

УДК 537.528:53.097:546.05:539.26:537.6.8

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ БЕНТОНИТА НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2025 г. А. В. Носков^{a,*}, О. В. Алексеева^a, Д. Н. Яшкова^a, А. В. Агафонов^a,
М. Н. Шипко^b, М. А. Степович^c, Е. С. Савченко^d

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

^bИвановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, 153003 Россия

^cКалужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия

^dНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

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

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 29.08.2024 г.

Принята к публикации 29.08.2024 г.

Методом химического соосаждения синтезированы порошкообразные материалы на основе бентонита и смешанного твердого раствора магнетит/маггемит. Для характеристики поверхности и исследования физико-химических свойств полученных соединений были использованы растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, магнитные измерения, спектроскопия ядерного γ -резонанса. Установлено, что бентонит влияет на точечные дефекты кристаллической решетки магнетит/маггемита, а также на размер кристаллитов и плотность дислокаций. Показано, что образцы композит бентонит/оксиды железа характеризуются меньшей остаточной намагниченностью и более высокими значениями напряженности поля эффективной анизотропии по сравнению с выявленными для порошка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На основании данных мессбауэровской спектроскопии сделан вывод о локализации ионов Fe^{2+} в структуре бентонита вблизи кислородных вакансий, формирующих октаэдрические позиции.

Ключевые слова: магнетит, маггемит, бентонит, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, дефектность, намагниченность, эффект Мессбауэра.

DOI: 10.31857/S1028096025030055, EDN: EKVTZQ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяют композиционным материалам на основе глинистых минералов (таких как бентонит и монтмориллонит) и наночастиц оксидов металлов. Среди природных алюмосиликатов особое место занимают дешевые и экологически чистые бентонитовые глины. Интерес к использованию бентонита в качестве матрицы для оксидных частиц обусловлен также его текстурными и физико-химическими особенностями, такими как развитая удельная поверхность, высокая набухаемость, наличие в структуре обменных катионов и активных центров различной природы [1, 2].

Среди оксидных наночастиц наиболее востребованным материалом для практических

применений является оксид железа в его различных модификациях (магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Он обладает не только биосовместимостью, нетоксичностью, каталитической активностью, но и рядом специфических магнитных и проводящих характеристик. Оксиды железа и соединения на их основе являются предметом многочисленных исследований [3–6]. Кроме того, как показывает анализ литературы, модификация природного бентонита железосодержащими наночастицами — перспективный способ получения функциональных материалов для использования в электронике [7, 8] и в биомедицинских приложениях в качестве катализаторов [9, 10], носителей лекарственных форм [11], адсорбентов тяжелых металлов и органических соединений [12, 13].

Свойства железосодержащих бентонитов определяются содержанием и валентным состоянием ионов железа, а также составом включений железосодержащих соединений [14–16]. Результаты сравнения природных бентонитов из различных месторождений по их мессбауэровским спектрам приведены, например, в [17]. В свою очередь включения железосодержащих ферромагнитных оксидов локализуются преимущественно на поверхности частиц бентонита и в микропорах. В результате такой локализации возможно формирование композитов, содержащих магнетит и маггемит, которые широко используют в качестве материалов для радиопоглощающих устройств. 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.

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 выше перечисленных физико-химических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был использован композит на основе бентонита Дашиб-Салахнинского месторождения (Азербайджан) и оксидов железа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Композит был получен методом химического соосаждения солей железа в порах глинистого материала. Для этих целей бентонит (6.002 г) диспергировали при интенсивном перемешивании и воздействии ультразвука в водном растворе (100 мл), содержащем 1.004 г гексагидрата хлорида железа (III) $\text{FeCl}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ и 0.5 г тетрагидрата хлорида железа (II) $\text{FeCl}_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$. Для осаждения частиц оксида железа добавляли по каплям водный раствор аммиака. Затем частицы магнетизированного бентонита отделяли внешним полем, трижды промывали дистиллированной водой до нейтрального значения

pH и высушивали в вакууме при 70°C до сухого остатка в течение 24 ч. Полученный композит бентонит/оксид железа представлял собой порошок коричневого цвета. Порошок оксида железа (магнетит/маггемит) синтезировали также методом соосаждения, но без глинистого минерала.

