeO_3 (см. п. 4.1).

4.3 Влияние концентраций катионов металлов при микрореакторном соосаждении

Для исследования влияния концентраций катионов металлов при микрореакторном соосаждении были синтезированы два образца соосаждённых гидроксидов – СГ-10 и СГ-11 – при концентрации катионов каждого металла (Gd^{3+} , Fe^{3+}) в исходном растворе нитратов гадолиния и железа(III) $0,001$ и $0,1$ моль л^{-1} соответственно. Остальные условия соосаждения этих образцов (см. таблицу 2.1), а также условия их термообработки для получения продуктов ПТ-10 и ПТ-11 соответственно (см. п. 2.3.1.2) были одинаковыми. Результаты физико-химического анализа данных образцов были сопоставлены с результатами ранее синтезированного образца соосаждённых гидроксидов СГ-7 и продукта его термообработки ПТ-7, полученных при тех же условиях

синтеза, но при концентрациях катионов металлов $0,01 \text{ моль л}^{-1}$ (см. таблицу 2.1 и п. 2.3.1.2).

Методом ПРД (см. п. 2.4.1.3 и п. 2.4.2.1) было установлено, что образцы соосаждённых гидроксидов СГ-10 и СГ-11, как и образец СГ-7, являются рентгеноаморфными, а рентгенофазовый анализ продуктов их термообработки, дифрактограммы которых представлены на рисунке 4.12(а), показал, что, как и в случае продукта ПТ-7, продуктом синтеза является ромбический ортоферрит гадолиния ($o\text{-GdFeO}_3$) (ICSD 27278, пространственная группа № 62 – $Pbnm$) в основном с небольшим количеством кубического оксида тригадолиния пятижелеза(III) (феррита-граната гадолиния, $c\text{-Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) (ICSD 27127, пространственная группа № 230 – $Ia\bar{3}d$), причина появления которого уже объяснена (см. п. 4.2.1.1).

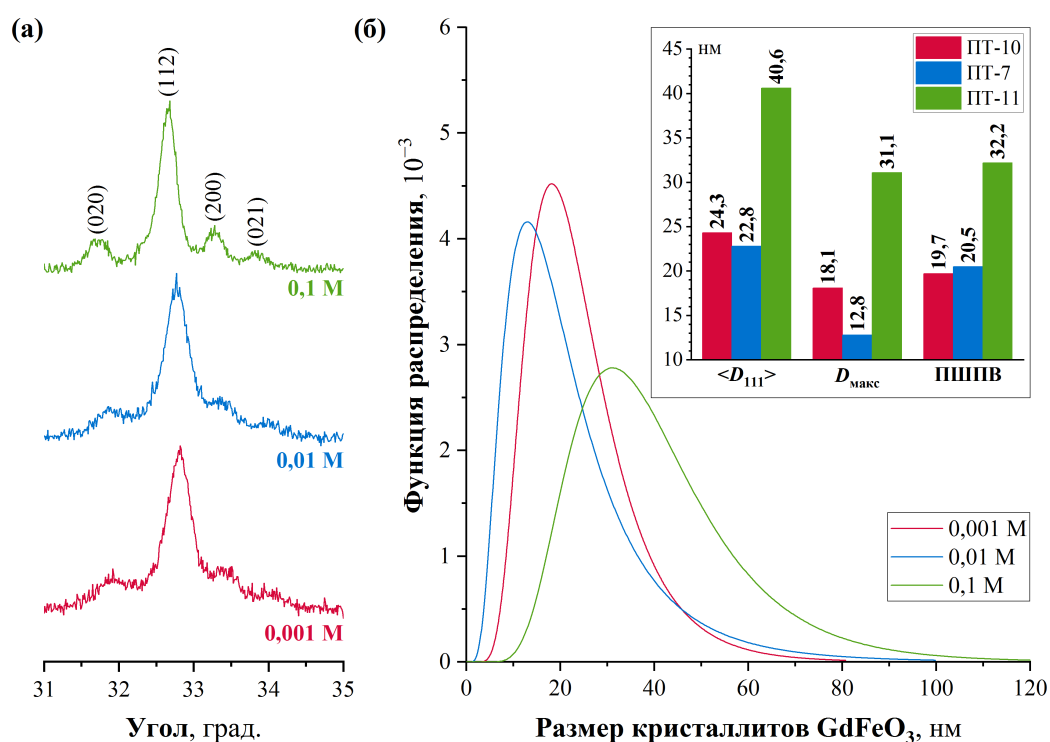


Рисунок 4.12 – (а) Нормализованные дифрактограммы продуктов термообработки ПТ-10, ПТ-7 и ПТ-11; (б) Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в этих продуктах по размерам. На вставке – сравнение характеристик этих распределений

Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в исследуемых продуктах по размерам представлены на рисунке 4.12(б), а сравнение характеристик этих распределений – на вставке к нему. Из этого рисунка следует, что при концентрациях катионов металлов $0,01 \text{ моль л}^{-1}$ средний размер кристаллитов GdFeO_3 наименьший ($\sim 23 \text{ нм}$). При снижении концентраций катионов металлов до $0,001 \text{ моль л}^{-1}$ средний размер кристаллитов GdFeO_3 незначительно увеличился ($\sim 24 \text{ нм}$). Распределения этих кристаллитов по размерам при обеих концентрациях узкие (ПШПВ $\approx 21 \text{ нм}$ и 20 нм соответственно), однако наивероятнейший размер кристаллитов в первом случае меньше ($\sim 13 \text{ нм}$ vs $\sim 18 \text{ нм}$). При увеличении концентраций катионов

металлов до $0,1 \text{ моль л}^{-1}$ средний размер кристаллитов GdFeO_3 увеличился до $\sim 41 \text{ нм}$, а распределение этих кристаллитов по размерам расширилось ($\text{ПШПВ} \approx 32 \text{ нм}$). Таким образом, при микрореакторном соосаждении кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при концентрациях катионов металлов $0,01$ и $0,001 \text{ моль л}^{-1}$, имеют средний размер на $\sim 44 \%$ и $\sim 40 \%$ соответственно меньше, чем кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при концентрациях катионов металлов $0,1 \text{ моль л}^{-1}$. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчёта ионных равновесий в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ » (см. п. 3.1).

Полученные результаты можно объяснить при рассмотрении классического механизма образования новой фазы из раствора. В случае высокой концентрации катионов металлов в реакционном растворе ($0,1 \text{ моль л}^{-1}$) при преодолении порога нуклеации большое количество зародышей новой фазы образуется, а из-за их высокой концентрации в растворе диффузионное расстояние между ними снижается, в результате чего массоперенос, в том числе из реакционного раствора, становится интенсивнее, а скорость роста частиц, следовательно, – выше. Поэтому образовавшиеся частицы соосаждённых гидроксидов были относительно большого размера, а кристаллиты GdFeO_3 , полученные после их термообработки, оказались сравнительно крупными. А в случае низких концентраций катионов металлов в реакционном растворе ($0,01$ и $0,001 \text{ моль л}^{-1}$) при преодолении порога нуклеации меньшее количество зародышей новой фазы образуется, т. е. их концентрация сравнительно невелика, что увеличивает константу диффузии и снижает скорость роста образующихся частиц из-за менее интенсивного массопереноса в реакционной среде. Поэтому при низких концентрациях катионов металлов рост частиц ограничивается диффузией, в результате чего образовавшиеся частицы соосаждённых гидроксидов были меньших размеров, а кристаллиты GdFeO_3 , полученные после их термообработки, оказались меньше по размеру.

4.4 Влияние расходов растворов исходных реагентов

Для исследования влияния расходов растворов исходных реагентов при микрореакторном соосаждении были синтезированы два образца соосаждённых гидроксидов – СГ-12 и СГ-13 – при расходе каждого из растворов реагентов, подаваемых в микрореактор, 100 и 400 мл мин^{-1} соответственно. Остальные условия соосаждения этих образцов (см. таблицу 2.1), а также условия их термообработки для получения продуктов ПТ-12 и ПТ-13 соответственно (см. п. 2.3.1.2) были одинаковыми. Результаты физико-химического анализа данных образцов были сопоставлены с результатами ранее синтезированного образца соосаждённых гидроксидов СГ-7 и продукта его термообработки ПТ-7, полученных при тех же условиях синтеза, но при расходах растворов исходных реагентов 200 мл мин^{-1} (см. таблицу 2.1 и п. 2.3.1.2).

Методом ПРД (см. п. 2.4.1.3 и п. 2.4.2.1) было установлено, что образцы соосаждённых гидроксидов СГ-12 и СГ-13, как и образец СГ-7, являются рентгеноаморфными, а рентгенофазовый анализ продуктов их термообработки, дифрактограммы которых представлены на **рисунке 4.13(а)**, показал, что, как и в случае продукта ПТ-7, продуктом синтеза является ромбический ортоферрит гадолиния (α -GdFeO₃) (ICSD 27278, пространственная группа № 62 – $Pbnm$) в основном с небольшим количеством кубического оксида тригадолиния пятижелеза(III) (феррита-граната гадолиния, c -Gd₃Fe₅O₁₂) (ICSD 27127, пространственная группа № 230 – $Ia-3d$), причина появления которого уже объяснена (см. п. 4.2.1.1).

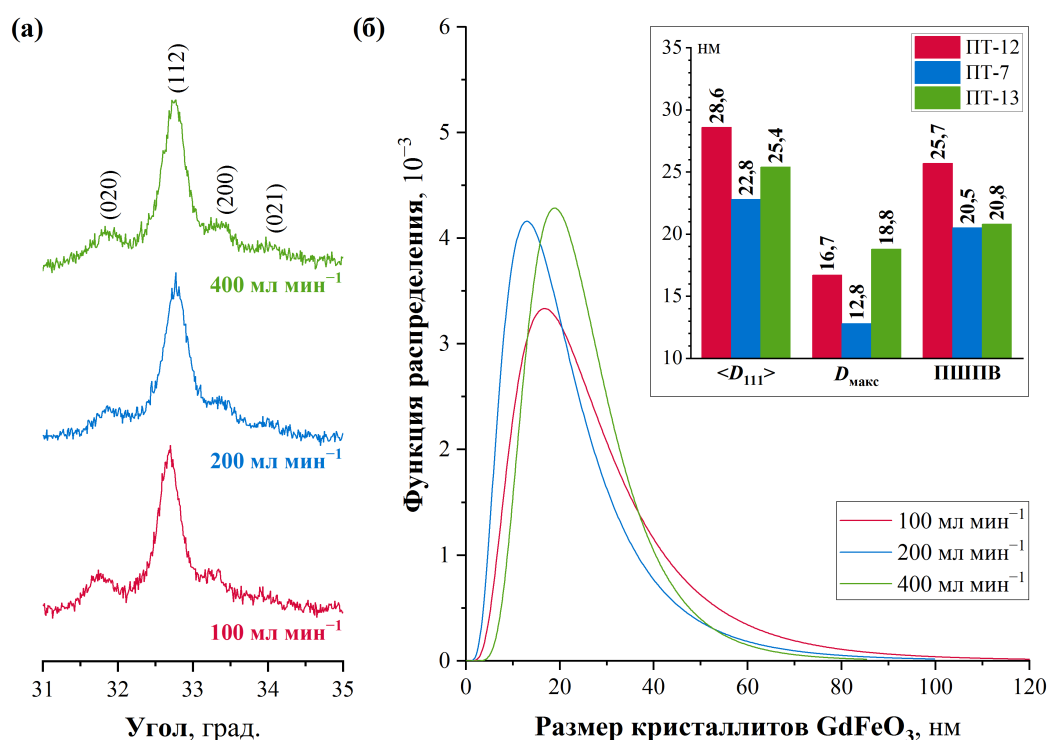


Рисунок 4.13 – (а) Нормализованные дифрактограммы продуктов термообработки ПТ-12, ПТ-7 и ПТ-13; (б) Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO₃ в этих продуктах по размерам. На вставке – сравнение характеристик этих распределений

Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO₃ в исследуемых продуктах по размерам представлены на **рисунке 4.13(б)**, а сравнение характеристик этих распределений – на вставке к нему. Из этого рисунка следует, что при расходах растворов исходных реагентов 200 мл мин⁻¹ средний размер кристаллитов GdFeO₃ наименьший (~23 нм). При увеличении расходов растворов исходных реагентов до 400 мл мин⁻¹ средний размер кристаллитов GdFeO₃ несущественно увеличился (~25 нм). Распределения этих кристаллитов по размерам при обоих расходах узкие (ПШПВ ≈ 21 нм), однако наивероятнейший размер кристаллитов в первом случае меньше (~13 нм vs ~19 нм). При снижении расходов растворов исходных реагентов до 100 мл мин⁻¹ средний размер кристаллитов GdFeO₃ увеличился до ~29 нм, а распределение этих

кристаллитов по размерам расширилось (ПШПВ ≈ 26 нм). Таким образом, кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при расходах растворов исходных реагентов 200 и 400 мл мин⁻¹, имеют средний размер на ~ 20 % и ~ 11 % соответственно меньше, чем кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при расходах растворов исходных реагентов 100 мл мин⁻¹.

Полученные результаты можно объяснить при рассмотрении конкурирующих двух основных механизмов агломерации: броуновской агломерации при скорости диссипации энергии менее 10^4 Вт кг⁻¹ (слабое микроперемешивание позволяет агломерировать недавно образовавшиеся частицы внутри жидкой пелены) и агломерации, вызванной сдвиговыми напряжениями, при скорости диссипации энергии более 10^4 Вт кг⁻¹ [163]. Таким образом, оптимальная величина скорости диссипации энергии с точки зрения агломерации составляет около 10^4 Вт кг⁻¹, что было определено как минимальный уровень «идеального» микроперемешивания [163,164]. Именно поэтому в случае расходов растворов исходных реагентов 200 мл мин⁻¹, при которых скорость диссипации энергии во всём объёме жидкой пелены составляет здесь $\sim 1,48 \times 10^4$ Вт кг⁻¹ [130], частицы соосаждённых гидроксидов и, следовательно, кристаллиты GdFeO_3 , полученные после их термообработки, имеют наименьший размер. Сравнительно невысокие расходы растворов исходных реагентов 100 мл мин⁻¹, при которых скорость диссипации энергии во всём объёме жидкой пелены составляет здесь $\sim 7,38 \times 10^3$ Вт кг⁻¹ [130] (менее 10^4 Вт кг⁻¹), недостаточно высоки для обеспечения приемлемого уровня микроперемешивания и броуновская агломерация в этом случае приводит к образованию кластеров соосаждённых гидроксидов; следовательно, кристаллиты GdFeO_3 , полученные после их термообработки, оказались крупнее. С другой стороны, расходы растворов исходных реагентов 400 мл мин⁻¹, при которых скорость диссипации энергии во всём объёме жидкой пелены составляет здесь $\sim 2,95 \times 10^4$ Вт кг⁻¹ [130] (более 10^4 Вт кг⁻¹), достаточно велики для обеспечения «идеального» микроперемешивания, но они сопровождаются агломерацией, вызванной сдвиговыми напряжениями, что тоже приводит к образованию кластеров соосаждённых гидроксидов и более крупных кристаллитов GdFeO_3 после их термообработки. Более подробную информацию по этой теме можно найти в нашей с соавторами работе [130].

4.5 Влияние угла столкновения струй растворов исходных реагентов

Для исследования влияния угла столкновения струй растворов исходных реагентов при микрореакторном соосаждении были синтезированы три образца соосаждённых гидроксидов – СГ-14, СГ-15 и СГ-16 – при углах столкновения струй растворов реагентов, подаваемых в микрореактор, 120, 150 и 180° соответственно. Остальные условия соосаждения этих образцов (см. **таблицу 2.1**), а также условия их термообработки для получения продуктов ПТ-14, ПТ-15 и ПТ-16

соответственно (см. п. 2.3.1.2) были одинаковыми. Результаты физико-химического анализа данных образцов были сопоставлены с результатами ранее синтезированного образца соосаждённых гидроксидов СГ-7 и продукта его термообработки ПТ-7, полученных при тех же условиях синтеза, но при угле столкновения струй растворов исходных реагентов 90° (см. таблицу 2.1 и п. 2.3.1.2).

Методом ПРД (см. п. 2.4.1.3 и п. 2.4.2.1) было установлено, что образцы соосаждённых гидроксидов СГ-14, СГ-15 и СГ-16, как и образец СГ-7, являются рентгеноаморфными, а рентгенофазовый анализ продуктов их термообработки, дифрактограммы которых представлены на рисунке 4.14(а), показал, что, как и в случае продукта ПТ-7, продуктом синтеза является ромбический ортоферрит гадолиния ($o\text{-GdFeO}_3$) (ICSD 27278, пространственная группа № 62 – $Pbnm$) в основном с небольшим количеством кубического оксида тригадолиния пятижелеза(III) (феррита-граната гадолиния, $c\text{-Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) (ICSD 27127, пространственная группа № 230 – $Ia-3d$), причина появления которого уже объяснена (см. п. 4.2.1.1).

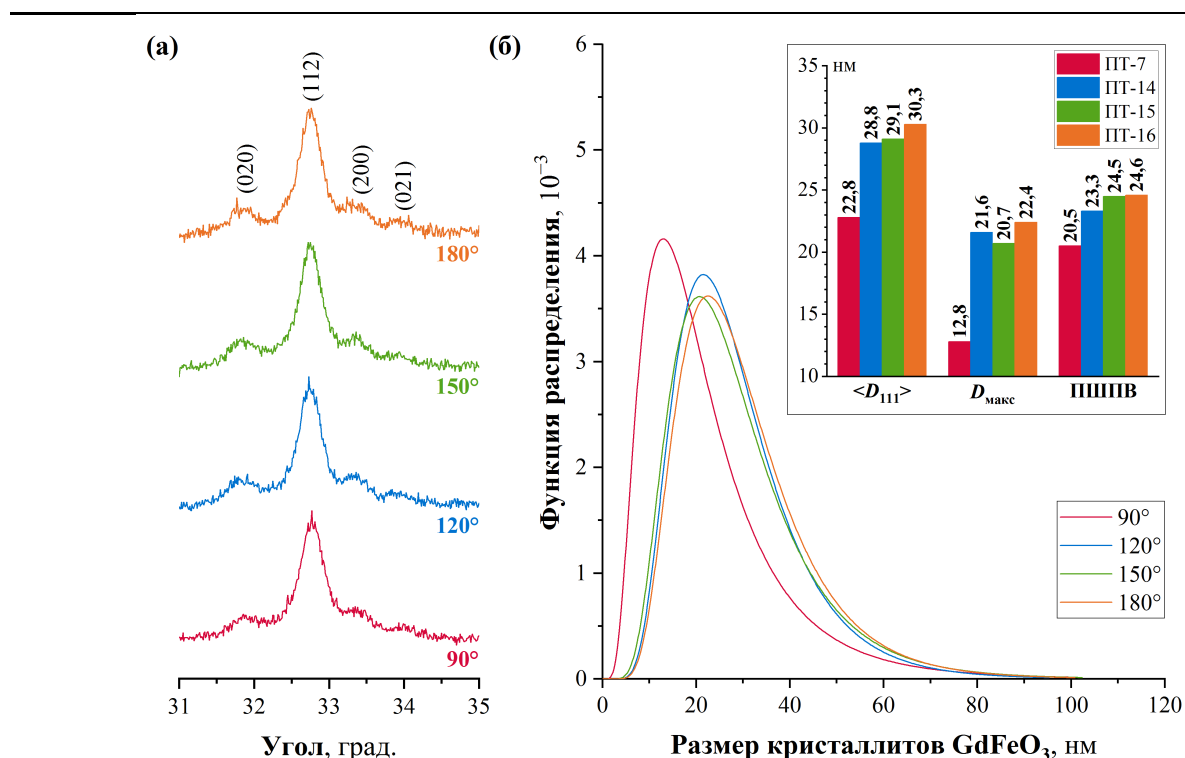


Рисунок 4.14 – (а) Нормализованные дифрактограммы продуктов термообработки ПТ-7, ПТ-14, ПТ-15 и ПТ-16; (б) Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в этих продуктах по размерам. На вставке – сравнение характеристик этих распределений

Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в исследуемых продуктах по размерам представлены на рисунке 4.14(б), а сравнение характеристик этих распределений – на вставке к нему. Из этого рисунка следует, что при угле столкновения струй растворов исходных реагентов 90° средний размер кристаллитов GdFeO_3 наименьший (~ 23 нм),

а распределение этих кристаллитов по размерам самое узкое (ПШПВ ≈ 21 нм). При увеличении угла столкновения струй растворов исходных реагентов до 120° средний размер кристаллитов GdFeO_3 увеличился до ~ 29 нм, а распределение этих кристаллитов по размерам несущественно расширилось (ПШПВ ≈ 23 нм). При увеличении угла столкновения струй растворов исходных реагентов до 150° средний размер кристаллитов GdFeO_3 практически не изменился (~ 29 нм), а при увеличении этого угла до 180° этот размер увеличился незначительно (~ 30 нм), причём распределения этих кристаллитов по размерам несущественно расширились (ПШПВ ≈ 25 нм). Таким образом, кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при угле столкновения струй растворов исходных реагентов 90° , имеют средний размер на $\sim 21\%$, $\sim 22\%$ и $\sim 25\%$ меньше, чем кристаллиты GdFeO_3 , синтезированные при углах столкновения струй растворов исходных реагентов 120° , 150° и 180° соответственно.

