

УДК 537.528:53.097:546.05:539.26:537.6.8

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ БЕНТОНИТ/ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

© 2024 г. М. Н. Шипко¹, А. В. Носков², *, М. А. Степович³, А. В. Агафонов²,
О. В. Алексеева², Д. Н. Яшкова², Е. С. Савченко⁴

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина», Иваново, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии растворов
имени Г. А. Крестова Российской академии наук», Иваново, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Калужский государственный университет имени К. Э. Циолковского», Калуга, Россия

⁴ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

* E-mail: avn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024

После доработки 25.06.2024

Принята к публикации 31.07.2024

Методом химического соосаждения синтезированы смешанный твердый раствор магнетит/маггемит и композиционный материал бентонит/оксиды железа. Установлено, что композит бентонит/оксиды железа характеризуется значительно меньшей остаточной намагниченностью и большей коэрцитивной силой по сравнению с порошком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На основании данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии сделан вывод о влиянии бентонита на структурные особенности магнетит/маггемита в композите.

DOI: 10.31857/S0367676524110043, EDN: FMKQRV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется композиционным материалам на основе глинистых минералов (таких как бентонит и монтмориллонит) и наночастиц оксидов металлов. Среди оксидных наночастиц наиболее востребованным для практических применений являются оксиды железа в различных модификациях (магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые являются предметом многочисленных исследований [1–5]. В частности, модификация природного бентонита железосодержащими наночастицами представляется перспективным способом получения материалов для использования в электронике и в биомедицинских приложениях [6]. В случае железосодержащих бентонитов их свойства определяются содержанием и валентным состоянием ионов железа, локализованных в структуре бентонитов, а также составом включений железосодержащих соединений, которые локализуются преимущественно на поверхности частиц бентонита и в микропорах. В результате такой локализации возможно формирование композитов,

содержащих магнетит и маггемит. Наиболее важные характеристики таких материалов определяются соотношением частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, адсорбированных на поверхности бентонита или в его порах и содержанием катионных и анионных вакансий, обеспечивающих заданный уровень напряженности поля перемагничивания композита. Среди физических методов исследования композитов на основе железосодержащих бентонитов и смеси ферромагнитных частиц ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4) можно выделить мессбауэровскую спектроскопию. Этот метод в сочетании с данными магнитных измерений и рентгеновской дифракции позволяет получить информацию о структурных особенностях таких материалов, их фазовом составе, магнитной анизотропии, размере областей магнитного упорядочения и др. В связи с этим цель настоящей работы состояла в получении композиционных материалов, состоящих из бентонита и оксида железа, и изучении их структуры и свойств с использованием вышеперечисленных физико-химических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был использован композит на основе бентонита Даш-Салахинского месторождения (Азербайджан) и оксидов железа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые были получены методом химического соосаждения солей железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в порах и на поверхности частиц бентонита [6]. Кристаллическую структуру порошков оксида железа и композита бентонит/оксид железа исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) в интервале углов от 5 до 70 градусов на дифрактометре D_2 PHASER (Германия) (излучение CuK_α , $\lambda = 0.154$ нм). Мёссбауэровские исследования синтезированных материалов были выполнены при комнатной температуре на спектрометре MS-104 Emc с автоматической обработкой спектров по программе Univem Ms. Изомерный сдвиг спектров определяли относительно $\alpha\text{-Fe}$. Магнитные свойства частиц измеряли на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены полученные методом РФА дифрактограммы синтезированных оксида железа и композита бентонит/оксид железа. Согласно [7], положения дифракционных пиков практически совпадают для магнетита и маггемита, т.к. эти оксиды обладают общей шпинельной структурой кристаллической решетки, что существенно затрудняет идентификацию Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на дифрактограммах. В то же время в определенных местах кристаллической решетки маггемита (в отличие от магнетита) имеются точечные дефекты (вакансии), что отражается, в частности, на магнитных характеристиках оксидов. По мнению авторов работы [7], при синтезе методом соосаждения монофазные магнетит и маггемит не образуются, а полученный порошок оксида железа представляет собой твердый раствор магнетит/маггемитового ряда. Химическая формула твердого раствора может быть записана в виде $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$,