Морфологию и элементный состав исследуемых материалов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия).

Фазовый состав порошков оксида железа и композита бентонит/оксид железа исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) в интервале углов 2θ от 5° до 70° на дифрактометре D₂ PHASER (Германия) (излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$, $\lambda = 0.154$ нм).

Мессбауэровские исследования (спектроскопия ядерного γ -резонанса — ЯГР) 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 а-Fe.

Магнитные свойства частиц измеряли на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поверхности оксида железа и композита бентонит/оксид железа. Как видно, структура порошка магнетит/маггемит представлена в виде ассоциатов, состоящих из микро- и наночастиц (рис. 1а, вставка). Полученный образец композита состоит из агрегатов частиц алюмосиликата различной морфологии с включениями оксида железа (рис. 1б).

Данные РФА приведены на рис. 2. Дифрактограмма порошка оксида железа (рис. 2, кривая 1) содержит пики 220, 311, 400, 511 и 440 при $2\theta = 30.21^\circ, 35.61^\circ, 43.30^\circ, 57.26^\circ$ и 62.94° соответственно. Следует отметить, что эти пики не перекрываются рефлексами бентонита, которые локализованы при $2\theta < 30^\circ$ (рис. 2, вставка). В случае композита бентонит/оксиды железа (рис. 2, кривая 2) наблюдаются небольшие смещения вышеуказанных пиков (табл. 1). Кроме того, заметно снижена интенсивность рефлекса 400.

Согласно [18], положения дифракционных пиков фаз магнетита и маггемита практически совпадают, так как эти оксиды обладают структурой шпинели, что существенно затрудняет идентифи-

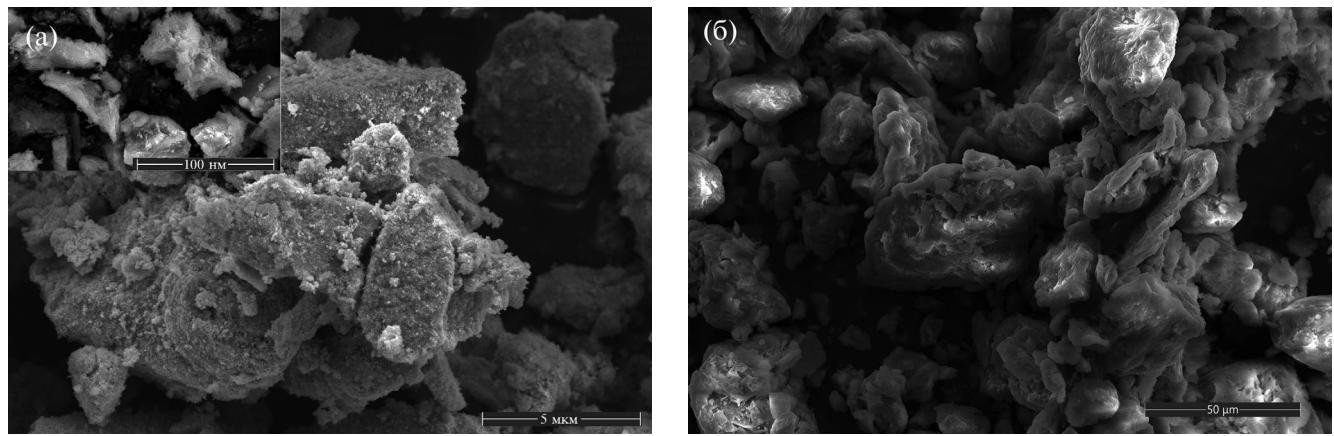


Рис. 1. РЭМ-изображения синтезированных образцов: а — оксид железа; б — композит бентонит/оксид железа. На вставке — фрагмент в увеличенном масштабе.