Полученные результаты также можно объяснить на основании минимального уровня скорости диссипации энергии, необходимого для «идеального» микроперемешивания ($\sim 10^4$ Вт кг $^{-1}$ [163,164]), выше которого агломерация, вызванная сдвиговыми напряжениями, усиливается (см. п. 4.4). Таким образом, в случае угла столкновения струй растворов исходных реагентов 90° , при котором скорость диссипации энергии во всём объёме жидкой пелены составляет здесь $\sim 1,48 \times 10^4$ Вт кг $^{-1}$ [130], частицы соосаждённых гидроксидов и, следовательно, кристаллиты GdFeO_3 , полученные после их термообработки, имеют наименьший размер. А при углах столкновения струй растворов исходных реагентов 120° , 150° и 180° скорость диссипации энергии во всём объёме жидкой пелены составляет здесь $\sim 1,56 \times 10^4$, $\sim 1,82 \times 10^4$ и $\sim 2,00 \times 10^4$ Вт кг $^{-1}$ соответственно [130], поэтому увеличение угла столкновения струй растворов исходных реагентов приводит к увеличению скорости диссипации энергии, что, в свою очередь, приводит к усилению агломерации, вызванной сдвиговыми напряжениями, и образованию кластеров соосаждённых гидроксидов; следовательно, кристаллиты GdFeO_3 , полученные после их термообработки, оказались крупнее. Более подробную информацию по этой теме можно найти в нашей с соавторами работе [130].

4.6 Влияние ультразвуковой обработки при соосаждении

Для исследования влияния ультразвуковой обработки при соосаждении были синтезированы два образца соосаждённых гидроксидов – СГ-17 и СГ-18 – с применением ультразвука на протяжении всего процесса соосаждения (ультразвуковое соосаждение) и без него (безультразвуковое соосаждение) соответственно (см. п. 2.3.1.1.3). Остальные условия соосаждения этих образцов (см. таблицу 2.1), а также условия их термообработки для получения продуктов ПТ-17 и ПТ-18 соответственно (см. п. 2.3.1.2) были одинаковыми.

4.6.1 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Методом ПРД (см. п. 2.4.1.3 и п. 2.4.2.1) было установлено, что образец соосаждённых гидроксидов, синтезированных без применения ультразвука (СГ-18), является рентгеноаморфным, а образец соосаждённых гидроксидов, синтезированных с применением ультразвука (СГ-17), содержит кристаллическую фазу, связанную с гидроксидом гадолиния. С другой стороны, рентгенофазовый анализ продуктов их термообработки, дифрактограммы которых представлены на **рисунке 4.15(а)**, показал, что продукт ПТ-17 является чистофазным и полностью состоит из ромбического ортоферрита гадолиния ($o\text{-GdFeO}_3$) (ICSD 27278, пространственная группа № 62 – $Pbnm$)⁵, а в случае продукта ПТ-18 основным продуктом синтеза является $o\text{-GdFeO}_3$, однако этот продукт содержит также небольшое количество кубического оксида тригадолиния пятижелеза(III) (феррита-граната гадолиния, $c\text{-Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) (ICSD 27127, пространственная группа № 230 – $Ia-3d$), причина появления которого уже объяснена (см. п. 4.2.1.1). Полученные результаты указывают на то, что ультразвуковая обработка при соосаждении, по-видимому, обеспечивает однородность исходного образца по фазовому составу за счёт улучшения процессов диффузии и перемешивания.

Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в исследуемых продуктах по размерам представлены на **рисунке 4.15(б)**, а сравнение характеристик этих распределений – на вставке к нему. Из этого рисунка следует, что с использованием ультразвуковой обработки средний размер кристаллитов GdFeO_3 на ~7 нм меньше, чем без неё (~25 нм vs ~31 нм). Кроме того, при применении ультразвука наивероятнейший размер этих кристаллитов на ~9 нм меньше, чем без него (~19 нм vs ~28 нм). Таким образом, ультразвуковая обработка при соосаждении привела к уменьшению среднего размера кристаллитов GdFeO_3 на ~21 % и уменьшению наивероятнейшего размера этих кристаллитов на ~31 %. Однако оба полученных распределения кристаллитов по размерам, согласно их значениям ПШПВ, имеют практически одинаковую ширину (~19 нм). Эти результаты также можно объяснить усилением диффузии и перемешивания при ультразвуковом соосаждении, что приводит к образованию частиц соосаждённых гидроксидов и, следовательно, кристаллитов GdFeO_3 после их термообработки с меньшим размером.

⁵Чистота продукта термообработки ПТ-17 по сравнению с продуктом термообработки образца соосаждённых гидроксидов СГ-0 при температуре 750 °С (см. п. 3.3.3) может быть обусловлена использованием гидроксида натрия другой марки (высшей чистоты) и/или ультразвуковой обработкой смеси отмытого образца соосаждённых гидроксидов СГ-17 с дистиллированной водой в ультразвуковой ванне перед сушкой (см. п. 2.3.1.2).

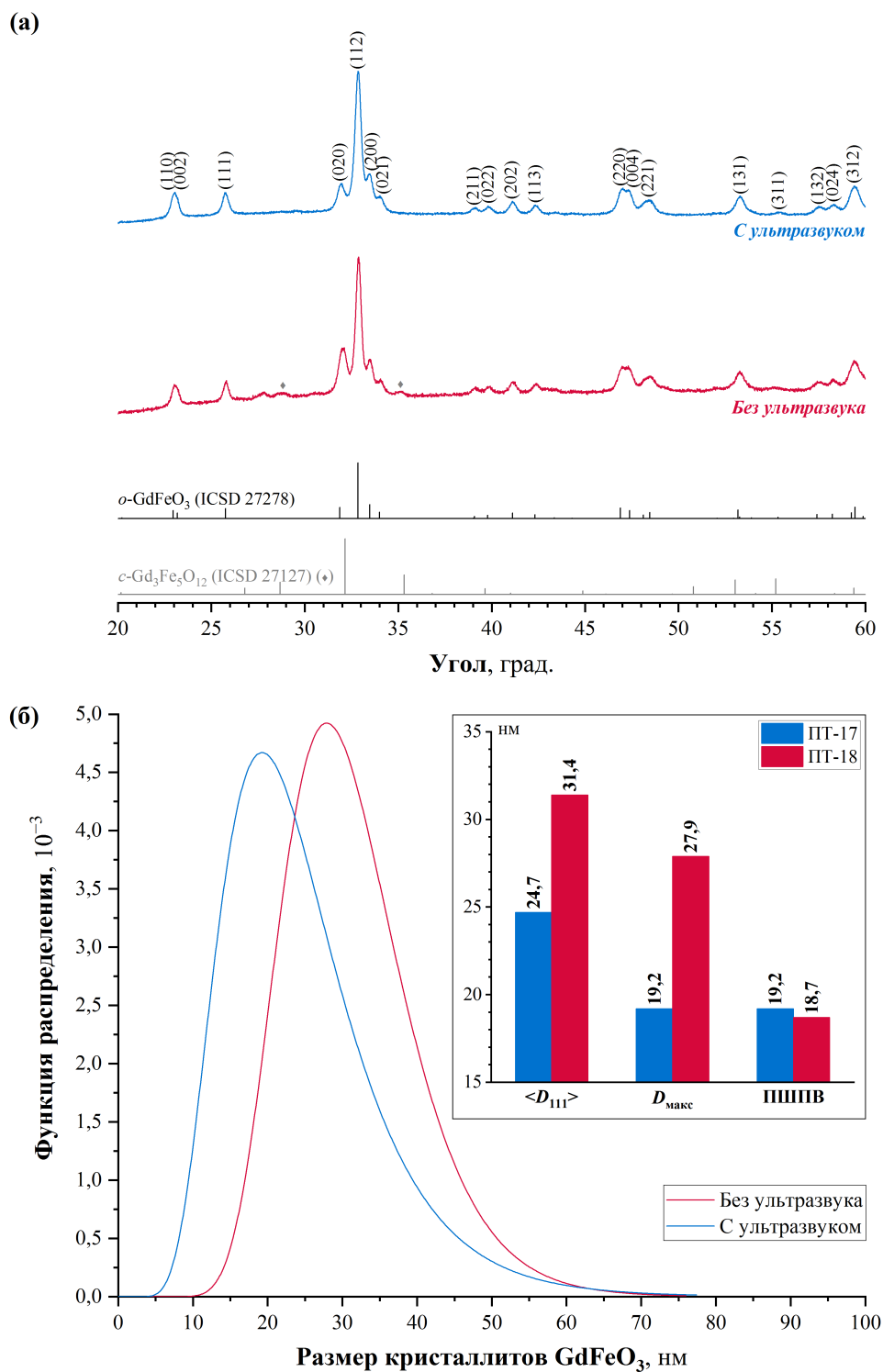


Рисунок 4.15 – **(а)** Нормализованные дифрактограммы продуктов термообработки ПТ-17 и ПТ-18; **(б)** Объёмно-взвешенные логнормальные распределения кристаллитов GdFeO_3 в этих продуктах по размерам. На вставке – сравнение характеристик этих распределений

4.6.2 Адсорбционно-структурный анализ

Методом АСА была определена удельная площадь поверхности нанокристаллов GdFeO_3 в

продуктах термообработки ПТ-17 и ПТ-18, а также размеры пор в этих продуктах (см. п. 2.4.2.3). Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота данных продуктов и распределения пор в них по ширине представлены на **рисунке 4.16(а)**; Общий объём пор, удельная площадь поверхности по БЭТ, характерный размер частиц и количество наночастиц в одном агрегате, как следует из данных АСА, представлены на **рисунке 4.16(б)**.

Согласно классификации ИЮПАК [159], все полученные изотермы адсорбции относятся к IV типу. Появление мезопор в исследуемых продуктах может быть обусловлено пространством между отдельными нанокристаллами GdFeO_3 , а появление макропор – пространством между агрегатами этих нанокристаллов. Однако ультразвуковая обработка при соосаждении привела к смещению распределения пор по ширине в сторону более крупных мезопор (см. вставку к **рисунку 4.16(а)**), что означает увеличение пространства между отдельными нанокристаллами GdFeO_3 и снижение степени их агрегации.

Как следует из **рисунка 4.16(б)**, при применении ультразвука общий объём пор в $\sim 3,7$ раза больше, чем без него ($\sim 110,8 \text{ мм}^3 \text{ г}^{-1}$ vs $\sim 29,6 \text{ мм}^3 \text{ г}^{-1}$), что подтверждает эффективность ультразвукового соосаждения в снижении степени агрегации нанокристаллов GdFeO_3 за счёт увеличения пространства между отдельными наночастицами, что ранее было выявлено в смещении распределения пор по ширине в продукте термообработки ПТ-17 в сторону более крупных мезопор (см. вставку к **рисунку 4.16(а)**). Именно поэтому нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием ультразвуковой обработки, имеют удельную площадь поверхности по БЭТ ($\sim 23,9 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) в $\sim 2,2$ раза больше, чем нанокристаллы GdFeO_3 , полученные без неё ($\sim 10,8 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). Характерные размеры частиц GdFeO_3 , рассчитанные по удельной площади поверхности по БЭТ и рентгеновской плотности (см. п. 2.4.2.3), превышают соответствующие значения среднего размера кристаллитов, рассчитанные на основе уширения рентгеновских линий (см. п. 4.6.1), что, как отмечалось ранее, указывает на агрегацию нанокристаллов GdFeO_3 . Однако частицы GdFeO_3 в продукте ПТ-17 имеют характерный размер ($\sim 34 \text{ нм}$) на $\sim 55 \%$ меньше, чем частицы GdFeO_3 в продукте ПТ-18 ($\sim 76 \text{ нм}$). Сравнивая характерные размеры частиц с соответствующими средними размерами кристаллитов, было обнаружено, что нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием безультразвукового соосаждения, агрегируются сильнее, чем нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием ультразвукового соосаждения (~ 14 наночастиц/агрегат vs ~ 3 наночастицы/агрегат). Таким образом, ультразвуковая обработка при соосаждении привела к снижению степени агрегации образующихся нанокристаллов GdFeO_3 в $\sim 5,3$ раза.

4.6.3 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

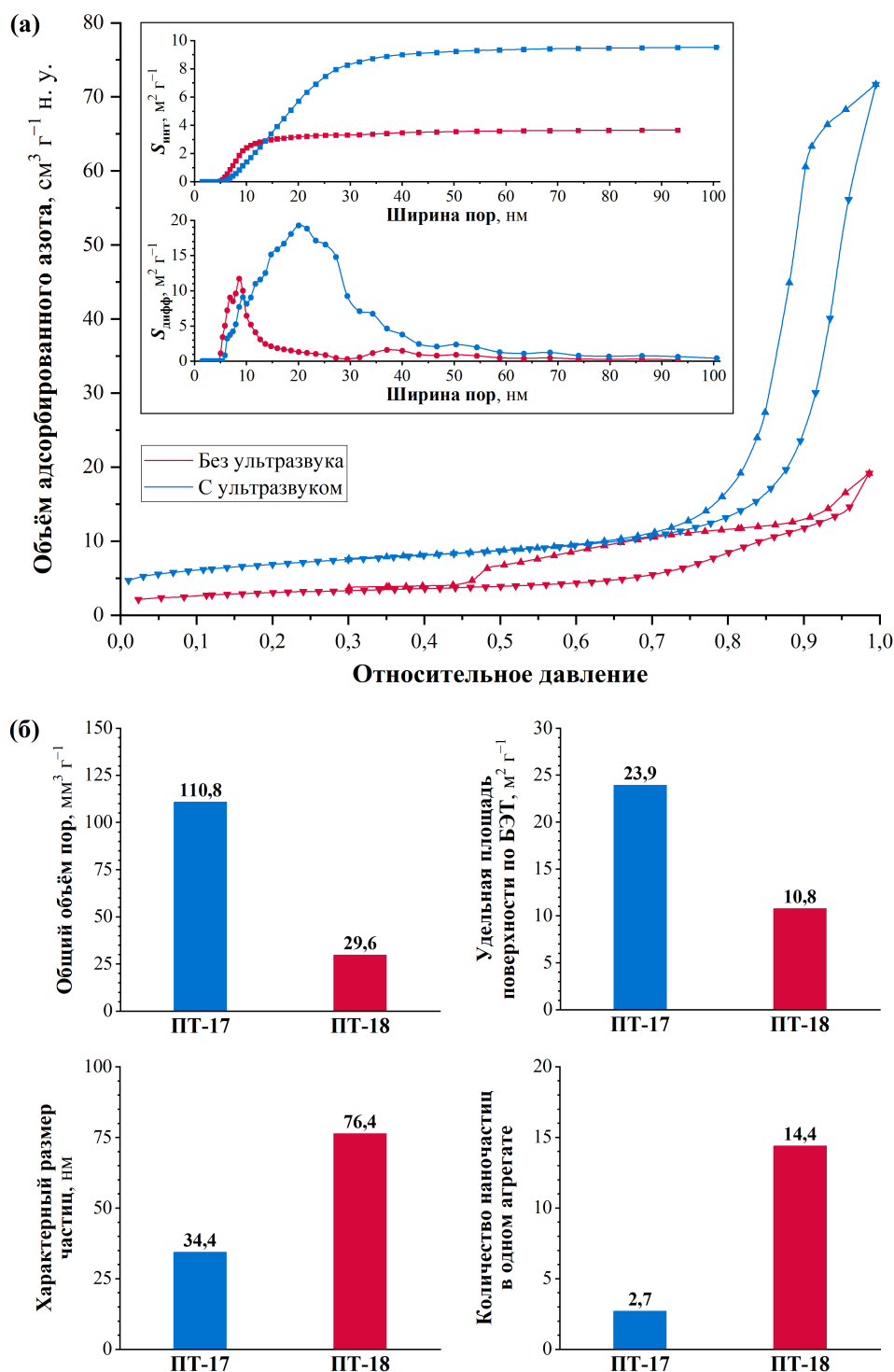


Рисунок 4.16 – (а) Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота продуктов термообработки ПТ-17 и ПТ-18. На вставках представлены распределения пор в данных продуктах по ширине; **(б)** Сравнение данных АСА этих продуктов

Методом ПЭМ ВР была исследована морфология нанокристаллов GdFeO_3 в продуктах термообработки ПТ-17 и ПТ-18 (см. п. 2.4.2.5); ПЭМ-изображения представлены на **рисунке 4.17**.