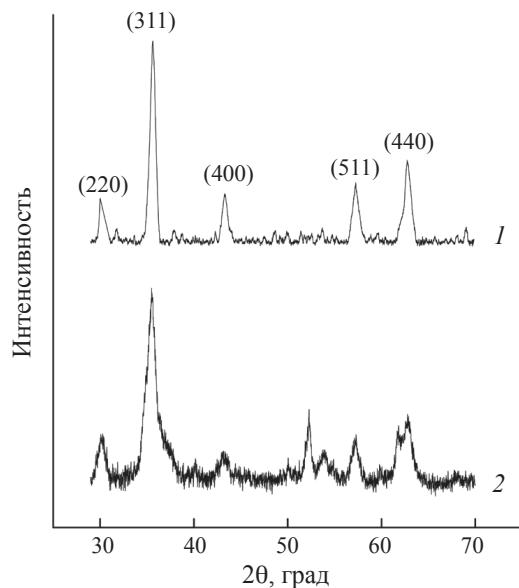


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: 1 – смеси оксидов железа; 2 – композита бентонит/оксиды железа.

где $\delta < 1/3$, а величина $3-\delta$ характеризует дефектность исследуемого оксида железа [8]. В работах [7, 8] проанализированы литературные данные для твердых растворов смешанного состава магнетит/маггемит ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и получена эмпирическая связь размера элементарной ячейки a и средней дефектности $<3-\delta>$. Это позволяет на основе данных рентгеновской дифракции оценивать состав смешанного твердого раствора маггемит/магнетитового ряда. В настоящем исследовании мы использовали этот подход для оценки дефектности синтезированных материалов на основе оксидов железа и бентонита. Для этого на полученных дифрактограммах порошка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и композита были проанализированы рефлексы, соответствующие магнетит/маггемиту. Результаты анализа приведены в табл. 1. Как видно, в случае $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ средняя длина ребра элементарной ячейки составляет 0.836 ± 0.001 нм, а синтезированный материал представляет собой

Таблица 1. Точечная дефектность синтезированных материалов по данным рентгенофазового анализа

Дифракционный угол 2θ , град	Индексы Миллера, hkl	Межплоскостное расстояние d_{hkl} , нм	Длина ребра элементарной ячейки a , нм	Средняя стехиометрия $<1-\delta>$
Магнетит/маггемит				
30.21	220	0.296	0.837	
35.61	311	0.252	0.836	
43.30	400	0.209	0.836	2.793
57.26	511	0.161	0.836	
62.94	440	0.148	0.835	

Таблица 1. Окончание

Дифракционный угол 2θ , град	Индексы Миллера, hkl	Межплоскостное расстояние d_{hkl} , нм	Длина ребра элементарной ячейки a , нм	Средняя стехиометрия $<1-\delta>$
Композит бентонит/оксиды железа				
30.26	220	0.295	0.835	2.833
35.50	311	0.253	0.839	
57.25	511	0.161	0.836	
62.85	440	0.148	0.836	

смесь магнетит/маггемит с химической формулой $\text{Fe}_{2.793}\text{O}_4$. С другой стороны, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в составе композита с бентонитом характеризуется меньшей средней дефектностью ($<3-\delta> = 2.833$) по сравнению с синтезированным $\text{Fe}_{2.793}\text{O}_4$. Это свидетельствует в пользу предположения, что бентонит тормозит окисление ионов Fe^{2+} в магнетите и тем самым способствует формированию структуры с меньшей концентрацией ионов Fe^{3+} .