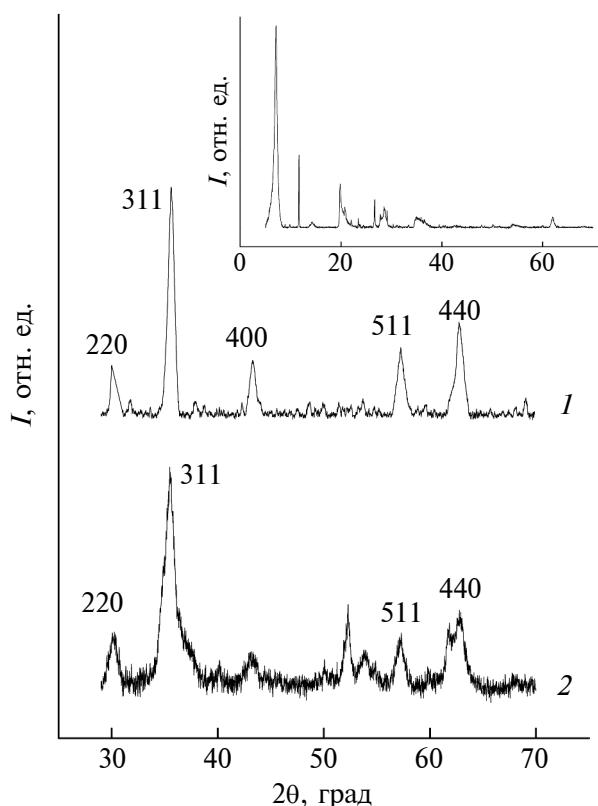
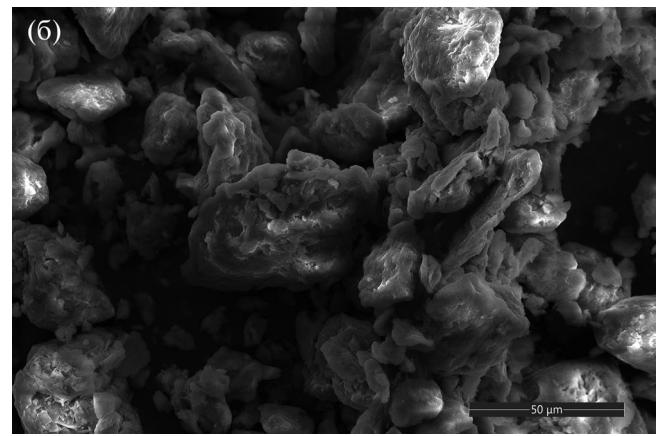


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: 1 — смесь оксидов железа; 2 — композит бентонит/оксиды железа. На вставке — дифрактограмма бентонита.

кацию Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$ на дифрактограммах. В то же время, в отличие от магнетита, в определенных областях кристаллической решетки маггемита (а именно, в центрах октаэдров, образованных ионами кислорода) имеются точечные дефекты (вакансии), что отражается, в частности, на магнитных характеристиках оксидов [19].



По мнению авторов [18], 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 $Fe_{3-\delta}O_4$, где $\delta \leq 1/3$, а величина $3-\delta$ характеризует дефектность исследуемого оксида железа [20].

В [18, 20] проанализированы литературные данные для твердых растворов смешанного состава магнетит/маггемит ($Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$) и получена эмпирическая связь параметра элементарной ячейки и дефектности в виде:

$$y = 0.0053x + 0.8341. \quad (1)$$

В этом соотношении $y = a$ [нм] — длина ребра элементарной ячейки оксида, рассчитанная для кубической кристаллической системы по формуле:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние, которое может быть определено на основе данных рентгеновской дифракции.