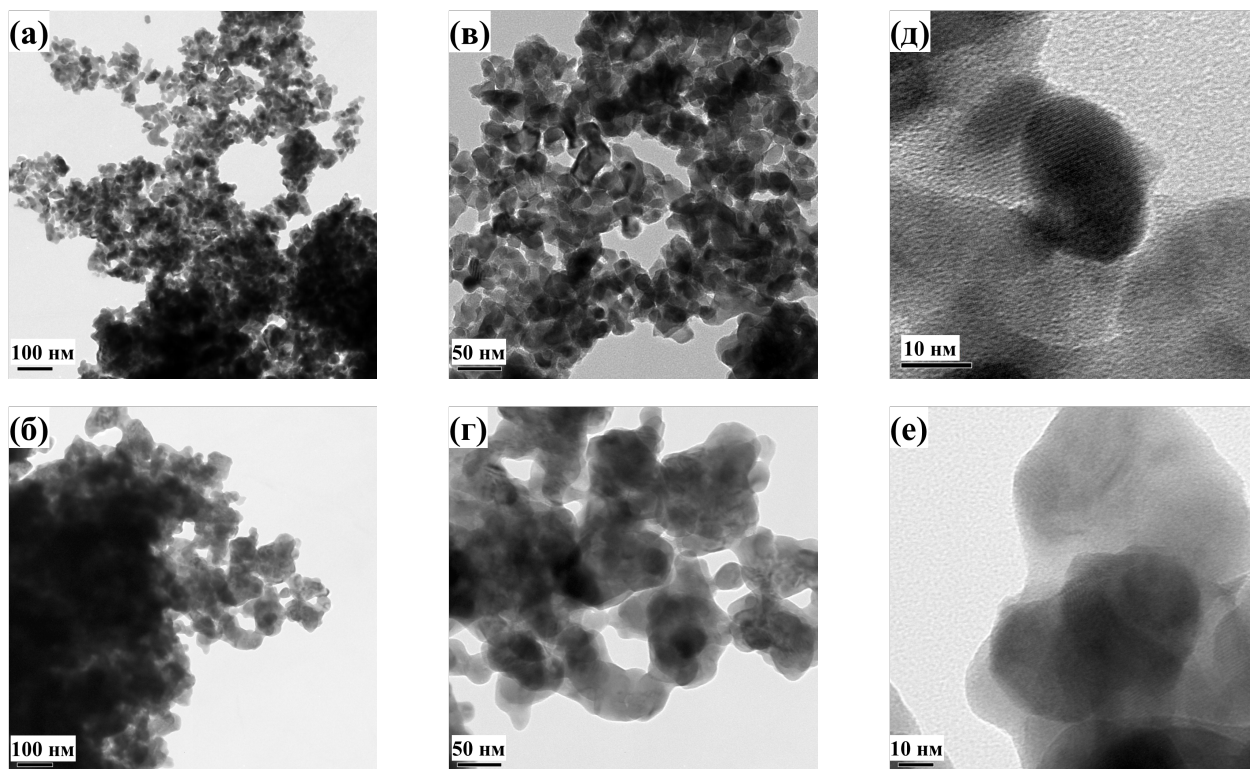


Рисунок 4.17 – ПЭМ-изображения нанокристаллов GdFeO_3 в продуктах термообработки ПТ-17 ((а), (в) и (д)) и ПТ-18 ((б), (г) и (е))

Обзорные ПЭМ-изображения (рисунки 4.17(а), (б), (в) и (г)) показывают схожую морфологию нанокристаллов GdFeO_3 , но заметную разницу как в их размере, так и в степени их агрегации. Видно, что размер кристаллитов GdFeO_3 , полученных с использованием ультразвукового соосаждения (рисунки 4.17(а) и (в)), меньше размера кристаллитов GdFeO_3 , полученных с использованием безультразвукового соосаждения (рисунки 4.17(б) и (г)), и это прямое наблюдение хорошо согласуется с данными ПРД (см. п. 4.6.1). Кроме того, степень агрегации нанокристаллов GdFeO_3 в продукте ПТ-18 (рисунки 4.17(б) и (г)), по-видимому, выше, чем степень агрегации в продукте ПТ-17 (рисунки 4.17(а) и (в)), в котором больше отдельных частиц и межчастичного пространства, определяющего площадь поверхности этих нанокристаллов, что хорошо согласуется с данными АСА (см. п. 4.6.2). Это подтверждает эффективность ультразвуковой обработки при соосаждении как в уменьшении размера частиц GdFeO_3 , так и в снижении их склонности к агрегации.

Морфология отдельных наночастиц GdFeO_3 в обоих продуктах близка к изометрической с небольшим эллипсоидным искажением. Наблюдаемые наночастицы являются монокристаллическими, что подтверждается наличием визуально фиксированных атомных плоскостей при большом увеличении (рисунки 4.17(д) и (е)).

Обобщая результаты настоящей главы, можно сказать, что для синтеза нанокристаллов

GdFeO₃ меньших размеров и меньшей степени агрегации микрореакторное соосаждение превосходит классическое, а ультразвуковое соосаждение – безультразвуковое. В исследованных условиях микрореакторного соосаждения кристаллиты GdFeO₃ с наименьшим средним размером получаются при температуре растворов исходных реагентов 0 °С, концентрациях катионов металлов 0,01 моль л⁻¹, расходах растворов исходных реагентов 200 мл мин⁻¹ и угле столкновения их струй 90°. При ультразвуковом соосаждении удельная площадь поверхности образующихся нанокристаллов GdFeO₃ по БЭТ увеличилась в ~2,2 раза, а степень их агрегации снизилась в ~5,3 раза.

ГЛАВА 5

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ОБРАЗУЮЩИХСЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ**

Данная глава посвящена установлению влияния условий соосаждения, включая влияния методики (типа) соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении, на магнитные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки, а также на МРТ-контрастные свойства этих нанокристаллов в приготовленных коллоидных растворах. На данном этапе образцы исследовали методами мёссбауэровской спектроскопии, вибрационной магнитометрии, ААС и ПМР. Большинство результатов, представленных в этой главе, является результатами наших с соавторами опубликованных статей [129,130,146,150].

**5.1 Влияние условий соосаждения на магнитные свойства
образующихся нанокристаллов GdFeO_3** **5.1.1 Влияние методики (типа) соосаждения**

Для исследования влияния методики (типа) соосаждения на магнитные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3 продукты термообработки ПТ-4 и ПТ-7, полученные с использованием классического (обратного) и микрореакторного соосаждения соответственно и в которых кристаллиты GdFeO_3 имеют наименьший средний размер (см. п. 4.2, п. 4.3, п. 4.4 и п. 4.5), были исследованы методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , а также продукты термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3, полученные с использованием прямого, обратного и микрореакторного соосаждения соответственно (см. п. 4.1), были исследованы методом вибрационной магнитометрии.

5.1.1.1 Мёссбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe

Методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe было изучено состояние атомов изотопа железа-57 в продуктах термообработки ПТ-4 и ПТ-7 для определения особенностей магнитной структуры нанокристаллов GdFeO_3 в этих продуктах (см. п. 2.4.2.7); спектры представлены на **рисунках 5.1(а) и (б)** соответственно. Наблюдаемые компоненты полученных спектров и их параметры, включая изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление Δ , эффективное сверхтонкое магнитное поле $H_{\text{эфф}}$ и относительное количество (долю) w , представлены в **таблице 5.1**.

Как следует из **рисунка 5.1(а)**, мёссбауэровский спектр ^{57}Fe в продукте термообработки

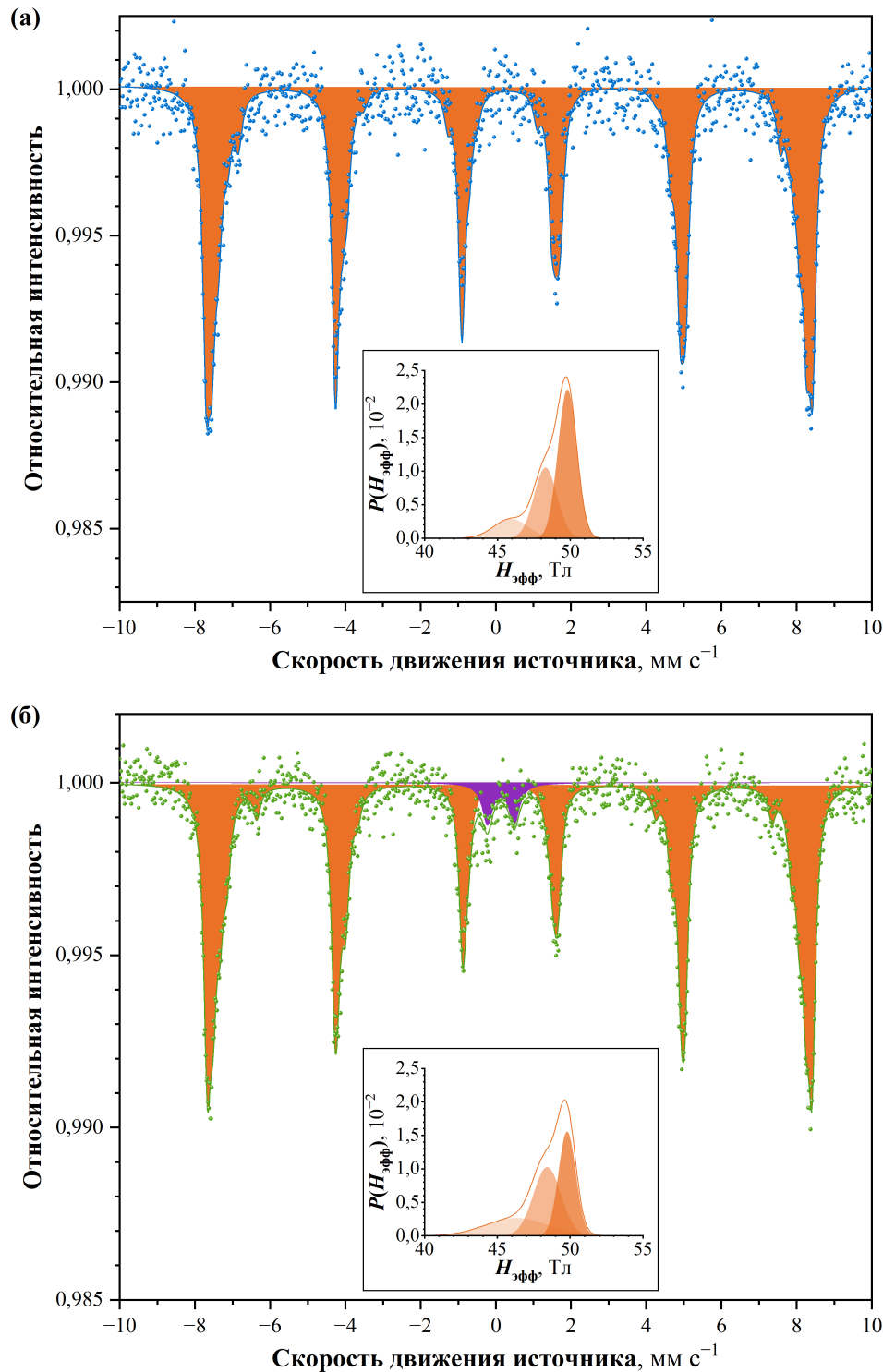


Рисунок 5.1 – Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe в продуктах термообработки ПТ-4 **(а)** и ПТ-7 **(б)**. На вставках показаны соответствующие распределения эффективного сверхтонкого магнитного поля. ПТ-4 состоит из одного компонента – секстетного; следовательно, в этом продукте присутствует магнитоупорядоченная фаза. Эффективное сверхтонкое магнитное поле наблюдаемого секстета соответствует ромбическому ортоферриту гадолиния ($o\text{-GdFeO}_3$) [165]. Распределение эффективного сверхтонкого магнитного поля, представленное на вставке к **рисунку 5.1(а)**, имеет тримодальный характер, т. е. наблюдаемый секстет, соответствующий магнитоупорядоченной фазе

Таблица 5.1 – Параметры наблюдаемого(ых) компонента(ов) мёссбауэровских спектров ^{57}Fe в продуктах термообработки ПТ-4 и ПТ-7

Продукт термообработки	Компонент(ы) спектра		δ , мм с ⁻¹	Δ , мм с ⁻¹	$H_{\text{эфф}}$, Тл	w , %
ПТ-4	секстет	$S1$	$0,363 \pm 0,002$	$0,008 \pm 0,003$	$49,8 \pm 0,1$	55,1
		$S2$	$0,355 \pm 0,005$	$0,011 \pm 0,003$	$48,3 \pm 0,1$	32,0
		$S3$	$0,351 \pm 0,007$	$0,038 \pm 0,011$	$45,9 \pm 0,1$	12,9
ПТ-7	секстет	$S1$	$0,368 \pm 0,010$	(< 0,005)	$49,8 \pm 0,1$	36,3
		$S2$	$0,377 \pm 0,013$	(< 0,005)	$48,2 \pm 0,1$	37,9
		$S3$	$0,388 \pm 0,017$	(< 0,005)	$46,3 \pm 0,1$	21,9
	дублет	$D1$	$0,137 \pm 0,018$	$0,696 \pm 0,034$	—	3,9

$o\text{-GdFeO}_3$, состоит из трёх составляющих: $S1$, $S2$ и $S3$. Хорошо известно, что GdFeO_3 представляет собой антиферромагнетик со слабым ферромагнитным моментом, который возникает из-за небольшого искажения его кристаллической структуры от идеальной перовскитной структуры, что приводит к скосу спинов катионов железа(III) и их отклонению от антипараллелизма. Поэтому составляющие секстета $S1$ и $S2$, имеющие близкие значения эффективного сверхтонкого магнитного поля ($\sim 49,8$ и $\sim 48,3$ Тл соответственно), предположительно связаны с двумя магнитоупорядоченными подрешётками катионов Fe^{3+} , а составляющая секстета $S3$, имеющая меньшее значение эффективного сверхтонкого магнитного поля ($\sim 45,9$ Тл) и меньшую долю (~ 13 %), может быть связана с вкладом искажённой кристаллической и магнитной структуры поверхности нанокристаллов GdFeO_3 . Таким образом, наличие этих трёх составляющих наблюдаемого секстета обусловлено сложными структурными особенностями нанокристаллов GdFeO_3 в исследуемом продукте.

Как следует из **рисунка 5.1(б)**, мёссбауэровский спектр ^{57}Fe в продукте термообработки ПТ-7 состоит из двух компонентов: секстетного и дублетного; следовательно, в этом продукте присутствуют магнитоупорядоченная и магнитно-разупорядоченная фазы. Эффективное сверхтонкое магнитное поле наблюдаемого секстета соответствует $o\text{-GdFeO}_3$ [165], а наблюдаемый дублет может быть связан с кубическим ферритом-гранатом гадолиния ($c\text{-Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), ранее обнаруженным методом ПРД (см. п. 4.2.2.1), и его доля оценивается в ~ 4 %. Распределение эффективного сверхтонкого магнитного поля, представленное на вставке к **рисунку 5.1(б)**, как и в случае продукта ПТ-4 (см. вставку к **рисунку 5.1(а)**), имеет тримодальный характер, т. е. наблюдаемый секстет, соответствующий преобладающей магнитоупорядоченной фазе $o\text{-GdFeO}_3$, состоит из трёх составляющих: $S1$, $S2$ и $S3$. Как обсуждалось ранее, составляющие секстета $S1$ и $S2$, имеющие близкие значения эффективного сверхтонкого магнитного поля ($\sim 49,8$ и $\sim 48,2$ Тл

соответственно), предположительно связаны с двумя магнитоупорядоченными подрешётками катионов Fe^{3+} , а составляющая секстета S_3 , имеющая меньшее значение эффективного сверхтонкого магнитного поля ($\sim 46,3$ Тл) и меньшую долю ($\sim 22\%$), может быть связана с вкладом искажённой кристаллической и магнитной структуры поверхности нанокристаллов GdFeO_3 . Аналогичным образом, наличие этих трёх составляющих наблюдаемого секстета обусловлено сложными структурными особенностями нанокристаллов GdFeO_3 в исследуемом продукте.

Необходимо отметить, что магнитно-разупорядоченная фаза $c\text{-Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, ранее обнаруженная в продукте ПТ-4 методом ПРД (см. п. 4.2.1.1), не была обнаружена при исследовании этого продукта методом мёссбауэровской спектроскопии, скорее всего, из-за низкой статистикой анализа, проведённого этим методом.

5.1.1.2 Вибрационная магнитометрия

Методом вибрационной магнитометрии были исследованы зависимости намагниченности продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 от напряжённости магнитного поля при температуре 298 К (см. п. 2.4.2.8); результаты представлены на рисунке 5.2.

Согласно рисунку 5.2, все наблюдаемые зависимости намагниченности от напряжённости магнитного поля имеют S-образную форму с отсутствием выхода на насыщение намагниченности даже при высокой напряжённости магнитного поля (~ 45 кЭ), что с учётом низких значений остаточной намагниченности ($\sim 0,013\text{--}0,069$ эме г^{-1}) может указывать на суперпарамагнитный характер полученных нанокристаллов GdFeO_3 [166]. Однако высокие значения коэрцитивной силы ($\sim 179\text{--}570$ Э), низкие значения намагниченности при напряжённости магнитного поля ~ 45 кЭ ($\sim 1,41\text{--}2,82$ эме г^{-1}) и явные петли магнитного гистерезиса – по крайней мере, в случае продуктов термообработки ПТ-1 и ПТ-2 – свидетельствуют о более сложной магнитной структуре исследуемых продуктов.

Поскольку нанокристаллы GdFeO_3 в исследуемых продуктах находятся в виде агрегатов, как следует из результатов АСА (см. п. 4.1.3), то наблюдаемые зависимости намагниченности от напряжённости магнитного поля характеризуют не отдельные нанокристаллы GdFeO_3 , а их агрегаты. Именно поэтому, несмотря на низкие значения остаточной намагниченности и отсутствие насыщения намагниченности при высокой напряжённости магнитного поля, всё же наблюдаются высокие значения коэрцитивной силы.

При приложении к исследуемым продуктам внешнего магнитного поля максимальной напряжённостью (~ 45 кЭ) внутренние магнитные моменты агрегатов суперпарамагнитных нанокристаллов GdFeO_3 выравниваются вдоль приложенного внешнего магнитного поля, в результате

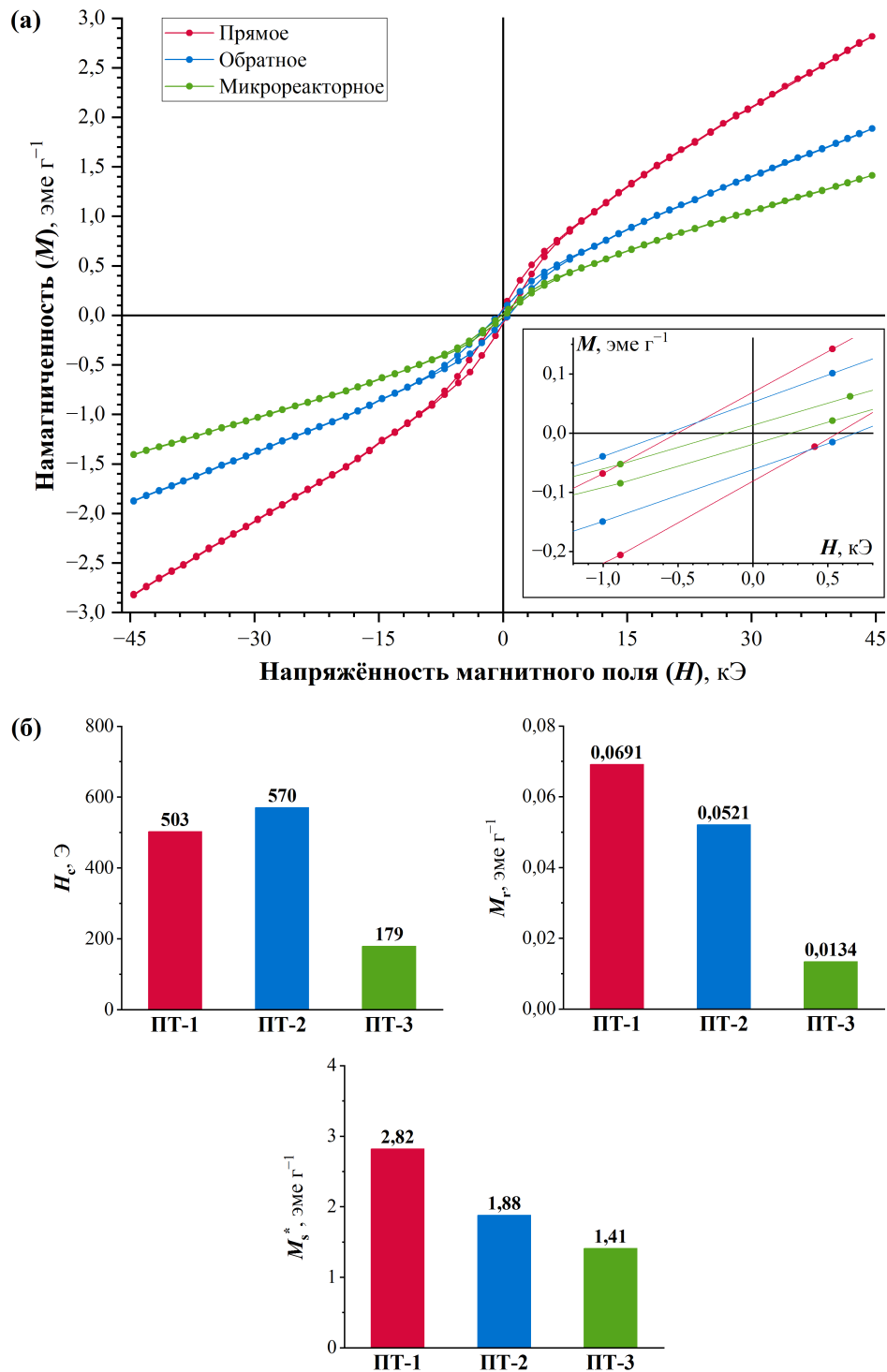


Рисунок 5.2 – (а) Зависимости намагниченности продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 от напряжённости магнитного поля при температуре 298 К; (б) Сравнение магнитных характеристик этих продуктов: H_c – коэрцитивная сила; M_r – остаточная намагниченность; M_s^* – намагниченность при максимальной напряжённости магнитного поля (~45 кЭ)

чего возникает чистая намагниченность, но насыщения намагниченности не происходит из-за наличия неупорядоченных поверхностно-связанных магнитных моментов этих агрегатов [167]. При уменьшении напряжённости приложенного внешнего магнитного поля до нуля и движении

вниз по петле магнитного гистерезиса сохраняется небольшая остаточная намагниченность, обусловленная наличием магнитных моментов агрегатов сильносвязанных нанокристаллов GdFeO_3 , коллективное поведение которых характерно для ферромагнетиков [168]. Этим объясняются высокие значения размагничивающего внешнего магнитного поля, которое затем необходимо приложить к исследуемым продуктам, чтобы довести их намагниченность до нуля. Полученные результаты ясно показывают, что магнитное поведение отдельных суперпарамагнитных нанокристаллов GdFeO_3 существенно отличается от магнитного поведения их агрегатов. Более подробную информацию по этой теме можно найти в нашей с соавторами работе [129].