На рис. 2 a и 2 b приведены петли гистерезиса, полученные при исследованиях магнитных свойств синтезированных смеси оксидов железа и композита бентонит/оксиды железа. Количественные

характеристики структурно-чувствительных параметров после пересчета на соответствующие единицы измерения в системе СИ представлены в табл. 2. Намагниченность насыщения смеси оксидов указывает на присутствие в смеси ферромагнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , а также на наличие значительных по объему поверхностных слоев с пониженными значениями магнитных моментов ионов железа. При формировании композита его остаточная намагниченность уменьшается более чем в 6 раз по отношению к смеси оксидов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом повышаются магнитные параметры, определяемые кристаллографической анизотропией и анизотропией формы частиц.

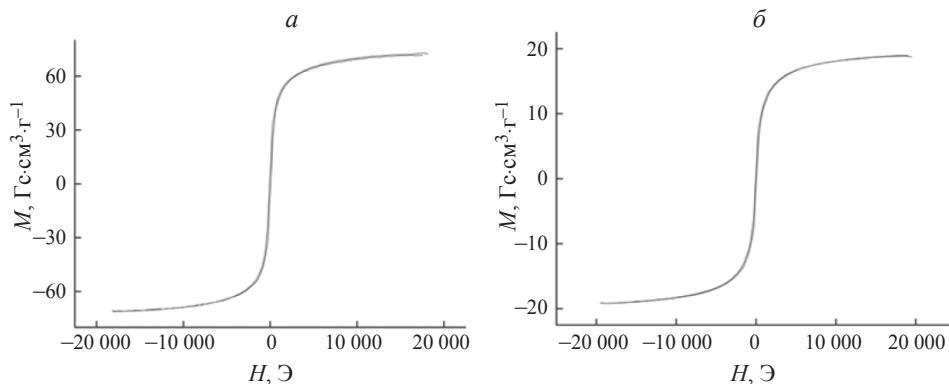


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса: смеси оксидов железа (a); композита бентонит/смесь оксидов железа (б).

Таблица 2. Параметры петель магнитного гистерезиса

Намагниченность насыщения M_s , $\text{A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	Остаточная намагниченность, M_r , $\text{A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	Коэрцитивная сила H_c , $\text{А}/\text{м}$	Напряженность поля анизотропии H_a , $\text{А}/\text{м}$	Коэффициент прямоугольности M_r/M_s	Площадь петли S , $\text{A}^2\cdot\text{м}/\text{кг}$
Магнетит/маггемит					
72.86	6.47	5.71	2338	0.089	3.3
Композит бентонит/оксиды железа					
18.95	0.98	8.5	3510	0.052	7.25

Для выяснения механизмов существенного понижения намагниченности образцов композита и повышения его коэрцитивной силы по сравнению с порошком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были выполнены мёссбауэровские исследования. Мёссбауэровский спектр оксидов железа (рис. 3a) представляет собой суперпозицию шести секстиплетов и дублета от ядер ионов железа, расположенных в неэквивалентных положениях различных оксидов. Параметры секстиплета C_1 характерны для оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, секстиплеты C_2 и C_3 связаны с ядрами ионов железа в окта- и тетраэдрических позициях магнетита Fe_3O_4 , а секстиплеты C_4 и C_5 могут быть связаны с ядрами ионов железа, расположенных в приповерхностных слоях частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Значения изомерного сдвига $\delta = 1.04 \text{ мм/с}$ (табл. 3) и квадрупольного расщепления $\Delta = 1.204 \text{ мм/с}$ для секстиплета C_6 свидетельствуют о присутствии ионов Fe^{2+} . Интерпретация мёссбауэровских спектров композита (рис. 3б) связана с особенностями

кристаллической структуры бентонита, согласно которой ионы железа могут занимать октаэдрические позиции двух типов, одна из которых, M_1 , характеризуется симметричным расположением гидроксильных групп OH относительно железа, а вторая, M_2 – асимметричным расположением групп OH. В результате мёссбауэровский спектр композита представляет собой суперпозицию шести секстиплетов и трех дублетов. Параметры секстиплетов (магнитное поле на ядрах Fe^{57}H_a , изомерный сдвиг δ и квадрупольное расщепление Δ) близки к таковым для синтезированного порошка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это указывает на то, что оксиды железа локализованы преимущественно на поверхности частиц бентонита и в его порах. Параметры дублетов D_1 и D_2 соответствуют ионам Fe^{3+} , локализованным в октапозициях M_1 и M_2 структуры бентонита. Соотношение квадрупольных расщеплений для этих позиций составляет 1:2, а их заселенности 1:5. Изомерный сдвиг для дублета D_3