Переменная x в формуле (1) связана со средней стехиометрией $\langle 3-\delta \rangle$ материала уравнением:

$$x = 3(\langle 3-\delta \rangle) - 8. \quad (3)$$

Как показывает анализ соотношения (3), при $x = 0$ средняя стехиометрия $\langle 3-\delta \rangle$ будет составлять 2.667, что соответствует “чистому” маггемиту. Если же $x = 1$, то $\langle 3-\delta \rangle = 3$, что соответствует “чистому” магнетиту. Таким образом, соотношение (3) количественно характеризует состав твердого раствора $Fe_{3-\delta}O_4$. Можно констатировать, что подход, развитый в [18, 20] позволяет

Таблица 1. Точечные дефекты синтезированных материалов по данным РФА

Дифракционный угол 2θ, град	Индексы Миллера <i>hkl</i>	Межплоскостное расстояние <i>d_{hkl}</i> , нм	Длина ребра элемен- тарной ячейки <i>a</i> , нм	Средняя стехиомет- рия <1 – δ>
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	
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	

ляет на основе данных рентгеновской дифракции оценивать состав смешанного твердого раствора магнетит/маггемитового ряда.

В настоящем исследовании был использован этот подход для оценки точечных дефектов 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, рассчитанная по формуле (2), составляет 0.836 ± 0.001 нм, а синтезированный материал представляет собой смесь магнетит/маггемит с химической формулой $\text{Fe}_{2.793}\text{O}_4$. Однако $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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+} .

Средний размер кристаллитов (*D*) был рассчитан по формуле Дебая–Шеррера:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где β — полная ширина пика на полувысоте. Как видно из табл. 2, в случае смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сред-

ний размер кристаллитов равен 12.235 ± 0.617 нм, тогда как для композита эта величина составляет 9.398 ± 3.526 нм. Следует отметить, однако, что вывод об уменьшении размеров кристаллитов преждевременный, так как полученные значения *D* зависят от выбранного рефлекса.

Известно, что анализ рентгеновских дифрактограмм позволяет количественно оценить структурные несовершенства в кристаллических веществах, такие как дислокации и напряжения в кристаллической решетке (микрокристаллическая деформация). Плотность дислокаций ρ , т.е. суммарная длина дислокаций в единице объема материала, пропорциональна квадрату уширения рефлекса и в работе была рассчитана по формуле:

$$\rho = D^{-2}. \quad (5)$$

Микродеформация кристаллического твердого тела ε также может быть оценена исходя из уширения рефлексов по следующей формуле [21]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta}. \quad (6)$$

Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что бентонит существенно искажает кристаллическую решетку магнетит/маггемита: наблюдается увеличение плотности дислокаций и микродеформации. Необходимо отметить, что для порошка смеси оксидов получен значительно меньший разброс параметров ρ и ε , вычисленных

Таблица 2. Структурные несовершенства кристаллических решеток синтезированных материалов по данным РФА

Дифракционный угол 2θ , град	Размер кристаллитов D , нм	Плотность дислокаций ρ , 10^{11} см $^{-2}$	Микродеформация ε
Магнетит/маггемит			
30.21	12.852	6.054	0.010
35.61	12.449	6.452	0.009
43.30	12.034	6.906	0.008
57.26	11.750	7.244	0.006
62.94	12.092	6.840	0.005
Композит бентонит/оксиды железа			
30.26	8.309	14.483	0.016
35.50	6.834	21.409	0.017
57.25	9.523	11.027	0.008
62.85	12.925	5.986	0.005

для разных рефлексов, по сравнению с данными [22], где оксид железа также был синтезирован методом соосаждения.

На рис. 3 приведены петли гистерезиса, полученные при исследованиях магнитных свойств синтезированных смеси оксидов железа и композита бентонит/оксиды железа. На вставках показаны фрагменты этих зависимостей в увеличенном масштабе. Количественные характеристики структурно-чувствительных параметров после пересчета на соответствующие единицы измерения в системе СИ представлены в табл. 3.

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 шесть раз по отношению к смеси оксидов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Повышаются магнитные параметры, определяемые кристаллографической анизотропией и анизотропией формы частиц.