Стоит отметить, что, как следует из **рисунка 5.2(б)**, коэрцитивная сила при микрореакторном соосаждении (~ 179 Э) в $\sim 2,8$ раза меньше, чем при прямом соосаждении (~ 503 Э), и в $\sim 3,2$ раза меньше, чем при обратном соосаждении (~ 570 Э). Кроме того, остаточная намагниченность при микрореакторном соосаждении ($\sim 0,0134$ эме г^{-1}) в $\sim 5,2$ раза меньше, чем при прямом соосаждении ($\sim 0,0691$ эме г^{-1}), и в $\sim 3,9$ раза меньше, чем при обратном соосаждении ($\sim 0,0521$ эме г^{-1}). Это в очередной раз подтверждает преимущества микрореакторного соосаждения перед классическим при синтезе нанокристаллов GdFeO_3 .

5.1.2 Влияние ультразвуковой обработки при соосаждении

Для исследования влияния ультразвуковой обработки при соосаждении на магнитные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3 продукты термообработки ПТ-17 и ПТ-18, полученные с использованием ультразвукового и безультразвукового соосаждения соответственно (см. **п. 4.6**), были исследованы методом вибрационной магнитометрии (см. **п. 2.4.2.8**).

5.1.2.1 Влияние температуры

Температурные зависимости намагниченности продуктов термообработки ПТ-17 и ПТ-18 при напряжённости магнитного поля 50 Э представлены на **рисунке 5.3**.

Представленные зависимости намагниченности исследуемых продуктов были получены во внешнем магнитном поле напряжённостью 50 Э, недостаточной для их намагничивания; однако ферримагнитный вклад фазы феррита-граната гадолиния ($c\text{-Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), ранее обнаруженной в продукте термообработки ПТ-18 методом ПРД (см. **п. 4.6.1**), хорошо виден по температурной зависимости намагниченности этого продукта. Известно, что ферримагнитное упорядочение характеризуется наличием двух магнитных подрешёток с разными температурами Кюри, а при температуре компенсации вклады встречных магнитных моментов подрешёток компенсируются. В

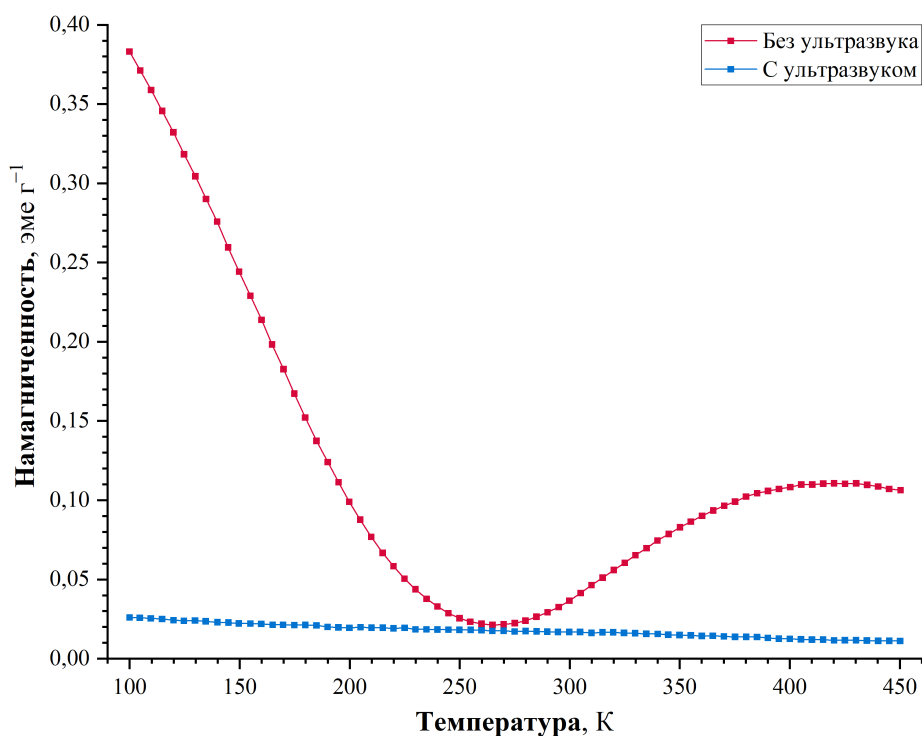


Рисунок 5.3 – Температурные зависимости намагниченности продуктов термообработки ПТ-17 и ПТ-18 при напряжённости магнитного поля 50 Э

случае продукта ПТ-18 температура компенсации составляет 267 К, что близко к температурам компенсации объёмного (286 К) и плёночного (295 К) $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [169]. А в случае продукта ПТ-17, в котором отсутствует примесная фаза феррита-граната гадолиния (см. п. 4.6.1), типичная для ферримагнетика температурная зависимость намагниченности не наблюдается.

5.1.2.2 Влияние напряжённости магнитного поля

Зависимости намагниченности продуктов термообработки ПТ-17 и ПТ-18 от напряжённости магнитного поля при температурах 300 К и 100 К представлены на **рисунках 5.4(а) и(б)** соответственно.

Как отмечалось ранее, GdFeO_3 является антиферромагнетиком со слабым ферромагнитным моментом (см. п. 5.1.1.1), тем не менее частицы размером от 40 нм до микронов находятся в парамагнитном состоянии [85,96,111]. Принятие однозначного решения о типе магнитного упорядочения в продукте термообработки ПТ-17 весьма проблематично, поскольку распределение кристаллитов GdFeO_3 в нём по размерам близко к критическому размеру частиц, найденному ранее и дающему верхний предел размера частиц GdFeO_3 с суперпарамагнитным упорядочением [111]. Однако общий вид температурной зависимости (**рисунок 5.3**) и абсолютные значения намагниченности аналогичны результатам предыдущей работы, из которой, предположительно,

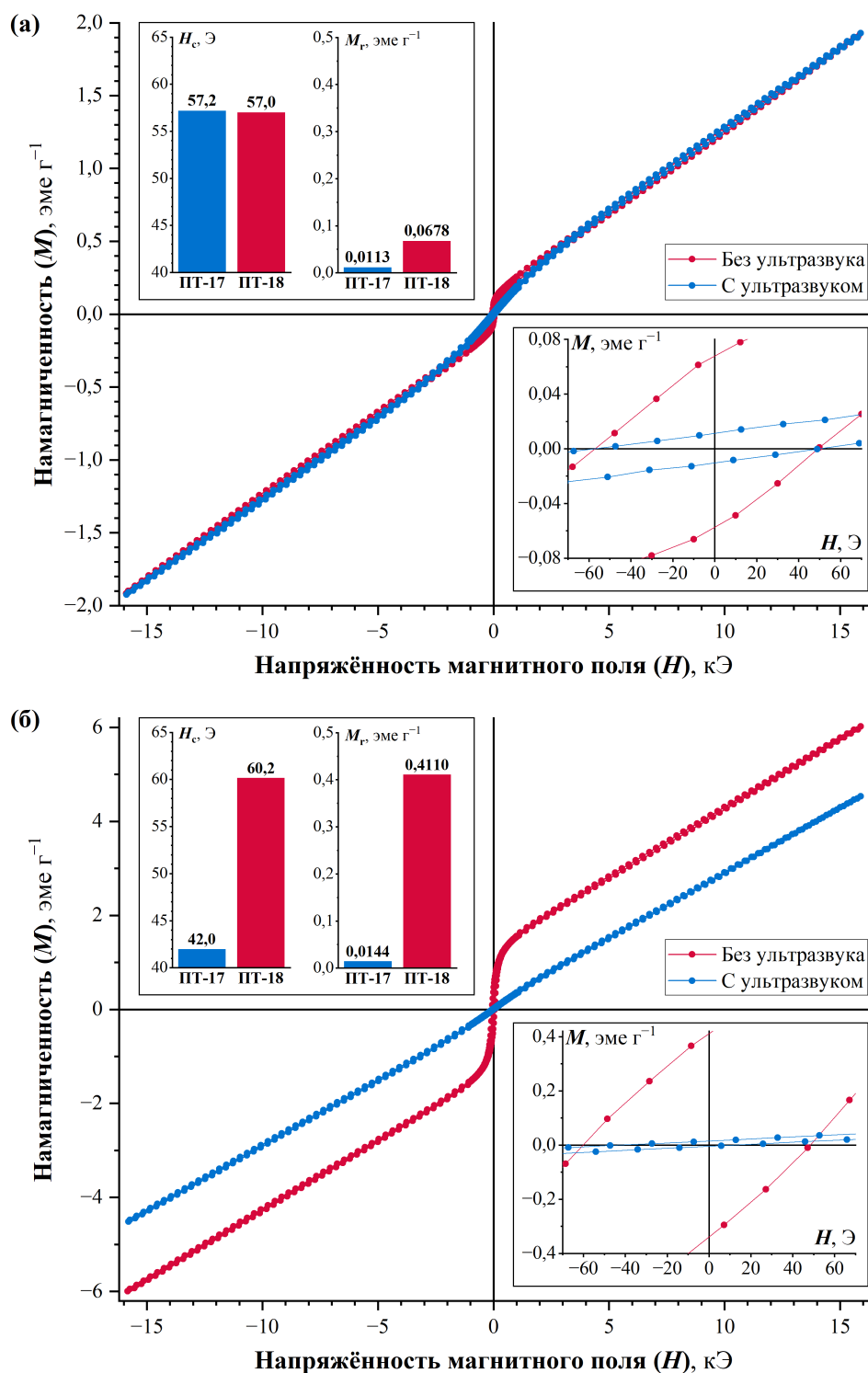


Рисунок 5.4 – Зависимости намагниченности продуктов термообработки ПТ-17 и ПТ-18 от напряжённости магнитного поля при температурах 300 К **(а)** и 100 К **(б)**. На вставках – сравнение соответствующих магнитных характеристик этих продуктов

следует, что часть частиц находится в суперпарамагнитном состоянии, а другая часть – в парамагнитном [87]. Следует отметить, что S-образная форма зависимости намагниченности продукта ПТ-17 от напряжённости магнитного поля слабо проявляется и видна только при построении этой зависимости в логарифмическом масштабе по оси ординат.

Согласно **рисунку 5.4**, все наблюдаемые зависимости намагниченности от напряжённости магнитного поля характеризуются отсутствием выхода на насыщение намагниченности (значения намагниченности при напряжённости магнитного поля ~ 16 кЭ составляют $\sim 1,93$ эме г $^{-1}$ и $\sim 4,53$ эме г $^{-1}$ для продукта ПТ-17 и $\sim 1,93$ эме г $^{-1}$ и $\sim 6,02$ эме г $^{-1}$ для продукта ПТ-18 при температурах 300 К и 100 К соответственно), а также низкими значениями остаточной намагниченности ($\sim 0,0113$ – $0,4110$ эме г $^{-1}$). Коэрцитивная сила обоих исследуемых продуктов при температуре 300 К примерно одинакова (~ 57 Э), но при температуре 100 К коэрцитивная сила продукта ПТ-17 ($\sim 42,0$ Э) на ~ 30 % меньше, чем у продукта ПТ-18 ($\sim 60,2$ Э). Такое уменьшение коэрцитивной силы обусловлено перестановкой магнитных подрешёток, наличие которой характерно для GdFeO_3 . Кроме того, остаточная намагниченность продукта ПТ-17 меньше, чем у продукта ПТ-18 в ~ 6 раз при температуре 300 К ($\sim 0,0113$ эме г $^{-1}$ vs $\sim 0,0678$ эме г $^{-1}$) и в $\sim 28,5$ раза при температуре 100 К ($\sim 0,0144$ эме г $^{-1}$ vs $\sim 0,4110$ эме г $^{-1}$). Это можно объяснить наличием в продукте ПТ-18 фазы феррита-граната гадолиния, тогда как продукт ПТ-17 является чистофазным (см. п. 4.6.1).

Полученные значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности исследуемых продуктов в несколько раз меньше представленных в предыдущих работах [96,170]. Объяснение такого несоответствия кроется в разнице размеров частиц [171] (частицы здесь в ~ 3 раза меньше): уменьшение размера приводит к возрастанию роли скоса магнитных моментов на поверхности частиц, что, в свою очередь, приводит к изменению соотношения объёмного и поверхностного вкладов в магнитные свойства частиц [172]. Также стоит отметить, что появление частиц в суперпарамагнитном состоянии оказывает влияние на магнитные характеристики продукта. Таким образом, ультразвуковая обработка при соосаждении привела к улучшению ферромагнитного поведения с возможным суперпарамагнитным состоянием продукта ПТ-17 за счёт повышения фазовой однородности.

5.2 Влияние условий соосаждения на МРТ-контрастные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3

5.2.1 Влияние методики (типа) соосаждения

Для исследования влияния методики (типа) соосаждения на МРТ-контрастные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3 коллоидные растворы, приготовленные на основе продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 (см. п. 2.3.2), полученных с использованием прямого, обратного и микрореакторного соосаждения соответственно (см. п. 4.1), были исследованы методом ПМР для измерения времён спин–решёточной (продольной, T_1) и спин–спиновой (поперечной, T_2) релаксации протонов воды (см. п. 2.4.3.3).

Зависимости скоростей продольной и поперечной релаксации от концентрации исследуемых нанокристаллов GdFeO_3 в приготовленных коллоидных растворах представлены на **рисунке 5.5**, а сравнение значений соответствующих релаксивностей и их соотношения – на **рисунке 5.6**.

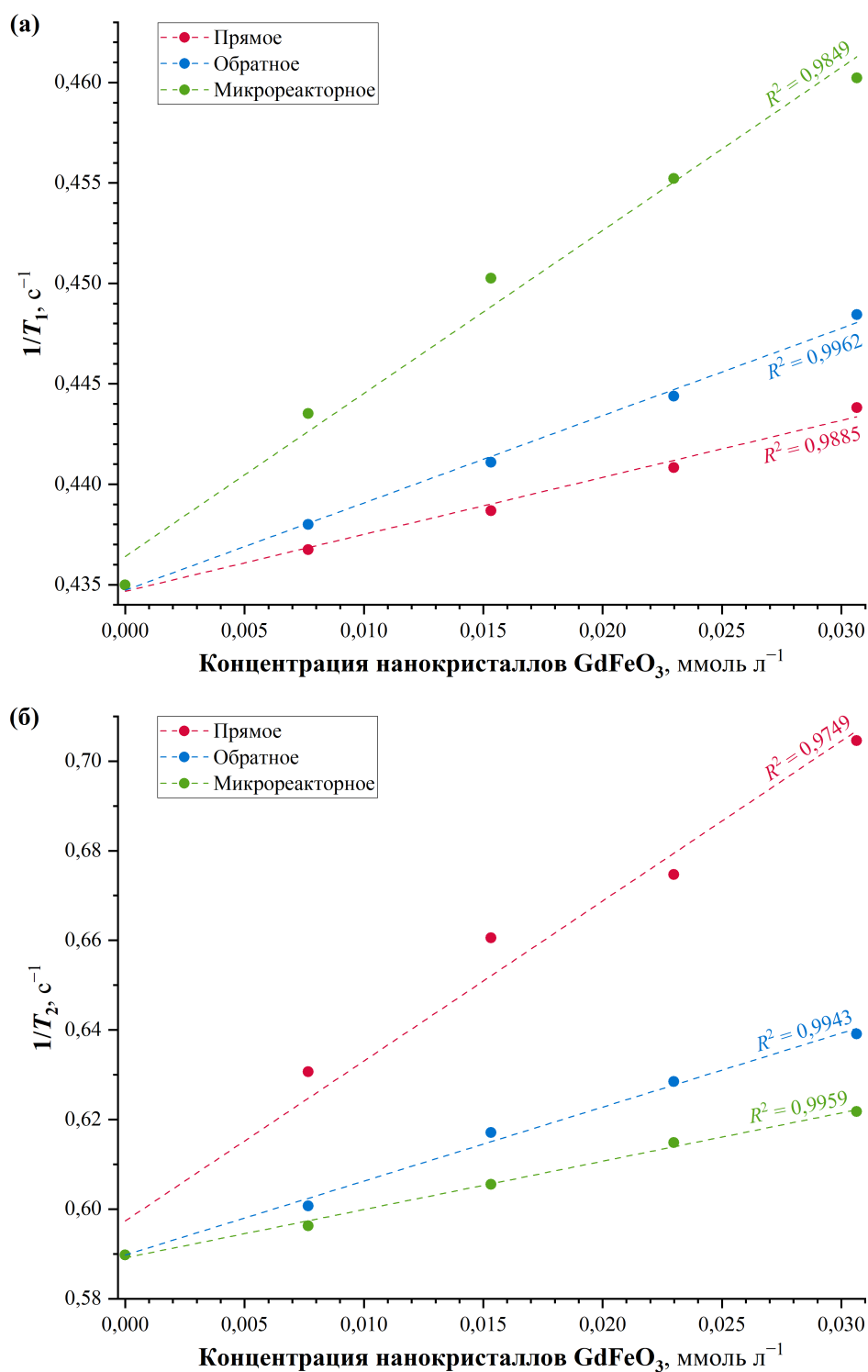


Рисунок 5.5 – Зависимости скоростей продольной (а) и поперечной (б) релаксации от концентрации нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 (при $\sim 0,45$ Тл, 30°C)

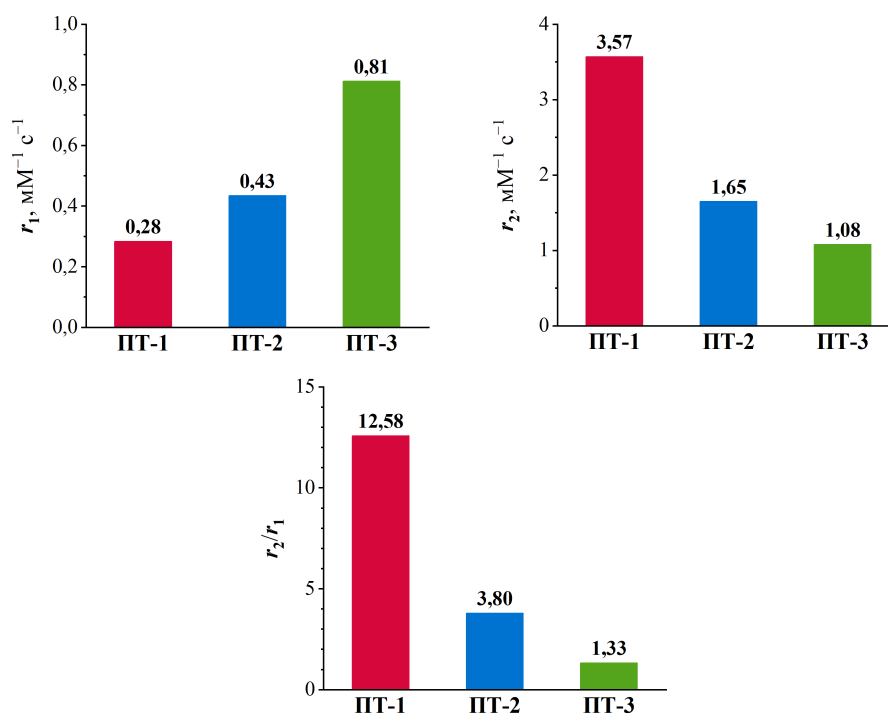


Рисунок 5.6 – Сравнение значений продольной и поперечной релаксивности нанокристаллов GdFeO₃ в коллоидных растворах, приготовленных на основе продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3, и их соотношения (при ~0,45 Тл, 30 °С)

Из **рисунка 5.6** видно, что продольная релаксивность r_1 увеличивается в ряду ПТ-1 (~0,28 мМ⁻¹ с⁻¹) < ПТ-2 (~0,43 мМ⁻¹ с⁻¹) < ПТ-3 (~0,81 мМ⁻¹ с⁻¹), а поперечная релаксивность r_2 увеличивается в противоположном ряду: ПТ-3 (~1,08 мМ⁻¹ с⁻¹) < ПТ-2 (~1,65 мМ⁻¹ с⁻¹) < ПТ-1 (~3,57 мМ⁻¹ с⁻¹). Зависимости, представленные на **рисунке 5.5**, тесно связаны с размерами кристаллитов и агрегатов GdFeO₃ и их магнитным поведением, и чтобы лучше понять эту взаимосвязь «структура–свойства», необходимо сравнить характеристики нанокристаллов GdFeO₃ в исследуемых продуктах и их коллоидных растворах, которые сведены в **таблице 5.2**.

