

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. Носков^{2, *}, 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 перемангничивания 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 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154$ нм). Мёссбауэровские исследования синтезированных материалов были выполнены при комнатной температуре на спектрометре MS-104 Ems 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.

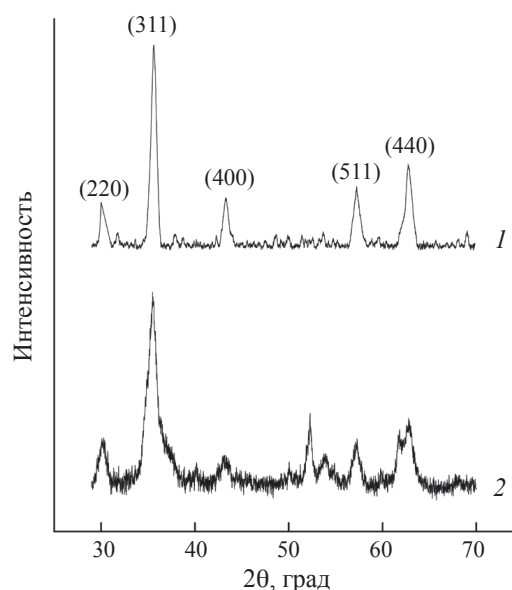


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: 1 – смеси оксидов железа; 2 – композита бентонит/оксиды железа.

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 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$,

где $\delta \leq 1/3$, 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 $\langle 3-\delta \rangle$. 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 $\langle 1-\delta \rangle$
Магнетит/маггемит				
30.21	220	0.296	0.837	2.793
35.61	311	0.252	0.836	
43.30	400	0.209	0.836	
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 <i>d</i> _{hkl} , нм	Длина ребра элементарной ячейки <i>a</i> , нм	Средняя стехиометрия <1–δ>
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 Fe_{2.793}O₄. С другой стороны, Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ в составе композита с бентонитом характеризуется меньшей средней дефектностью (<3–δ> = 2.833) по сравнению с синтезированным Fe_{2.793}O₄. Это свидетельствует в пользу предположения, что бентонит тормозит окисление ионов Fe²⁺ в магнетите и тем самым способствует формированию структуры с меньшей концентрацией ионов Fe³⁺.

На рис. 2а и 2б 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 γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄, 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 Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃. При этом повышаются магнитные параметры, определяемые кристаллографической анизотропией и анизотропией формы частиц.

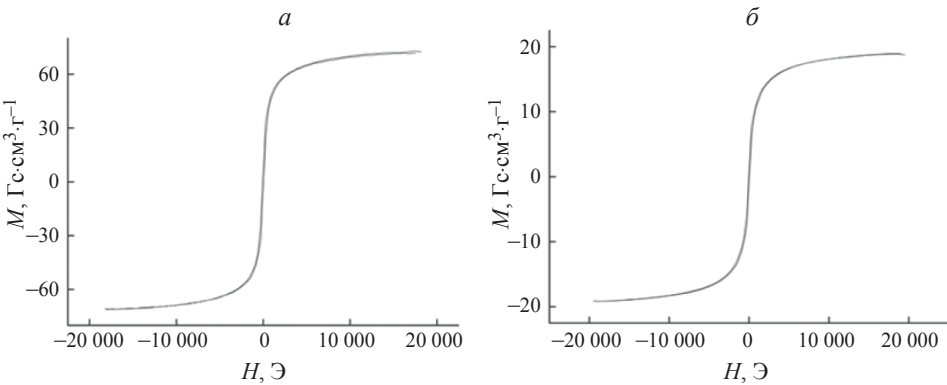


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса: смеси оксидов железа (а); композита бентонит/смесь оксидов железа (б).

Таблица 2. Параметры петель магнитного гистерезиса

Намагниченность насыщения <i>M</i> _с , А·м²/кг	Остаточная намагниченность <i>M</i> _г , А·м²/кг	Коэрцитивная сила <i>H</i> _с , А/м	Напряженность поля анизотропии <i>H</i> _а , А/м	Коэффициент прямоуглольности <i>M</i> _г / <i>M</i> _с	Площадь петли <i>S</i> , А²·м/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. 3а) 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 $\delta = 1.04$ мм/с (табл. 3) и квадрупольного расщепления $\Delta = 1.204$ 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 ОН относительно железа, а вторая, M_2 , — асимметричным расположением групп ОН. В результате мёссбауэровский спектр композита представляет собой суперпозицию шести секстиплетов и трех дублетов. Параметры секстиплетов (магнитное поле на ядрах Fe^{57} $N_{\text{я}}$, 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+} , локализованных 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

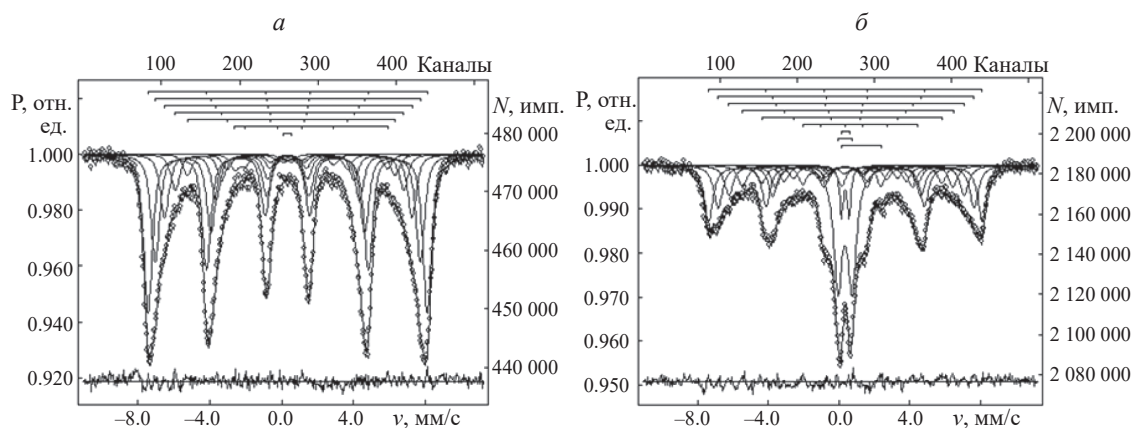


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры: смеси оксидов железа (а); композита бентонит/смесь оксидов железа (б).

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} $N_{\text{я}}$, 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 $Fe^{57}H_{я}$, кЭ	Площадь компонентов спектра	Координация ионов железа
Композит бентонит/оксиды железа					
C_1	0.36	0.011	479	21.34	$\gamma-Fe_2O_3$
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 $\gamma-Fe_2O_3$
C_5	0.54	0.355	315	6.75	Мод. пов. слой $\alpha-Fe_2O_3$
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	$Fe^{2+}(M_2)$ 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 Fe: 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 $Fe_{окт} : Fe_{тетр}$	Соотношение $Fe^{2+} : Fe_{общ}$	Соотношение $Fe_3O_4 : \gamma-Fe_2O_3$	Соотношение Fe : 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; Kafееva D.A., Kurshanov D.A., Dubavik A.Y. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 705.
4. Магомедов К.Э., Омелянчик 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. No. 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. No. 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. Noskov^{2, *}, 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@isc-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 Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ 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.