Для выяснения механизмов существенного понижения намагниченности образцов композита и увеличения поля анизотропии по сравнению с порошком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были выполнены мессбауэровские исследования. На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры синтезированных образцов, а в табл. 4 приведены их параметры.

Полученные данные позволяют получить информацию об особенностях состояния и структуры наночастиц оксидов железа и их химического состава. Спектр ЯГР оксидов железа представляет собой суперпозицию шести секстиплетов и дублета от ядер ионов железа, расположенных в неэквивалентных положениях различных оксидов в окта- и тетраэдрических координациях магнетита и маггемита в объемной части и на поверхности частиц, а также ионов железа, находящихся в различных валентных и магнитоактивных состояниях.

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 . Изомерный сдвиг $IS = 1.04$ мм/с и квадрупольное расщепление $QS = 1.204$ мм/с для секстиплета C_6 свидетельствуют о присутствии ионов Fe^{2+} .

Мессбауэровские спектры композита бентонит/оксиды железа интерпретированы согласно методике, описанной в [17, 23]. Их интерпретация 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 , —

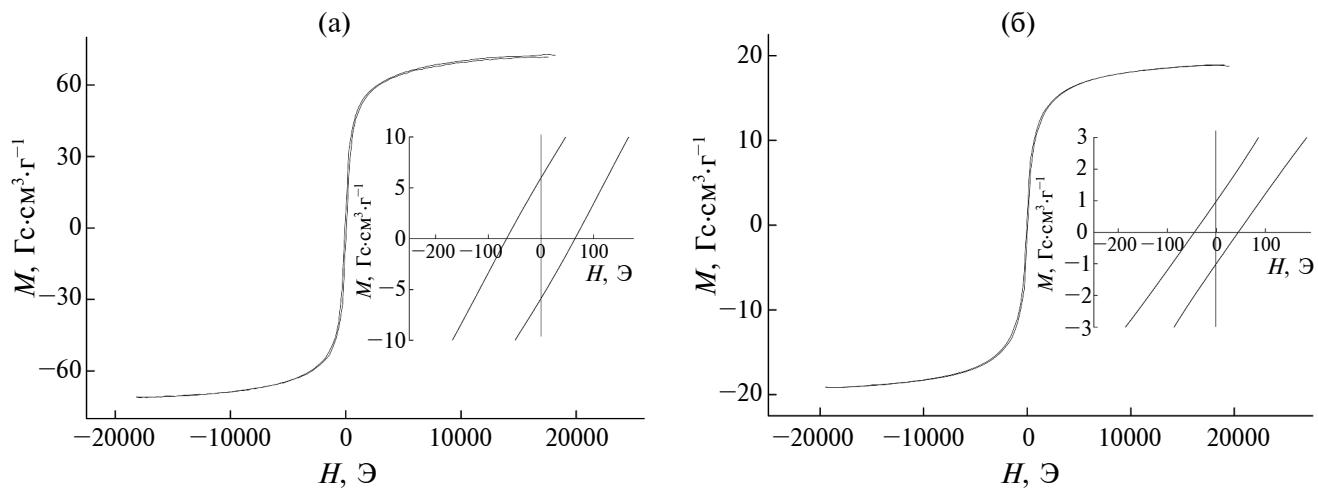


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса: а — смесь оксидов железа; б — композит бентонит/смесь оксидов железа. На вставках — фрагменты в увеличенном масштабе. M — намагниченность; H — напряженность внешнего магнитного поля.

Таблица 3. 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 , $\text{kA}/\text{м}$	Напряженность поля анизотропии H_a , $\text{A}/\text{м}$	Коэффициент прямоугольности M_r/M_s
Магнетит/маггемит				
72.86	6.47	5.71	2338	0.089
Композит бентонит/оксиды железа				
18.95	0.98	3.5	3510	0.052