Таблица 5.2 – Сводные характеристики нанокристаллов GdFeO₃ в продуктах термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 и коллоидных растворах, приготовленных на их основе

Продукт термообработки	$\langle D_{111} \rangle$, нм	D , нм	S , м ² г ⁻¹	H_c , Э	M_r , эме г ⁻¹	r_1 , мМ ⁻¹ с ^{-1*}	r_2 , мМ ⁻¹ с ^{-1*}	r_2/r_1^*
ПТ-1	34,7	188,2	4,4	503	0,069	0,28	3,57	12,58
ПТ-2	43,9	137,4	6,0	570	0,052	0,43	1,65	3,80
ПТ-3	44,3	78,5	10,5	179	0,013	0,81	1,08	1,33

где D – характерный размер частиц (средний размер агрегатов нанокристаллов GdFeO₃);

S – удельная площадь поверхности нанокристаллов GdFeO₃ по БЭТ.

* при ~0,45 Тл, 30 °С

Поскольку скорость продольной релаксации увеличивается с увеличением числа высоко-спиновых катионов Gd^{3+} , контактирующих с протонами воды, то продольная релаксивность должна увеличиваться с увеличением удельной площади поверхности нанокристаллов $GdFeO_3$. Именно поэтому нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные с использованием микрореакторного соосаждения и имеющие наибольшую удельную площадь поверхности ($\sim 10,5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), имеют наибольшее значение T_1 -релаксивности ($\sim 0,81 \text{ мМ}^{-1} \text{ с}^{-1}$), а нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные с использованием прямого соосаждения и имеющие наименьшую удельную площадь поверхности ($\sim 4,4 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), имеют наименьшее значение T_1 -релаксивности ($\sim 0,28 \text{ мМ}^{-1} \text{ с}^{-1}$).

С другой стороны, скорость поперечной релаксации зависит от суперпарамагнитных характеристик нанокристаллов $GdFeO_3$, и поперечная релаксивность изменяется соответственно. Этим можно объяснить, что наибольшее значение T_2 -релаксивности ($\sim 3,57 \text{ мМ}^{-1} \text{ с}^{-1}$) имеют нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные с использованием прямого соосаждения и имеющие наименьший средний размер кристаллитов ($\sim 34,7 \text{ нм}$), что, по-видимому, может обеспечить их более выраженное суперпарамагнитное поведение. С противоположной точки зрения этот результат, скорее всего, можно объяснить тем, что эти нанокристаллы имеют наибольший средний размер агрегатов ($\sim 188,2 \text{ нм}$), а больший размер ассоциируется с большей площадью, подверженной воздействию магнитного поля, индуцированного магнитными наночастицами, и с большим эффектом их намагничивания, что приводит к более высокому значению r_2 [173].

Согласно классификации МРТ-контрастных веществ по соотношению r_2/r_1 (см. п. 1.2.3), нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные с использованием микрореакторного соосаждения, можно отнести к T_1 -контрастным веществам ($r_2/r_1 \approx 1,33$); нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные с использованием прямого соосаждения, можно отнести к T_2 -контрастным веществам ($r_2/r_1 \approx 12,58$); а нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные с использованием обратного соосаждения, можно отнести к T_1 – T_2 -двухмодальным контрастным веществам ($r_2/r_1 \approx 3,80$). Следует отметить, что эти выводы были сделаны только на основе соотношений r_2/r_1 , несмотря на относительно низкие полученные релаксивности, поэтому потенциальная возможность применения исследуемых нанокристаллов $GdFeO_3$ в качестве контрастных веществ для МРТ требует дальнейших исследований.

5.2.2 Влияние ультразвуковой обработки при соосаждении

Для исследования влияния ультразвуковой обработки при соосаждении на МРТ-контрастные свойства образующихся нанокристаллов $GdFeO_3$ коллоидные растворы, приготовленные на основе продукта термообработки ПТ-17 (см. п. 2.3.2), полученного с использованием ультразвукового соосаждения (см. п. 4.6), были исследованы методом ПМР для измерения времён

релаксации протонов воды T_1 и T_2 (см. п. 2.4.3.3).

Зависимости скоростей продольной и поперечной релаксации от концентрации исследуемых нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на деионизированной воде и физиологическом растворе, при различных температурах представлены на **рисунках 5.7 и 5.8** соответственно. Полученные значения релаксивностей и их соотношения сведены в **таблице 5.3**.

Сравнивая значения продольной и поперечной релаксивности нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на деионизированной воде на основе продукта термообработки ПТ-17 (**таблица 5.3**), с одной стороны, и нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продуктов ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 (**таблица 5.2**), с другой стороны, полученные при температуре 30 °C и магнитной индукции ~0,47 и ~0,45 Тл соответственно, можно обнаружить, что: (i) T_1 -релаксивность первых нанокристаллов (~3,93 мМ⁻¹ с⁻¹) в ~4,9–14 раз выше, чем у вторых (~0,28–0,81 мМ⁻¹ с⁻¹), что, как обсуждалось ранее, можно объяснить увеличением удельной площади поверхности нанокристаллов GdFeO_3 , полученных с использованием ультразвукового соосаждения (~23,9 м² г⁻¹), что приводит к увеличению числа высокоспиновых катионов Gd^{3+} , контактирующих с протонами воды; (ii) T_2 -релаксивность первых нанокристаллов (~4,21 мМ⁻¹ с⁻¹) в ~1,2–3,9 раза выше, чем у вторых (~1,08–3,57 мМ⁻¹ с⁻¹), что можно объяснить улучшением суперпарамагнитных свойств нанокристаллов GdFeO_3 , полученных с использованием ультразвукового соосаждения (см. п. 5.1.2).

5.2.2.1 Влияние температуры

Из **таблицы 5.3** следует, что с ростом температуры продольная и поперечная релаксивности исследуемых нанокристаллов GdFeO_3 уменьшаются. В коллоидных растворах, приготовленных на деионизированной воде, T_1 -релаксивность нанокристаллов GdFeO_3 при температуре 40 °C (~3,70 мМ⁻¹ с⁻¹) на ~18 % и ~6 % ниже, чем при температурах 20 °C (~4,52 мМ⁻¹ с⁻¹) и 30 °C (~3,93 мМ⁻¹ с⁻¹) соответственно, а их T_2 -релаксивность при температуре 40 °C (~3,81 мМ⁻¹ с⁻¹) на ~23 % и ~10 % ниже, чем при температурах 20 °C (~4,98 мМ⁻¹ с⁻¹) и 30 °C (~4,21 мМ⁻¹ с⁻¹) соответственно. Кроме того, в коллоидных растворах, приготовленных на физиологическом растворе, T_1 -релаксивность нанокристаллов GdFeO_3 при температуре 40 °C (~2,59 мМ⁻¹ с⁻¹) на ~18 % и ~6 % ниже, чем при температурах 20 °C (~3,15 мМ⁻¹ с⁻¹) и 30 °C (~2,77 мМ⁻¹ с⁻¹) соответственно, а их T_2 -релаксивность при температуре 40 °C (~3,01 мМ⁻¹ с⁻¹) на ~15 % и ~10 % ниже, чем при температурах 20 °C (~3,54 мМ⁻¹ с⁻¹) и 30 °C (~3,34 мМ⁻¹ с⁻¹) соответственно. Однако соотношение r_2/r_1 этих нанокристаллов в исследуемых растворах при этом существенно не

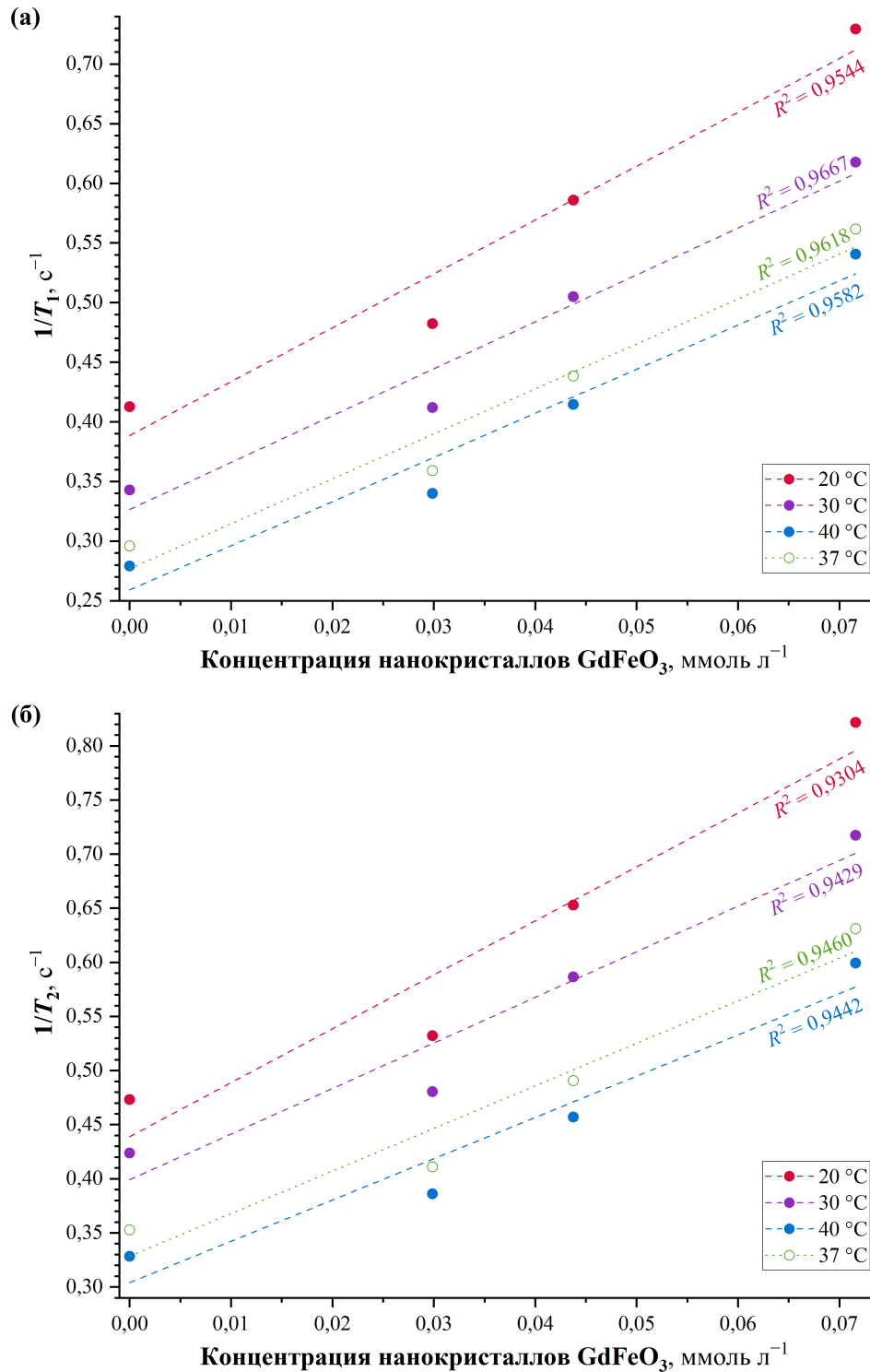


Рисунок 5.7 – Зависимости скоростей продольной (а) и поперечной (б) релаксации от концентрации нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на деионизированной воде на основе продукта термообработки ПТ-17, при различных температурах (при $\sim 0,47$ Тл)

изменилось: оно находится в диапазоне $\sim 1,03$ – $1,20$. Полученные результаты можно объяснить тем, что с ростом температуры времена продольной и поперечной релаксации увеличиваются, т. е. T_1 - и T_2 -релаксации замедляются, из-за более медленного восстановления продольной намагниченности и спада поперечной намагниченности соответственно [174].

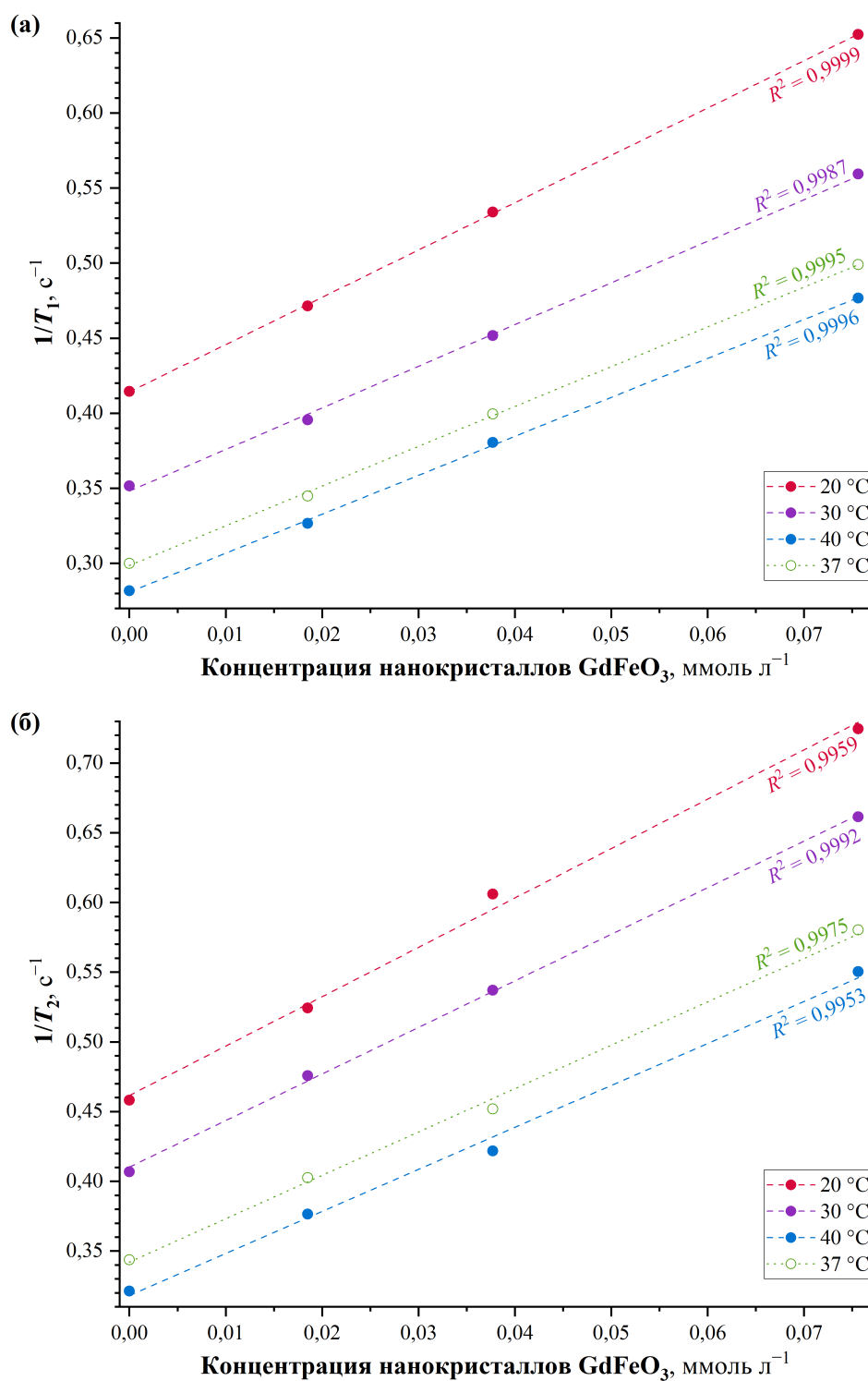


Рисунок 5.8 – Зависимости скоростей продольной (а) и поперечной (б) релаксации от концентрации нанокристаллов $GdFeO_3$ в коллоидных растворах, приготовленных на физиологическом растворе на основе продукта термообработки ПТ-17, при различных температурах (при ~0,47 Тл)

5.2.2.2 Влияние растворителя

Из таблицы 5.3 следует, что продольная и поперечная релаксивности исследуемых

Таблица 5.3 – Значения релаксивностей нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продукта термообработки ПТ-17, при различных температурах (при $\sim 0,47$ Тл)

t , °C	На деионизированной воде			На физиологическом растворе		
	r_1 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2/r_1	r_1 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2/r_1
20	4,52	4,98	1,10	3,15	3,54	1,12
30	3,93	4,21	1,07	2,77	3,34	1,20
40	3,70	3,81	1,03	2,59	3,01	1,16
37	3,77	3,93	1,04	2,65	3,11	1,17

нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на деионизированной воде, выше, чем в растворах, приготовленных на физиологическом растворе. При использовании физиологического раствора в качестве растворителя T_1 -релаксивность нанокристаллов GdFeO_3 на ~ 30 % ниже, чем при использовании деионизированной воды. А для T_2 -релаксивности это значение составляет ~ 21 – 29 %. Однако соотношение r_2/r_1 этих нанокристаллов в исследуемых растворах при этом существенно не изменилось: оно находится в диапазоне $\sim 1,03$ – $1,20$. Полученные результаты можно объяснить снижением стабильности коллоидных растворов, приготовленных на физиологическом растворе, скорее всего, из-за присутствия в них катионов натрия (Na^+) и хлорид-анионов (Cl^-).