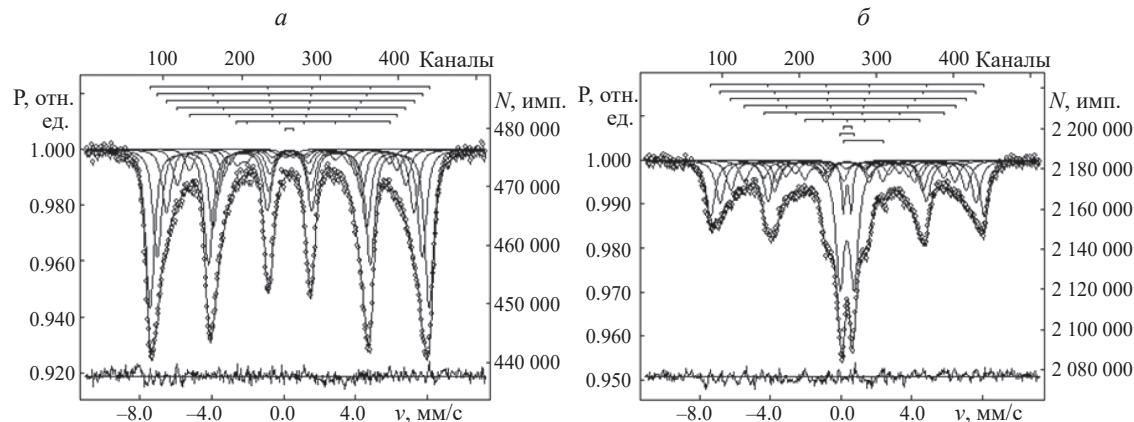


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры: смеси оксидов железа (a); композита бентонит/смесь оксидов железа (б).

Таблица 3. Параметры мёссбауэровских спектров исследованных образцов

Компоненты ЯГР-спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитное поле на ядрах Fe^{57}H_a , кЭ	Площадь компонентов спектра	Координация ионов железа
Магнетит/маггемит					
C_1	0.33	0.012	483	39.03	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_2	0.34	0.004	458	26.72	Окт. Fe_3O_4
C_3	0.35	0.30	427	15.74	Тетр. Fe_3O_4
C_4	0.39	0.74	395	8.90	Мод. пов. слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_5	0.42	0.230	359	5.23	Мод. пов. слой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_6	1.04	1.204	264	3.64	Fe^{2+}
D_1	0.31	0.503	–	0.74	Супердисперсные частицы порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Таблица 3. Окончание

Компоненты ЯГР-спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитное поле на ядрах Fe^{57} H_a , кЭ	Площадь компонентов спектра	Координация ионов железа
Композит бентонит/оксиды железа					
C_1	0.36	0.011	479	21.34	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_2	0.43	0.044	445	16.18	Окт. Fe_3O_4
C_3	0.30	0.014	413	11.45	Тетр. Fe_3O_4
C_4	0.43	0.149	369	8.36	Мод. пов. слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_5	0.54	0.355	315	6.75	Мод. пов. слой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_6	1.01	0.361	201	7.05	Fe^{2+}
D_1	0.30	0.434	—	4.90	M_2 окт.
D_2	0.35	0.806	—	21.21	M_1 окт.
D_3	1.27	2.22	—	3.7	$\text{Fe}^{2+}(M_2)$ окт.

равен 1.27 мм/с, что свидетельствует о наличии в структуре бентонита 4% ионов Fe^{2+} .