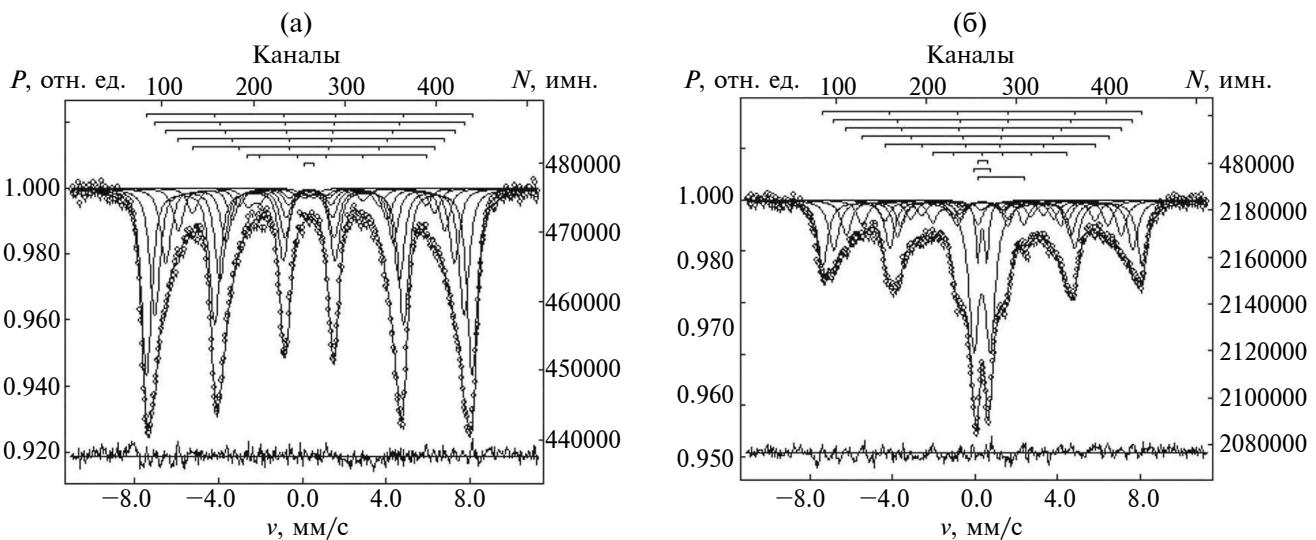


Рис. 4. Мессбауэровские спектры смеси оксидов железа (а) и композита бентонит/смесь оксидов железа (б): v — допплеровская скорость движения источника γ -квантов относительно поглотителя — исследуемого образца, на верхней горизонтальной оси показано соответствующее количество каналов регистрации γ -излучения; P — интенсивность максимума резонансного поглощения γ -квантов; N — соответствующее количество зарегистрированных импульсов.

Таблица 4. Параметры мессбауэровских спектров исследованных образцов

Компоненты спектра ЯГР	Изомерный сдвиг IS , мм/с	Квадрупольное расщепление QS , мм/с	Магнитное поле на ядрах $\text{Fe}^{57} \text{H}_a$, кЭ	Площадь под компонентами 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	Октаэдрическая Fe_3O_4
C_3	0.35	0.30	427	15.74	Тетраэдрическая Fe_3O_4
C_4	0.39	0.74	395	8.90	Модифицированный поверхностный слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_5	0.42	0.230	359	5.23	Модифицированный поверхностный 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
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	Октаэдрическая Fe_3O_4
C_3	0.30	0.014	413	11.45	Тетраэдрическая Fe_3O_4
C_4	0.43	0.149	369	8.36	Модифицированный поверхностный слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_5	0.54	0.355	315	6.75	Модифицированный поверхностный 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 октаэдр
D_2	0.35	0.806	—	21.21	M_1 октаэдр
D_3	1.27	2.22	—	3.7	$\text{Fe}^{2+}(M_2)$ октаэдр

асимметричным. В результате мессбауэровский спектр композита представляет собой суперпозицию шести секстиплетов и трех дублетов. Параметры секстиплетов (магнитное поле на ядрах $\text{Fe}^{57} \text{H}_a$, изомерный сдвиг IS и квадрупольное расщепление QS) близки к параметрам 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 октаэдрических позициях M_1 и M_2 структуры бентонита. Соотношение квадрупольных расщеплений для этих позиций составляет 1:2, а их заселенности 1:5, что согласуется с литературными данными для бентонита [7, 24]. Изомерный сдвиг для дублета D_3 равен 1.27 мм/с, что свидетельствует о наличии 4% ионов Fe^{2+} в структуре бентонита. Одна неэквивалентная позиция для ионов Fe^{2+} указывает на тот факт, что они образо-

ваны не вследствие отщепления гидроксильной группы OH, а из-за наличия кислородных вакансий.