5.2.2.3 Влияние индукции магнитного поля

Поскольку времена релаксации протонов воды T_1 и T_2 для исследуемых коллоидных растворов измеряли при индукции магнитного поля $\sim 0,47$ Тл, то и соответствующие релаксивности нанокристаллов GdFeO_3 были определены при этой индукции; однако будет интересно прогнозировать значения этих релаксивностей при более высоких значениях магнитной индукции. К сожалению, из-за наличия нескольких различных механизмов ЯМР-релаксации [175,176] к настоящему моменту нет универсальных подходов к пересчёту значений продольной и поперечной релаксивности контрастных веществ на основе парамагнитных материалов при различных индукциях магнитного поля. Поэтому в данной работе была предпринята попытка грубо и приближённо провести такого рода пересчёт при магнитных индукциях 1,5, 3 и 4,7 Тл (см. п. 2.4.3.3.3). Стоит отметить, что выбранные для этой цели контрастные вещества с известными релаксивностями относятся к суперпарамагнитным оксидам железа [177], так как исследуемые нанокристаллы GdFeO_3 , как обсуждалось ранее, характеризуется ферромагнитным поведением с возможным суперпарамагнитным состоянием (см. п. 5.1.2.2).

Умножая полученные значения релаксивностей исследуемых нанокристаллов GdFeO_3 в

приготовленных коллоидных растворах, определённые при индукции магнитного поля $\sim 0,47$ Тл (таблица 5.3), на соответствующие усреднённые коэффициенты из таблицы 2.2, были получены прогнозируемые значения их релаксивностей при магнитных индукциях 1,5, 3 и 4,7 Тл; результаты этого расчёта сведены в таблице 5.4, а экспериментальные и прогнозируемые значения соотношения r_2/r_1 этих нанокристаллов при различных магнитных индукциях и температурах – в таблице 5.5.

Таблица 5.4 – Прогнозируемые значения релаксивностей нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продукта термообработки ПТ-17, при различных магнитных индукциях и температурах

Магнитная индукция, Тл	t , °C	На деионизированной воде			На физиологическом растворе		
		r_1 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2/r_1	r_1 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2/r_1
1,5	20	1,73	2,98	1,72	1,21	2,12	1,76
	30	1,51	2,52	1,67	1,06	2,00	1,88
	40	1,42	2,28	1,61	0,99	1,80	1,81
	37	1,44	2,35	1,63	1,01	1,86	1,83
3	20	1,02	5,53	5,40	0,71	3,93	5,50
	30	0,89	4,68	5,24	0,63	3,71	5,90
	40	0,84	4,23	5,04	0,59	3,34	5,69
	37	0,86	4,37	5,10	0,60	3,45	5,74
4,7	20	0,60	6,58	10,90	0,42	4,68	11,10
	30	0,53	5,56	10,58	0,37	4,41	11,90
	40	0,49	5,03	10,18	0,35	3,98	11,47
	37	0,50	5,19	10,30	0,35	4,11	11,59

Согласно классификации МРТ-контрастных веществ по соотношению r_2/r_1 (см. п. 1.2.3), нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием ультразвукового соосаждения, можно отнести к T_1 -контрастным веществам при индукциях магнитного поля $\sim 0,47$ Тл ($r_2/r_1 \approx 1,03$ – $1,20$) и 1,5 Тл ($r_2/r_1 \approx 1,61$ – $1,88$), к T_1 – T_2 -двухмодальным контрастным веществам при индукции магнитного поля 3 Тл ($r_2/r_1 \approx 5,04$ – $5,90$) и к T_2 -контрастным веществам при индукции магнитного поля 4,7 Тл ($r_2/r_1 \approx 10,18$ – $11,90$). Эти выводы справедливы во всём диапазоне температур от 20 до 40 °C. Важно ещё раз отметить, что приведённые здесь значения соотношения r_2/r_1 при магнитных индукциях 1,5, 3 и 4,7 Тл являются лишь прогнозируемыми и приблизительными, однако мы предполагаем, что полученная тенденция по-прежнему верна, так как литературные данные для трёх структуроподобных контрастных веществ были усреднены.

Таблица 5.5 – Соотношения r_2/r_1 нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продукта термообработки ПТ-17, при различных магнитных индукциях и температурах

t , °C	На деионизированной воде				На физиологическом растворе			
	r_2/r_1 при магнитной индукции				r_2/r_1 при магнитной индукции			
	0,47 Тл	1,5 Тл	3 Тл	4,7 Тл	0,47 Тл	1,5 Тл	3 Тл	4,7 Тл
20	1,10 (T_1)	1,72 (T_1)	5,40 (T_1-T_2)	10,90 (T_2)	1,12 (T_1)	1,76 (T_1)	5,50 (T_1-T_2)	11,10 (T_2)
30	1,07 (T_1)	1,67 (T_1)	5,24 (T_1-T_2)	10,58 (T_2)	1,20 (T_1)	1,88 (T_1)	5,90 (T_1-T_2)	11,90 (T_2)
40	1,03 (T_1)	1,61 (T_1)	5,04 (T_1-T_2)	10,18 (T_2)	1,16 (T_1)	1,81 (T_1)	5,69 (T_1-T_2)	11,47 (T_2)
37	1,04 (T_1)	1,63 (T_1)	5,10 (T_1-T_2)	10,30 (T_2)	1,17 (T_1)	1,83 (T_1)	5,74 (T_1-T_2)	11,59 (T_2)

Поскольку значения релаксивностей нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3 (**таблица 5.2**), были определены при индукции магнитного поля $\sim 0,45$ Тл, что достаточно близко к 0,47 Тл, то значения их релаксивностей при магнитных индукциях 1,5, 3 и 4,7 Тл можно также прогнозировать с использованием тех же усреднённых коэффициентов (**таблица 2.2**); результаты этого расчёта сведены в **таблице 5.6**, а экспериментальные и прогнозируемые значения соотношения r_2/r_1 этих нанокристаллов при различных магнитных индукциях – в **таблице 5.7** (для сравнения в эту таблицу были добавлены значения соотношения r_2/r_1 нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на деионизированной воде на основе продукта термообработки ПТ-17, при температуре 30 °C). Данные **таблицы 5.7** проиллюстрированы на **рисунке 5.9** как зависимость полученных значений соотношения r_2/r_1 от индукции магнитного поля.

Согласно классификации МРТ-контрастных веществ по соотношению r_2/r_1 (см. п. 1.2.3) можно предположить, что: (i) нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием прямого соосаждения, можно отнести к T_2 -контрастным веществам при всех индукциях магнитного поля от $\sim 0,45$ до 4,7 Тл ($r_2/r_1 \approx 12,58\text{--}124,23$); (ii) нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием обратного соосаждения, можно отнести к T_1 – T_2 -двухмодальным контрастным веществам при индукциях магнитного поля $\sim 0,45$ и 1,5 Тл ($r_2/r_1 \approx 3,80$ и 5,93 соответственно) и к T_2 -контрастным веществам при индукциях магнитного поля 3 и 4,7 Тл ($r_2/r_1 \approx 18,59$ и 37,51 соответственно); и (iii) нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием микрореакторного соосаждения, можно отнести к T_1 -контрастным веществам при индукции магнитного поля $\sim 0,45$ Тл ($r_2/r_1 \approx$

Таблица 5.6 – Прогнозируемые значения релаксивностей нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3, при различных магнитных индукциях (при 30 °С)

Продукт термообработки	Магнитная индукция, Тл	r_1 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2 , $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$	r_2/r_1
ПТ-1	1,5	0,11	2,14	19,65
	3	0,06	3,96	61,56
	4,7	0,04	4,71	124,23
ПТ-2	1,5	0,17	0,99	5,93
	3	0,10	1,83	18,59
	4,7	0,06	2,18	37,51
ПТ-3	1,5	0,31	0,64	2,07
	3	0,18	1,20	6,50
	4,7	0,11	1,42	13,11

Таблица 5.7 – Соотношения r_2/r_1 нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продуктов термообработки ПТ-17 (на деионизированной воде), ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3, при температуре 30 °С и различных магнитных индукциях

Продукт термообработки	r_2/r_1 при магнитной индукции			
	0,47 Тл	1,5 Тл	3 Тл	4,7 Тл
ПТ-17	1,07 (T_1)	1,67 (T_1)	5,24 (T_1-T_2)	10,58 (T_2)
ПТ-1	12,58* (T_2)	19,65 (T_2)	61,56 (T_2)	124,23 (T_2)
ПТ-2	3,80* (T_1-T_2)	5,93 (T_1-T_2)	18,59 (T_2)	37,51 (T_2)
ПТ-3	1,33* (T_1)	2,07 (T_1-T_2)	6,50 (T_1-T_2)	13,11 (T_2)
*Значения релаксивностей нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3, были определены при индукции магнитного поля ~0,45 Тл.				

$\approx 1,33$), к T_1-T_2 -двухмодальным контрастным веществам при индукциях магнитного поля 1,5 и 3 Тл ($r_2/r_1 \approx 2,07$ и 6,50 соответственно) и к T_2 -контрастным веществам при индукции магнитного поля 4,7 Тл ($r_2/r_1 \approx 13,11$).

Учитывая тот факт, что в современных клинических условиях чаще всего используются МРТ-сканеры с индукцией магнитного поля от 1,5 до 3 Тл [178], особое значение приобретают релаксивности исследуемых нанокристаллов GdFeO_3 при этих магнитных индукциях, где T_1-T_2 -двухмодальными контрастными свойствами могут обладать нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием обратного соосаждения (при 1,5 Тл), ультразвукового соосаждения (при 3 Тл)

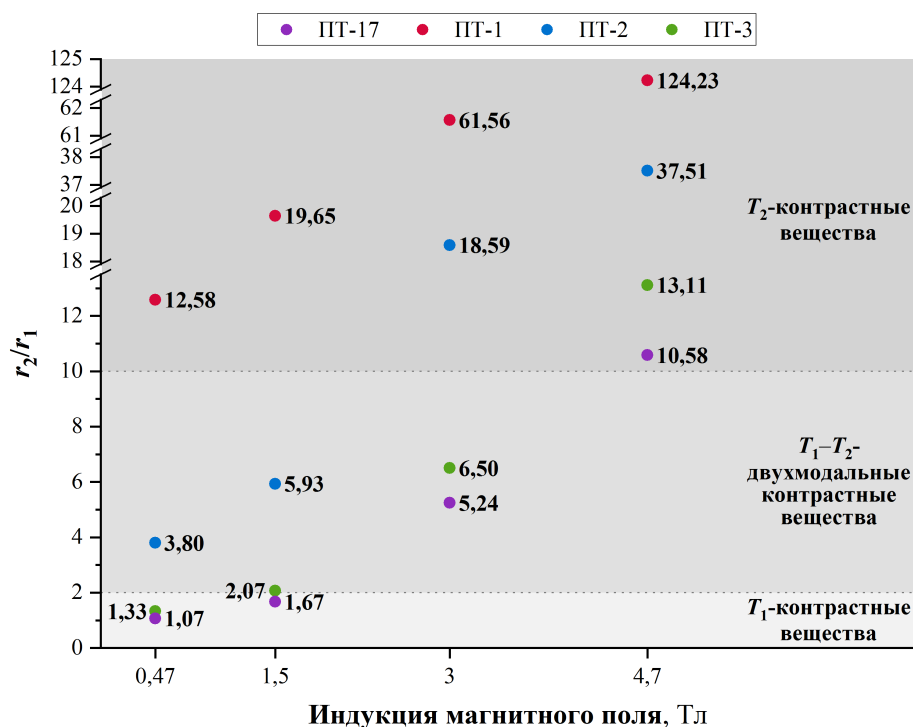


Рисунок 5.9 – Зависимость соотношения r_2/r_1 нанокристаллов GdFeO_3 в коллоидных растворах, приготовленных на основе продуктов термообработки ПТ-17 (на деионизированной воде), ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3, при температуре 30 °С от индукции магнитного поля и микрореакторного соосаждения (при обеих).

Подводя итоги настоящей главы, можно сказать, что магнитное поведение отдельных суперпарамагнитных нанокристаллов GdFeO_3 существенно отличается от магнитного поведения их агрегатов. Ультразвуковая обработка при соосаждении привела к улучшению суперпарамагнитных свойств нанокристаллов GdFeO_3 за счёт повышения фазовой однородности. МРТ-контрастные свойства исследованных нанокристаллов GdFeO_3 в приготовленных коллоидных растворах зависят от температуры, растворителя и индукции магнитного поля, причём при изменении магнитной индукции одни и те же нанокристаллы GdFeO_3 могут проявлять совершенно разные контрастные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокристаллы ортоферрита гадолиния были успешно синтезированы методами прямого и обратного классического, микрореакторного и ультразвукового соосаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) с последующей их термообработкой на воздухе. В ходе проведённых исследований были определены физико-химические основы формирования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения, а также установлено влияние условий соосаждения на физико-химические характеристики и функциональные свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3 . Ниже приведены основные выводы по работе:

- Согласно результатам расчёта ионных равновесий в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ », концентрация катионов каждого металла (Gd^{3+} , Fe^{3+}) в исходном растворе нитратов гадолиния и железа(III), соответствующая минимальной разнице в pH полного осаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) при температуре 25 °C, составляет 0,01 моль л⁻¹; и в соответствии с результатами потенциометрических титрований в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ » значение pH выше 8 можно считать пригодным для соосаждения этих гидроксидов.
- Образование нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения происходит по двум путям: первичному карбонат-независимому пути, в котором при температурах 675–700 °C *am*- Fe_2O_3 реагирует с *am*- Gd_2O_3 ; и вторичному карбонат-зависимому пути, в котором при температурах 725–775 °C *am*- Fe_2O_3 реагирует с *c*- Gd_2O_3 , трансформированным из *h*- Gd_2O_3 , образующегося при разложении производных оксикарбоната гадолиния при температурах 675–725 °C.
- Что касается разложения карбоната и оксикарбонатов гадолиния, то в диапазоне температур ~266–426 °C $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$ разлагается до $\text{Gd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, который в диапазоне температур ~553–601 °C разлагается до $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, который, в свою очередь, разлагается до Gd_2O_3 в диапазоне температур ~776–839 °C.
- Энтальпия реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа(III) составляет $-64,67 \pm 1,36$ Дж г⁻¹ или $-16,89 \pm 0,36$ кДж моль⁻¹, а энергия активации этой реакции, рассчитанная по методам Киссинджера, Огиса–Беннета/Босуэлла и Флинна–Уолла–Одзавы, составляет $1193,62 \pm 112,05$ кДж моль⁻¹, $1202,27 \pm 112,06$ кДж моль⁻¹ и $1151,08 \pm 106,53$ кДж моль⁻¹ соответственно.
- Нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием прямого соосаждения, склонны к более сильной агрегации (~160 наночастиц/агрегат), чем нанокристаллы

GdFeO₃, полученные с использованием обратного соосаждения (~31 наночастица/агрегат), которые, в свою очередь, агрегируются сильнее, чем нанокристаллы GdFeO₃, полученные с использованием микрореакторного соосаждения (~6 наночастиц/агрегат).

- В исследованных условиях микрореакторного соосаждения кристаллиты GdFeO₃ с наименьшим средним размером получаются при температуре растворов исходных реагентов 0 °С, как и в случае классического (обратного) соосаждения, а также при концентрациях катионов металлов 0,01 моль л⁻¹, расходах растворов исходных реагентов 200 мл мин⁻¹ и угле столкновения их струй 90°.
- Приготовленные коллоидные растворы нанокристаллов GdFeO₃, полученных с использованием микрореакторного и классического (обратного) соосаждения при температуре 0 °С, отличаются друг от друга тем, что при микрореакторном соосаждении средний размер кластеров GdFeO₃ меньше, распределение этих кластеров по размерам уже и агломераты второго и третьего порядка отсутствуют.
- Ультразвуковая обработка при соосаждении привела к уменьшению среднего размера образующихся кристаллитов GdFeO₃ на ~21 %, уменьшению наивероятнейшего размера этих кристаллитов на ~31 %, увеличению общего объёма пор в продукте термообработки в ~3,7 раза, увеличению удельной площади поверхности нанокристаллов GdFeO₃ по БЭТ в ~2,2 раза и снижению степени их агрегации в ~5,3 раза.
- Магнитное поведение отдельных суперпарамагнитных нанокристаллов GdFeO₃ существенно отличается от магнитного поведения их агрегатов. При микрореакторном соосаждении коэрцитивная сила нанокристаллов GdFeO₃ в ~2,8 раза меньше, чем при прямом соосаждении, и в ~3,2 раза меньше, чем при обратном соосаждении, а их остаточная намагниченность в ~5,2 раза меньше, чем при прямом соосаждении, и в ~3,9 раза меньше, чем при обратном соосаждении.
- Ультразвуковая обработка при соосаждении привела к улучшению ферромагнитного поведения с возможным суперпарамагнитным состоянием нанокристаллов GdFeO₃ за счёт повышения фазовой однородности. При ультразвуковом соосаждении остаточная намагниченность нанокристаллов GdFeO₃ меньше, чем при безультразвуковом соосаждении, в ~6 раз при температуре 300 К и в ~28,5 раза при температуре 100 К.
- МРТ-контрастные свойства исследованных нанокристаллов GdFeO₃ в приготовленных коллоидных растворах зависят от температуры, растворителя и индукции магнитного

поля, причём при изменении магнитной индукции одни и те же нанокристаллы GdFeO_3 могут проявлять совершенно разные контрастные свойства.

- T_1 – T_2 -двухмодальными контрастными свойствами могут обладать нанокристаллы GdFeO_3 , полученные с использованием обратного соосаждения (при индукциях магнитного поля $\sim 0,45$ и $1,5$ Тл), ультразвукового соосаждения (при индукции магнитного поля 3 Тл) и микрореакторного соосаждения (при индукциях магнитного поля $1,5$ и 3 Тл).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chan, R. W. Magnetic Resonance Imaging / R. W. Chan [et al.] // *Encyclopedia of Biomedical Engineering*. Volume 2 / Составитель R. Narayan. – Elsevier, 2019. – P. 574–587.
2. Odéen, H. Magnetic resonance thermometry and its biological applications – Physical principles and practical considerations / H. Odéen, D. L. Parker // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. – 2019. – V. 110. – P. 34–61.
3. Mastrogiacomo, S. Magnetic resonance imaging of hard tissues and hard tissue engineered bio-substitutes / S. Mastrogiacomo [et al.] // *Molecular Imaging and Biology*. – 2019. – V. 21. – № 6. – P. 1003–1019.
4. Elster, A. D. T_1 Relaxation: Definition / A. D. Elster // Questions and Answers in MRI: сайт. – URL: <https://www.mriquestions.com/what-is-t1.html> (дата обращения: 12.02.2024).
5. Elster, A. D. T_2 Relaxation: Definition / A. D. Elster // Questions and Answers in MRI: сайт. – URL: <https://www.mriquestions.com/what-is-t2.html> (дата обращения: 12.02.2024).
6. Arms, L. Advantages and limitations of current techniques for analyzing the biodistribution of nanoparticles / L. Arms [et al.] // *Frontiers in Pharmacology*. – 2018. – V. 9. – 802.
7. Khandpur, R. S. Compendium of Biomedical Instrumentation / R. S. Khandpur – John Wiley & Sons, 2020. – 1738 p. – ISBN 9781119288121.
8. Wahsner, J. Chemistry of MRI contrast agents: current challenges and new frontiers / J. Wahsner [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2019. – V. 119. – № 2. – P. 957–1057.
9. Lv, J. Contrast agents of magnetic resonance imaging and future perspective / J. Lv [et al.] // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – № 13. – 2003.
10. Subharina, M. A comprehensive look at magnetic resonance imaging: a review / M. Subharina [et al.] // *Journal of Research in Dental Sciences*. – 2022. – V. 13. – № 4. – P. 174–178.
11. Xiao, Y.-D. MRI contrast agents: classification and application (review) / Y.-D. Xiao [et al.] // *International Journal of Molecular Medicine*. – 2016. – V. 38. – № 5. – P. 1319–1326.
12. Elster, A. D. Relaxation Rates vs Times / A. D. Elster // Questions and Answers in MRI: сайт. – URL: <https://www.mriquestions.com/relaxation-rate-vs-time.html> (дата обращения: 14.02.2024).
13. Gonçalves, M. A. NMR relaxation and relaxivity parameters of MRI probes revealed by optimal wavelet signal compression of molecular dynamics simulations / M. A. Gonçalves [et al.] // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2019. – V. 119. – № 10. – e25896.