Уменьшение полей на ядрах Fe^{57} для магнетита и маггемита в композите указывает на изменение магнитного состояния ионов железа при их соосаждении на бентонит и связанного с этим изменением размеров частиц оксидов вследствие изменения скорости процесса их формирования в композите. Соотношения содержания оксидов в смеси и в композите, рассчитанные исходя из отношения площадей соответствующих секстиплетов, приведены в табл. 4. Из представленных данных видно, что при формировании композита повышается степень стехиометрии магнетита, увеличивается его концентрация в смеси, а также концентрация ионов Fe^{2+} , что коррелирует с уменьшением соотношения $\text{Fe} : \text{O}$ и преимущественной локализацией Fe_3O_4 на поверхности частиц композита. Это указывает на торможение процесса окисления железа в композите.

Таким образом, данные мёссбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод о влиянии бентонита на структурные особенности магнетит/маггемита в композите бентонит/оксиды железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены свойства твердых растворов магнетит/маггемит и железосодержащих бентонитов, синтезированных методом химического соосаждения из водных растворов солей железа. Установлено, что при переходе от порошка смеси оксидов к композиту значения остаточной намагниченности и намагниченности насыщения значительно уменьшаются, тогда как для магнитных параметров, определяемых кристаллографической анизотропией и анизотропией формы частиц, наблюдается противоположная тенденция. Показано, что магнитные свойства композитов зависят от характера

Таблица 4. Соотношение содержания оксидов в смеси и в композите по данным мёссбауэровской спектроскопии

Образец	Степень стехиометрии магнетита $\text{Fe}_{\text{окт}} : \text{Fe}_{\text{тетр}}$	Соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}_{\text{общ}}$	Соотношение $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Соотношение $\text{Fe} : \text{O}$
Порошок оксидов железа	1.93	0.13	1.1	0.64
Композит бентонит/оксиды железа	2.0	0.43	1.25	0.62

локализации оксидов железа, соотношения их концентраций.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Калужской области № 23-21-10069, <https://rscf.ru/project/23-21-10069/>, <https://rscf.ru/en/project/23-21-10069/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan L., Li S., Yu H. et al. // Powder Technol. 2016. V. 301. P. 632.
2. Шлапакова Л.Е., Прядко А.С., Мухортова Ю.Р. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 766; Shlapakova L.E., Pryadko A.S., Mukhortova Yu.R. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 675.
3. Кафеева Д.А., Куршанов Д.А., Дубовик А.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 801; Kafeeva D.A., Kurshanov D.A., Dubavik A.Y. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 705.
4. Магомедов К.Э., Омельянчик А.С., Воронцов С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 819; Magomedov K.E., Omelyanchik A.S., Vorontsov S.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 720.
5. Шипко М.Н., Степович М.А., Носков А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 9. С. 1222; Shipko M.N., Stepovich M.A., Noskov A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 86. No. 9. P. 1011.
6. Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В. и др. // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1021; Alekseeva O.V., Smirnova D.N., Noskov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 953.
7. Шилова О.А., Николаева А.М., Коваленко А.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398; Shilova O.A., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. No. 3. P. 398.
8. Cervellino A., Frison R., Cernuto G. et al. // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 1755.

Structural features and magnetic properties of bentonite/iron oxide composite materials

**M. N. Shipko¹, A. V. Noskov², *, M. A. Stepovich³, A. V. Agafonov²,
O. V. Alekseeva², D. N. Yashkova², E. S. Savchenko⁴**

¹ Lenin Ivanovo State University of Power Engineering, Ivanovo, 153003, Russia

² G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045, Russia

³ Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023, Russia

⁴ National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia

* e-mail: avn@tsc-ras.ru

A mixed magnetite/maghemite solid solution and a bentonite/iron oxide composite material were synthesized using the chemical coprecipitation method. It was found that composite bentonite/iron oxides have significantly lower residual magnetization and higher coercive force compared to $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder. Based on experimental diffraction and Mössbauer spectroscopy data, conclusions were drawn about the influence of bentonite on the structural features of magnetite/maghemite in the composite.