14. Elster, A. D. Relaxivity / A. D. Elster // Questions and Answers in MRI: сайт. – URL: <https://www.mriquestions.com/what-is-relaxivity.html> (дата обращения: 15.02.2024).
15. Estelrich, J. Nanoparticles in magnetic resonance imaging: from simple to dual contrast agents / J. Estelrich, M. J. Sánchez-Martín, M. A. Busquets // *International Journal of Nanomedicine*. – 2015. – V. 10. – P. 1727–1741.
16. Geraldes, C. F. G. C. Classification and basic properties of contrast agents for magnetic resonance imaging / C. F. G. C. Geraldes, S. Laurent // *Contrast Media & Molecular Imaging*. – 2009. – V. 4. – № 1. – P. 1–23.
17. Luengo Morato, Y. Recent advances in multimodal molecular imaging of cancer mediated by hybrid magnetic nanoparticles / Y. Luengo Morato [et al.] // *Polymers (Basel)*. – 2021. – V. 13. – № 17. – P. 2989.
18. Zhou, Z. T_1 – T_2 Dual-modal magnetic resonance imaging: from molecular basis to contrast agents / Z. Zhou [et al.] // *ACS Nano*. – 2017. – V. 11. – № 6. – P. 5227–5232.
19. De León-Rodríguez, L. M. Basic MR relaxation mechanisms and contrast agent design / L. M. De León-Rodríguez [et al.] // *Journal of Magnetic Resonance Imaging*. – 2015. – V. 42. – № 3. – P. 545–565.
20. Yang, C.-T. Gd(III) chelates for MRI contrast agents: from high relaxivity to ‘smart’, from blood pool to blood–brain barrier permeable / C.-T. Yang, K.-H. Chuang // *MedChemComm*. – 2012. – V. 3. – № 5. – P. 552–565.
21. Hermann, P. Gadolinium(III) complexes as MRI contrast agents: ligand design and properties of the complexes / P. Hermann [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2008. – V. 9226. – № 23. – P. 3027–3047.
22. Caravan, P. Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications / P. Caravan [et al.] // *Chemical Reviews*. – 1999. – V. 99. – № 9. – P. 2293–2352.
23. Iyad, N. Gadolinium contrast agents – challenges and opportunities of a multidisciplinary approach: literature review / N. Iyad [et al.] // *European Journal of Radiology Open*. – 2023. – V. 11. – P. 100503.
24. Kim, H.-K. Gadolinium as an MRI contrast agent / H.-K. Kim, G. H. Lee, Y. Chang // *Future Medicinal Chemistry*. – 2018. – V. 10. – № 6. – P. 639–661.
25. Shen, Y. T_1 Relaxivities of gadolinium-based magnetic resonance contrast agents in human whole blood at 1.5, 3, and 7 T / Y. Shen [et al.] // *Investigative Radiology*. – 2015. – V. 50. – № 5. – P. 330–338.
26. Rohrer, M. Comparison of magnetic properties of MRI contrast media solutions at different magnetic

- field strengths / M. Rohrer [et al.] // *Investigative Radiology*. – 2005. – V. 40. – № 11. – P. 715–724.
27. Yang, C.-T. Gadolinium(III) based nanoparticles for T_1 -weighted magnetic resonance imaging probes / C.-T. Yang, P. Padmanabhan, B. Z. Gulyás // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 65. – P. 60945–60966.
 28. Pellico, J. Nanoparticle-based paramagnetic contrast agents for magnetic resonance imaging / J. Pellico, C. M. Ellis, J. J. Davis // *Contrast Media & Molecular Imaging*. – 2019. – V. 2019. – 1845637.
 29. Caspani, S. Magnetic nanomaterials as contrast agents for MRI / S. Caspani [et al.] // *Materials*. – 2020. – V. 13. – № 11. – 2586.
 30. Park, J. Y. Paramagnetic ultrasmall gadolinium oxide nanoparticles as advanced T_1 MRI contrast agent: account for large longitudinal relaxivity, optimal particle diameter, and in vivo T_1 MR images / J. Y. Park [et al.] // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – № 11. – P. 3663–3669.
 31. Sakai, N. Synthesis of Gd_2O_3 nanoparticles for MRI contrast agents / N. Sakai [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2012. – V. 352. – № 1. – 012008.
 32. Setiawan, H. Synthesis and characterization of gadolinium nanoparticles using polyol method as a candidate for MRI contrast agent / H. Setiawan [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2022. – V. 2193. – № 1. – 012010.
 33. Wu, L. Kilogram-scale synthesis of extremely small gadolinium oxide nanoparticles as a T_1 -weighted contrast agent for magnetic resonance imaging / L. Wu [et al.] // *Small*. – 2023. – 2308547.
 34. Gayathri, T. Gadolinium oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging and cancer theranostics / T. Gayathri, N. M. Sundaram, R. A. Kumar // *Journal of Bionanoscience*. – 2015. – V. 9. – № 6. – P. 409–423.
 35. Gervits, N. E. Magnetic properties of biofunctionalized iron oxide nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents / N. E. Gervits [et al.] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2019. – V. 10. – P. 1964–1972.
 36. Kovář, D. Preparation and characterisation of highly stable iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging / D. Kovář [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2017. – V. 2017. – 7859289.
 37. Marashdeh, M. W. The significant effect of size and concentrations of iron oxide nanoparticles on magnetic resonance imaging contrast enhancement / M. W. Marashdeh [et al.] // *Results in Physics*. – 2019. – V. 15. – 102651.
 38. Javed, Y. MRI based on iron oxide nanoparticles contrast agents: effect of oxidation state and architecture / Y. Javed [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – V. 19. – № 11. – 366.

39. Salehipour, M. Recent advances in polymer-coated iron oxide nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents / M. Salehipour [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2021. – V. 23. – № 2. – 48.
40. Zhao, X. Ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging contrast agent / X. Zhao [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2014. – V. 14. – № 1. – P. 210–220.
41. Murthy, S. Metal oxide nanoparticles in biomedical applications / S. Murthy, P. Effiong, C. C. Fei // *Metal Oxide Powder Technologies: Fundamentals, Processing Methods and Applications* / Составитель Y. Al-Douri. – Elsevier, 2020. – P. 233–251.
42. Ittrich, H. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles in biomedicine: applications and developments in diagnostics and therapy / H. Ittrich [et al.] // *RöFo – Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen und der bildgebenden Verfahren*. – 2013. – V. 185. – № 12. – P. 1149–1166.
43. Rahman, M. Magnetic resonance imaging and iron-oxide nanoparticles in the era of personalized medicine / M. Rahman // *Nanotheranostics*. – 2023. – V. 7. – № 4. – P. 424–449.
44. Zhang, W. Surface impact on nanoparticle-based magnetic resonance imaging contrast agents / W. Zhang [et al.] // *Theranostics*. – 2018. – V. 8. – № 9. – P. 2521–2548.
45. Zhou, Z. A synergistically enhanced T_1 – T_2 dual-modal contrast agent / Z. Zhou [et al.] // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24. – № 46. – P. 6223–6228.
46. Montiel Schneider, M. G. $\text{Gd}(\text{OH})_3$ as modifier of iron oxide nanoparticles—insights on the synthesis, characterization and stability / M. G. Montiel Schneider [et al.] // *Colloids and Interfaces*. – 2023. – V. 7. – № 1. – 8.
47. De, M. Hybrid magnetic nanostructures (MNS) for magnetic resonance imaging applications / M. De [et al.] // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2011. – V. 63. – № 14–15. – P. 1282–1299.
48. Alzola-Aldamizetxebarria, S. A comprehensive introduction to magnetic resonance imaging relaxometry and contrast agents / S. Alzola-Aldamizetxebarria [et al.] // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7. – № 42. – P. 36905–36917.
49. Liu, D. Ultrasmall $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles as T_1 – T_2 dual-mode MRI contrast agents for targeted tumor imaging / D. Liu [et al.] // *Nanomedicine*. – 2021. – V. 32. – 102335.
50. Tegafaw, T. Magnetic nanoparticle-based high-performance positive and negative magnetic resonance imaging contrast agents / T. Tegafaw [et al.] // *Pharmaceutics*. – 2023. – V. 15. – № 6. – 1745.
51. Wang, J. An ultrahigh-field-tailored T_1 – T_2 dual-mode MRI contrast agent for high-performance

- vascular imaging / J. Wang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – V. 33. – № 2. – 2004917.
52. Szpak, A. T_1 – T_2 Dual-modal MRI contrast agents based on superparamagnetic iron oxide nanoparticles with surface attached gadolinium complexes / A. Szpak [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – V. 16. – № 11. – 2678.
 53. Gu, L. Fe/Mn multilayer nanowires as dual mode T_1 – T_2 magnetic resonance imaging contrast agents / L. Gu [et al.] // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2021. – V. 109. – № 4. – P. 477–485.
 54. Yang, L. Integration of PEG-conjugated gadolinium complex and superparamagnetic iron oxide nanoparticles as T_1 – T_2 dual-mode magnetic resonance imaging probes / L. Yang [et al.] // *Regenerative Biomaterials*. – 2021. – V. 8. – № 6. – rbab064.
 55. Jiang, G. Self-confirming magnetosomes for tumor-targeted T_1/T_2 dual-mode MRI and MRI-guided photothermal therapy / G. Jiang [et al.] // *Advanced Healthcare Materials*. – 2022. – Vol. 11. – № 14. – e2200841.
 56. Beck, W. Ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles synthesized by micellar approach as a potential dual-mode T_1 – T_2 contrast agent / W. Beck [et al.] // *Current Nanomedicine*. – 2022. – V. 12. – № 1. – P. 63–75.
 57. Liu, C. Dopamine-modified nanospheres of oxalic-bimetal for T_1/T_2 dual-modal MRI and photothermal tumour treatment / C. Liu, Z. He, Y. Tian // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2023. – V. 25. – № 6. – 123.
 58. Saeidi, H. Effect of europium substitution on the structural, magnetic and relaxivity properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles: a dual-mode MRI contrast-agent candidate / H. Saeidi [et al.] // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – № 2. – 331.
 59. Zhao, D. High-performance T_1 – T_2 dual-modal MRI contrast agents through interface engineering / D. Zhao [et al.] // *ACS Applied Bio Materials*. – 2023. – V. 6. – № 6. – P. 2137–2144.
 60. Shabalkin, I. D. Multifunctional tunable $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles for dual-mode MRI and combined magnetic hyperthermia with radiotherapy treatment / I. D. Shabalkin [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2023. – V. 11. – № 5. – P. 1068–1078.
 61. Liang, M. Tumor microenvironment responsive T_1 – T_2 dual-mode contrast agent $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8-Zn-Mn}$ NPs for in vivo magnetic resonance imaging / M. Liang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2023. – V. 11. – № 19. – P. 4203–4210.
 62. Hao, L. Chelating ligand-bridged IO-Gd nanoparticles with enhanced contrast performance for dual-

- mode MRI / L. Hao [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2024. – V. 184. – P. 54–63.
63. Li, F. Core/shell Fe₃O₄/Gd₂O₃ nanocubes as T_1 – T_2 dual modal MRI contrast agents / F. Li [et al.] // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – № 25. – P. 12826–12833.
 64. Shin, T.-H. T_1 and T_2 Dual-mode MRI contrast agent for enhancing accuracy by engineered nanomaterials / T.-H. Shin [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – № 4. – P. 3393–3401.
 65. Im, G. H. Fe₃O₄/MnO hybrid nanocrystals as a dual contrast agent for both T_1 - and T_2 -weighted liver MRI / G. H. Im [et al.] // *Biomaterials*. – 2013. – V. 34. – № 8. – P. 2069–2076.
 66. Yang, L. Europium-engineered iron oxide nanocubes with high T_1 and T_2 contrast abilities for MRI in living subjects / L. Yang [et al.] // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7. – № 15. – P. 6843–6850.
 67. Huang, G. Tunable T_1 and T_2 contrast abilities of manganese-engineered iron oxide nanoparticles through size control / G. Huang [et al.] // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – № 17. – P. 10404–10412.
 68. Wang, X. Gadolinium embedded iron oxide nanoclusters as T_1 – T_2 dual-modal MRI-visible vectors for safe and efficient siRNA delivery / X. Wang [et al.] // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – № 17. – P. 8098–8104.
 69. Wang, L. Exerting enhanced permeability and retention effect driven delivery by ultrafine iron oxide nanoparticles with T_1 – T_2 switchable magnetic resonance imaging contrast / L. Wang [et al.] // *ACS Nano*. – 2017. – V. 11. – № 5. – P. 4582–4592.
 70. Li, Z. Ultrasmall water-soluble and biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles as positive and negative dual contrast agents / Z. Li [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – V. 22. – № 11. – P. 2387–2393.
 71. Seo, W. S. FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents / W. S. Seo [et al.] // *Nature Materials*. – 2006. – V. 5. – № 12. – P. 971–976.
 72. Wang, L. Albumin-based nanoparticles loaded with hydrophobic gadolinium chelates as T_1 – T_2 dual-mode contrast agents for accurate liver tumor imaging / L. Wang [et al.] // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9. – № 13. – P. 4516–4523.
 73. Chen, Y. Polydopamine-based coordination nanocomplex for T_1 / T_2 dual mode magnetic resonance imaging-guided chemo-photothermal synergistic therapy / Y. Chen [et al.] // *Biomaterials*. – 2016. – V. 77. – P. 198–206.
 74. Niu, D. Manganese-loaded dual-mesoporous silica spheres for efficient T_1 - and T_2 -weighted dual-

- mode magnetic resonance imaging / D. Niu [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – V. 5. – № 20. – P. 9942–9948.
75. Bamzai, K. K. Electrical and magnetic properties of some rare earth orthoferrites (RFeO_3 where R = Y, Ho, Er) Systems / K. K. Bamzai, M. Bhat // *Integrated Ferroelectrics*. – 2014. – V. 158. – № 1. – P. 108–122.
 76. Zhou, Z. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites / Z. Zhou [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 583. – P. 21–31.
 77. Ramu, N. Tailoring the magnetic and magnetoelectric properties of rare earth orthoferrites for room temperature applications / N. Ramu [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 76. – P. 72295–72299.
 78. Nakhaei, M. Study on structural, magnetic and electrical properties of ReFeO_3 (Re = La, Pr, Nd, Sm & Gd) orthoferrites / M. Nakhaei, D. Sanavi Khoshnoud // *Physica B: Condensed Matter*. – 2021. – V. 612. – 412899.
 79. Warshi, M. K. Structural, optical and electronic properties of RFeO_3 / M. K. Warshi [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 7. – P. 8344–8349.
 80. Wang, Z.-Q. Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites RFeO_3 (R = Ho, Er, Tm and Lu) / Z.-Q. Wang [et al.] // *Solid State Communications*. – 2019. – V. 288. – P. 10–17.
 81. Sultan, K. Effect of rare earth ions (R = Pr, Eu and Ho) on the structural and electrical properties of orthoferrites / K. Sultan [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – V. 48. – № 9. – P. 6003–6007.
 82. Yafarova, L. V. Sol–gel synthesis and investigation of catalysts on the basis of perovskite-type oxides GdMO_3 (M = Fe, Co) / L. V. Yafarova [et al.] // *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. – 2019. – V. 92. – № 2. – P. 264–272.
 83. Niu, X. Preparation, characterization and photocatalytic properties of REFeO_3 (RE = Sm, Eu, Gd) / X. Niu, H. Li, G. Liu // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 232. – № 1–2. – P. 89–93.
 84. Li, L. Synthesis, photocatalytic and electrocatalytic activities of wormlike GdFeO_3 nanoparticles by a glycol-assisted sol–gel process / L. Li [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – № 26. – P. 9130–9136.
 85. Zhang, Y. Cubic GdFeO_3 particle by a simple hydrothermal synthesis route and its photoluminescence and magnetic properties / Y. Zhang [et al.] // *CrystEngComm*. – 2012. – V. 14. – № 24. – P. 8432–8439.

86. Niu, X. Preparation, characterization and gas-sensing properties of rare earth mixed oxides / X. Niu, W. Du, W. Du // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. – V. 99. – № 2–3. – P. 399–404.
87. Söderlind, F. Colloidal synthesis and characterization of ultrasmall perovskite GdFeO_3 nanocrystals / F. Söderlind [et al.] // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – № 8. – 085608.
88. Pinho, S. L. C. Synthesis and characterization of rare-earth orthoferrite LnFeO_3 nanoparticles for bioimaging / S. L. C. Pinho [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 2018. – № 31. – P. 3570–3578.
89. Athar, T. Superparamagnetic iron oxide and gadolinium (FeGdO_3) nanopowder synthesized by hydrolytic approach passes high level of biocompatibility and MRI-based dual contrast property for competent molecular imaging and therapeutic interventions / T. Athar [et al.] // *Biomedical Physics & Engineering Express*. – 2016. – V. 2. – № 2. – 025010.
90. Deka, S. Synthesis, characterization and in vitro analysis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GdFeO}_3$ biphasic materials as therapeutic agent for magnetic hyperthermia applications / S. Deka [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2018. – V. 92. – P. 932–941.
91. Korolev, D. V. Fluorescently labeled gadolinium ferrate/trigadolinium pentairon(III) oxide nanoparticles: synthesis, characterization, in vivo biodistribution, and application for visualization of myocardial ischemia–reperfusion injury / D. V. Korolev [et al.] // *Materials*. – 2022. – V. 15. – № 11. – 3832.
92. Savytskii, D. Symmetry pattern and domain wall structure in GdFeO_3 perovskite type / D. Savytskii, T. Tataryn, U. Bismayer // *Acta Physica Polonica A*. – 2010. – V. 117. – № 1. – P. 78–85.
93. Greeves, N. Gadolinium Orthoferrite – GdFeO_3 / N. Greeves // ChemTube3D: сайт. – URL: <https://www.chemtube3d.com/ss-gdfeo3/> (дата обращения: 27.02.2024).
94. Kundu, S. K. Observation of room temperature multiferroic and electrical properties in gadolinium ferrite nanoparticles / S. K. Kundu, D. K. Rana, S. Basu // *Modern Physics Letters B*. – 2019. – V. 33. – № 21. – 1950243.
95. Das, M. Giant reversible magnetocaloric effect in a multiferroic GdFeO_3 single crystal / M. Das, S. Roy, P. Mandal // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – № 17. – 174405.
96. Bedekar, V. Synthesis and magnetic studies of nano-crystalline GdFeO_3 / V. Bedekar [et al.] // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – № 23. – P. 3793–3795.
97. Prakash, B. J. Analysis of ferroelectric, dielectric and magnetic properties of GdFeO_3 nanoparticles / B. J. Prakash, B. H. Rudramadevi, S. Buddhudu // *Ferroelectrics Letters Section*. – 2014. – V. 41. – № 4–6. – P. 110–122.

98. Tugova, E. A. Nanocrystalline perovskite-like oxides formation in $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd}$) systems / E. A. Tugova, O. N. Karpov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2014. – V. 5. – № 6. – P. 854–860.
99. Popkov, V. I. The formation of nanocrystalline orthoferrites of rare-earth elements XFeO_3 ($\text{X} = \text{Y, La, Gd}$) via heat treatment of coprecipitated hydroxides / V. I. Popkov [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2017. – V. 87. – № 11. – P. 2516–2524.
100. Tugova, E. A. Formation mechanism of GdFeO_3 nanoparticles under the hydrothermal conditions / E. A. Tugova, I. A. Zvereva // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2013. – V. 4. – № 6. – P. 851–856.
101. Balamurugan, C. Porous nanostructured GdFeO_3 perovskite oxides and their gas response performance to NO_x / C. Balamurugan, S.-J. Song, D.-W. Lee // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – V. 272. – P. 400–414.
102. Mariyappan, V. Nanostructured perovskite type gadolinium orthoferrite decorated RGO nanocomposite for the detection of nitrofurantoin in human urine and river water samples / V. Mariyappan [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – V. 600. – P. 537–549.
103. Chavan, S. V. Nanocrystalline GdFeO_3 via the gel-combustion process / S. V. Chavan, A. K. Tyagi // *Journal of Materials Research*. – 2005. – V. 20. – № 10. – P. 2654–2659.
104. Гимазтдинова, М. М. Получение нанокристаллов GdFeO_3 методом глицин-нитратного горения / М. М. Гимазтдинова [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2016. – Т. 18. – № 3. – С. 422–431.
105. Ateia, E. E. Study of physical properties of Co substituted GdFeO_3 orthoferrites and evaluation of their antibacterial activity / E. E. Ateia [et al.] // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2020. – V. 30. – № 11. – P. 4320–4328.
106. Chislova, I. V. Sol–gel synthesis of nanostructured perovskite-like gadolinium ferrites / I. V. Chislova [et al.] // *Glass Physics and Chemistry*. – 2011. – V. 37. – № 6. – P. 653–660.
107. Mohassel, R. Effect of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ amount on green synthesized $\text{GdFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites as promising compounds for solid-state hydrogen storage / R. Mohassel, M. Shabani-Nooshabadi, M. Salavati-Niasari // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – № 17. – P. 6586–6596.
108. Santhosh, B. S. Application of non-hierarchical gadolinium ortho-ferrite nanostructure for LED-driven photocatalytic mineralization of doxycycline hydrochloride / B. S. Santhosh [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – V. 33. – № 15. – P. 11676–11686.

109. Tang, P. Preparation of nanocrystalline GdFeO_3 by microwave method and its visible-light photocatalytic activity / P. Tang [et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. – 2014. – V. 153. – № 1. – P. 73–78.
110. Sivakumar, M. Sonochemical synthesis of nanocrystalline rare earth orthoferrites using $\text{Fe}(\text{CO})_5$ precursor / M. Sivakumar [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16. – № 19. – P. 3623–3632.
111. Mathur, S. Nanocrystalline orthoferrite GdFeO_3 from a novel heterobimetallic precursor / S. Mathur [et al.] // *Advanced Materials*. – 2002. – V. 14. – № 19. – P. 1405–1409.
112. Lone, I. H. Metal–organic precursor synthesis, structural characterization, and multiferroic properties of GdFeO_3 nanoparticles / I. H. Lone [et al.] // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7. – № 38. – P. 33908–33915.
113. Avasthi, A. Magnetic nanoparticles as MRI contrast agents / A. Avasthi [et al.] // *Topics in Current Chemistry*. – 2020. – V. 378. – № 3. – 40.
114. Khort, A. Corrosion and transformation of solution combustion synthesized Co, Ni and CoNi nanoparticles in synthetic freshwater with and without natural organic matter / A. Khort [et al.] // *Scientific Reports*. – 2021. – V. 11. – № 1. – 7860.
115. Kustov, L. Synthesis of metal nanoparticles under microwave irradiation: get much with less energy / L. Kustov, K. Vikanova // *Metals (Basel)*. – 2023. – V. 13. – № 10. – 1714.
116. Srivastava, A. Zinc oxide nanostructures / A. Srivastava, A. Katiyar // *Ceramic Science and Engineering: Basics to Recent Advancements* / Составители К. Р. Misra и R. D. K. Misra. – Elsevier, 2022. – P. 235–262.
117. Azouani, R. Elaboration of pure and doped TiO_2 nanoparticles in sol–gel reactor with turbulent micromixing: application to nanocoatings and photocatalysis / R. Azouani [et al.] // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – V. 88. – № 9. – P. 1123–1130.
118. Kumar, D. V. R. Impinging jet micromixer for flow synthesis of nanocrystalline MgO : role of mixing/impingement zone / D. V. R. Kumar, B. L. V. Prasad, A. A. Kulkarni // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – № 49. – P. 17376–17382.
119. Proskurina, O. V. Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them / O. V. Proskurina [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2019. – V. 10. – № 2. – P. 206–214.
120. Abiev, R. S. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by means of confined impinging-jets reactors. / R. S. Abiev [et al.] // *Journal of Chemical Technology and Applications*. – 2017. – V. 1. – № 1. – P. 7–13.

121. Проскурина, О. В. Формирование наночастиц BiFeO_3 с использованием струйного микроактора / О. В. Проскурина [и др.] // *Журнал общей химии*. – 2018. – Т. 88. – № 10. – С. 1699–1704.
122. Proskurina, O. V. Formation of nanocrystalline BiFeO_3 during heat treatment of hydroxides coprecipitated in an impinging-jets microreactor / O. V. Proskurina [et al.] // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2019. – V. 143. – 107598.
123. Abiev, R. S. Microreactor synthesis of nanosized particles: the role of micromixing, aggregation, and separation processes in heterogeneous nucleation / R. S. Abiev [et al.] // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2022. – V. 178. – P. 73–94.
124. Baumert, H. Z. Universal equations and constants of turbulent motion / H. Z. Baumert // *Physica Scripta*. – 2013. – V. T155. – 014001.
125. Guan, J. Features of sonochemistry and its application in electrocatalyst synthesis / J. Guan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 957. – 170369.
126. Okay, H. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted coprecipitation method / H. Okay, M. Bayramoglu, M. Faruk Öksüzömer // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2013. – V. 20. – № 3. – P. 978–983.
127. Rahbar Shamskar, F. Ultrasound assisted co-precipitation synthesis and catalytic performance of mesoporous nanocrystalline $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ powders / F. Rahbar Shamskar, F. Meshkani, M. Rezaei // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2017. – V. 34. – P. 436–447.
128. Thanh, V. M. Synthesis of ternary $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{chitosan}$ magnetic nanoparticles via an ultrasound-assisted coprecipitation process for antibacterial applications / V. M. Thanh [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2020. – V. 2020. – 8875471.
129. Albadi, Y. Synthesis of GdFeO_3 nanoparticles via low-temperature reverse co-precipitation: the effect of strong agglomeration on the magnetic behavior / Y. Albadi [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2020. – V. 11. – № 2. – P. 252–259.
130. Albadi, Y. Physicochemical and hydrodynamic aspects of GdFeO_3 production using a free impinging-jets method / Y. Albadi [et al.] // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2021. – V. 166. – 108473.
131. Popkov, V. I. The effect of co-precipitation temperature on the crystallite size and aggregation/agglomeration of GdFeO_3 nanoparticles / V. I. Popkov, Y. Albadi // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2021. – V. 12. – № 2. – P. 224–231.
132. Chaturvedi, S. Review on thermal decomposition of ammonium nitrate / S. Chaturvedi, P. N. Dave

- // *Journal of Energetic Materials*. – 2013. – V. 31. – № 1. – P. 1–26.
133. Wojdyr, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program / M. Wojdyr // *Journal of Applied Crystallography*. – 2010. – V. 43. – № 5. – P. 1126–1128.
 134. Jain, A. The Materials Project: a materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain [et al.] // *APL Materials*. – 2013. – V. 1. – № 1. – 011002.
 135. Liu, J. Novel hexagonal-YFeO₃/α-Fe₂O₃ heterojunction composite nanowires with enhanced visible light photocatalytic activity / J. Liu [et al.] // *Materials Letters*. – 2016. – V. 165. – P. 263–266.
 136. Zhu, X.-H. Electronic structure, magnetism and optical properties of orthorhombic GdFeO₃ from first principles / X.-H. Zhu [et al.] // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – № 7. – P. 4054–4061.
 137. Chemical Equilibrium Diagrams MEDUSA/HYDRA: программное обеспечение / I. Puigdomenech – URL: <https://sites.google.com/site/chemdiagr> (дата обращения: 07.01.2020)
 138. GetData Graph Digitizer: программное обеспечение. – URL: <https://getdata-graph-digitizer.com> (дата обращения: 25.02.2020).
 139. Natarajan, M. Anisotropic conductivity and phase transformation studies in potassium chromate crystals / M. Natarajan, E. A. Secco // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1974. – V. 52. – № 13. – P. 2436–2438.
 140. Zhang, X. Applications of kinetic methods in thermal analysis: a review / X. Zhang // *Engineered Science*. – 2021. – V. 14. – P. 1–13.
 141. Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // *Analytical Chemistry*. – 1957. – V. 29. – № 11. – P. 1702–1706.
 142. Augis, J. A. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the Kissinger method / J. A. Augis, J. E. Bennett // *Journal of Thermal Analysis*. – 1978. – V. 13. – № 2. – P. 283–292.
 143. Boswell, P. G. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method / P. G. Boswell // *Journal of Thermal Analysis*. – 1980. – V. 18. – № 2. – P. 353–358.
 144. Flynn, J. H. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data / J. H. Flynn, L. A. Wall // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. – 1966. – V. 4. – № 5. – P. 323–328.
 145. Ozawa, T. A New method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965. – V. 38. – № 11. – P. 1881–1886.
 146. Albadi, Y. The influence of co-precipitation technique on the structure, morphology and dual-modal

- proton relaxivity of GdFeO₃ nanoparticles / Y. Albadi [et al.] // *Inorganics (Basel)*. – 2021. – V. 9. – № 5. – 39.
147. Albadi, Y. Physicochemical processes and thermochemical parameters of GdFeO₃ formation from amorphous hydroxides: decisive role of carbonate impurities / Y. Albadi, A. K. Bachina, V. I. Popkov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2023. – V. 148. – № 23. – P. 13281–13295.
 148. Албади, Я. Двухмодальный контрастный агент для магнитно-резонансной томографии на основе наночастиц ортоферрита гадолиния: синтез, структура и перспективы применения / Я. Албади, В. И. Попков // *Медицина: теория и практика*. – 2019. – Т. 4. – № 5. – С. 35–36.
 149. Албади, Я. Синтез суперпарамагнитных наночастиц GdFeO₃ с использованием микрореактора со свободно сталкивающимися струями / Я. Албади [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2020. – № 7. – С. 1290–1295.
 150. Albadi, Y. Ultrasound-assisted co-precipitation synthesis of GdFeO₃ nanoparticles: structure, magnetic and MRI contrast properties / Y. Albadi [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – V. 24. – № 47. – P. 29014–29023.
 151. Zinkevich, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides / M. Zinkevich // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – № 4. – P. 597–647.
 152. Zhang, F. X. Structural phase transitions of cubic Gd₂O₃ at high pressures / F. X. Zhang [et al.] // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. – № 6. – 064114.
 153. Ge, W. Synthesis of hexagonal phase Gd₂O₂CO₃:Yb³⁺, Er³⁺ upconversion nanoparticles via SiO₂ coating and Nd³⁺ doping / W. Ge [et al.] // *CrystEngComm*. – 2015. – V. 17. – № 30. – P. 5702–5709.
 154. Gaspar, R. D. L. Particle size tailoring and luminescence of europium(III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous precipitation method: dielectric constant and counter anion effects / R. D. L. Gaspar, I. O. Mazali, F. A. Sigoli // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – V. 367. – № 1–3. – P. 155–160.
 155. Sai Vandana, C. Effect of Cu²⁺ substitution on the structural, magnetic and electrical properties of gadolinium orthoferrite / C. Sai Vandana, B. Hemalatha Rudramadevi // *Materials Research Express*. – 2018. – V. 5. – № 4. – 046101.
 156. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Выпуск VIII. Часть первая. Таблицы принятых значений / Под редакцией В. П. Глушко (отв. ред.) [и др.] – Москва: Академия наук СССР, Всесоюзный институт научной и технической информации, Институт

высоких температур, 1978. – 534 с.

157. Busca, G. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces / G. Busca, V. Lorenzelli // *Materials Chemistry*. – 1982. – V. 7. – № 1. – P. 89–126.
158. Ilhan, S. Synthesis and characterization of MgFe_2O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal decomposition of co-precipitated magnesium and iron hydroxides / S. Ilhan, S. G. Izotova, A. A. Komlev // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 1. – P. 577–585.
159. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) / K. S. W. Sing // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603–619.
160. Ivanov, V. K. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth / V. K. Ivanov [et al.] // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. – V. 83. – № 12. – P. 1204–1222.
161. Subramanian, Y. Investigations on the enhanced dye degradation activity of heterogeneous BiFeO_3 – GdFeO_3 nanocomposite photocatalyst / Y. Subramanian [et al.] // *Heliyon*. – 2019. – V. 5. – № 6. – e01831.
162. Yam, C. H. Synthesis of dual stimuli-responsive amphiphilic particles through controlled semi-batch emulsion polymerization / C. H. Yam [et al.] // *Polymer (Guildf)*. – 2016. – V. 106. – P. 294–302.
163. Schwarzer, H.-C. Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles / H.-C. Schwarzer, W. Peukert // *AIChE Journal*. – 2004. – V. 50. – № 12. – P. 3234–3247.
164. Falk, L. Performance comparison of micromixers / L. Falk, J.-M. Commenge // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – V. 65. – № 1. – P. 405–411.
165. Romero, M. Synthesis by molten salt method of the AFeO_3 system ($\text{A} = \text{La}, \text{Gd}$) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization / M. Romero [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2014. – V. 443. – P. 90–94.
166. Goodarz Naseri, M. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles fabricated by a simple, thermal-treatment method / M. Goodarz Naseri [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – V. 350. – P. 141–147.
167. Abbasian, A. R. Synthesis of cobalt ferrite colloidal nanoparticle clusters by ultrasonic-assisted solvothermal process / A. R. Abbasian [et al.] // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2020. – V. 56. – № 3. – P. 1119–1126.

168. Xu, W.-H. Superparamagnetic mesoporous ferrite nanocrystal clusters for efficient removal of arsenite from water / W.-H. Xu [et al.] // *CrystEngComm*. – 2013. – V. 15. – № 39. – P. 7895–7903.
169. Söderlind, F. Sol–gel synthesis and characterization of polycrystalline GdFeO₃ and Gd₃Fe₅O₁₂ thin films / F. Söderlind [et al.] // *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. – 2009. – V. 49. – № 2. – P. 253–259.
170. Mondal, O. Unusual magnetic properties of nanocrystalline GdFeO₃ prepared by solid state reaction route at lower temperature / O. Mondal [et al.] // *Functional Materials Letters*. – 2011. – V. 4. – № 3. – P. 249–253.
171. Jun, Y. Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging / Y. Jun [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – № 16. – P. 5732–5733.
172. Seehra, M. S. Particle size dependence of exchange-bias and coercivity in CuO nanoparticles / M. S. Seehra, A. Punnoose // *Solid State Communications*. – 2003. – V. 128. – № 8. – P. 299–302.
173. Zhou, Z. Structure–relaxivity relationships of magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging / Z. Zhou [et al.] // *Advanced Materials*. – 2019. – V. 31. – № 8 – 1804567.
174. Mironova, A. D. Temperature monitoring through nanoparticle-activated proton relaxation for magnetic resonance imaging application / A. D. Mironova [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 2058. – № 1. – 012036.
175. Caravan, P. Influence of molecular parameters and increasing magnetic field strength on relaxivity of gadolinium- and manganese-based T_1 contrast agents / P. Caravan [et al.] // *Contrast Media & Molecular Imaging*. – 2009. – V. 4. – № 2. – P. 89–100.
176. Kristinaityte, K. Spin–lattice relaxation and diffusion processes in aqueous solutions of gadolinium-based upconverting nanoparticles at different magnetic fields / K. Kristinaityte [et al.] // *Applied Magnetic Resonance*. – 2019. – V. 50. – № 4. – P. 553–561.
177. Alphandéry, E. Iron oxide nanoparticles as multimodal imaging tools / E. Alphandéry // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – № 69. – P. 40577–40587.
178. Heiss, R. Low-field magnetic resonance imaging / R. Heiss [et al.] // *Investigative Radiology*. – 2021. – V. 56. – № 11. – P. 726–733.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

**Полосы поглощения в ИК-Фурье-спектрах образцов соосаждённых гидроксидов
СГ-1, СГ-2 и СГ-3 и продуктов их термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3**

Таблица А.1 – Отнесение полос поглощения в ИК-Фурье-спектрах образцов соосаждённых гидроксидов СГ-1, СГ-2 и СГ-3

Волновое число, см ⁻¹						Отнесение
Экспериментально			С помощью Fityk			
СГ-1	СГ-2	СГ-3	СГ-1	СГ-2	СГ-3	
3370 s, br	3413 s, br	3402 s, br	3568 s	3588 s	3552 s	$\nu(\text{OH}^-)$
			3498 s	3518 s	3480 s	
			3370 s	3397 s	3361 s	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ (в адсорбированной воде)
			3201 m	3221 m	3188 m	$\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$ (в адсорбированной воде)
2426	2426	2426	2426 w, shr	2427 w, shr	2427 w, shr	Нитрат-группы (NO_3^-)
			2361 w			$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ (из атмосферы)
1768 w	1768 w	1768 w	1785 w			$\nu(\text{C}=\text{O})$ (в координированном состоянии)
			1768 w	1768 w	1767 w	
1636 m	1632 m	1630 m	1652 m	1653 m	1654 m	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ (в адсорбированной воде)
			1622 w	1625 w	1624 w	$\nu''_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$ (асинхронная, расщеплённая, в полидентатно координированном состоянии) или $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (в адсорбированной воде)
1492 s	1506 s	1498 s	1499 s	1510 s	1502 s	$\nu''_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$ (асинхронная, расщеплённая, в бидентатно координированном состоянии)

где s – сильная полоса; m – средняя полоса; w – слабая полоса; vw – очень слабая полоса; br – широкая полоса; shr – резкая полоса; shl – «плечо».

Таблица А.2 – Отнесение полос поглощения в ИК-Фурье-спектрах продуктов термообработки ПТ-1, ПТ-2 и ПТ-3

Волновое число, см ⁻¹						Отнесение
Экспериментально			С помощью Fityk			
ПТ-1	ПТ-2	ПТ-3	ПТ-1	ПТ-2	ПТ-3	
	3435 m, br	3470 m, br	3443 m	3402 m	3436 m	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ (в адсорбированной воде)
					3260 m	$\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$ (в адсорбированной воде)
	1643 w	1636 w	1655 vw	1640 w	1637 w	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ (в адсорбированной воде)
561 vs	559 vs	561 vs	597 s	593 s	594 s	$\nu(\text{Fe-O})$ (в <i>o</i> -GdFeO ₃)
			556 s	554 s	554 s	$\nu(\text{Gd-O})$ (в <i>o</i> -GdFeO ₃)
436 s	432 s	434 s	441 s	442 s	443 s	$\delta(\text{O-Fe-O})$ (в <i>o</i> -GdFeO ₃)

где vs – очень сильная полоса.