Уменьшение полей на ядрах Fe⁵⁷ 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. В результате таких процессов наблюдается перегруппировка анионов, обеспечивающая изменение степени стехиометрии магнетита, изменение концентрации ионов Fe²⁺ в смеси оксидов, а также соотношения Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃.

Соотношения содержания оксидов в смеси и в композите, рассчитанные исходя из отношения площадей соответствующих секстиплетов, приведены в табл. 5. Из представленных данных видно, что при формировании композита повышается степень стехиометрии магнетита, увеличивается его концентрация в смеси, а также концентрация ионов Fe²⁺. Это коррелирует с уменьшением соотношения Fe:O, преимущественной локализацией Fe₃O₄ на поверхности частиц композита и указывает на торможение процесса окисления железа в композите. Таким образом, данные мессбауэровской спектроскопии и РФА позволяют сделать вывод о влиянии бентонита на структурные особенности магнетит/маггемита в композите бентонит/оксиды железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом химического соосаждения из водных растворов солей синтезированы смесь оксидов железа магнетит/маггемит и композиционный материал бентонит/оксиды железа, исследованы их фазовый состав и физико-химические свойства. Установлено, что синтезированный оксид железа представляет собой твердый раствор магнетит/маггемит с химической формулой Fe_{2.793}O₄, а в составе композита — с формулой Fe_{2.833}O₄. Установлено, что при переходе

от порошка смеси оксидов к композиту бентонит/оксиды железа наблюдается уменьшение остаточной намагниченности и намагниченности насыщения, а также увеличение напряженности поля анизотропии. Показано, что магнитные свойства синтезированных материалов зависят от характера локализации оксидов железа и соотношения их концентраций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований” по госзаданию Рег. № 122040500044-4 и при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Калужской области (проект № 23-21-10069, <https://rscf.ru/project/23-21-10069/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Awad A.M., Shaikh S.M.R., Jalab R., Gulied M.H., Nasser M.S., Benamor A., Adham S.* // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 228. P. 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
2. *Huilin Z., Xiaoyu L., Chao Y., Niu C., Wang J., Xintai Su X.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 688. P. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.036>
3. *Кафеева Д.А., Куршанов Д.А., Дубовик А.Ю.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 6. С. 801. <https://doi.org/10.31857/S0367676523701399>
4. *Магомедов К.Э., Омельянчик А.С., Воронцов С.А., Чижмар Э., Родионова В.В., Левада Е.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. т. 87. № 6. с. 819. <https://doi.org/10.31857/S0367676523701429>
5. *Шипко М.Н., Степович М.А., Носков А.В., Алексеева О.В., Смирнова Д.Н.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 9. С. 1222. <https://doi.org/10.31857/S0367676522090289>

Таблица 5. Соотношение содержания оксидов в смеси и в композите по данным мессбауэровской спектроскопии

Степень стехиометрии магнетита Fe _{окт} : Fe _{тетр}	Соотношение Fe ²⁺ : Fe _{общ}	Соотношение Fe ₃ O ₄ : γ-Fe ₂ O ₃	Соотношение Fe:O
Магнетит/маггемит			
1.93	0.13	1.1	0.64
Композит бентонит/оксиды железа			
2.0	0.43	1.25	0.62

6. Алексеева О.В., Шипко М.Н., Смирнова Д.Н., Носков А.В., Агафонов А.В., Степович М.А. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. №3. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022030025>
7. Bakandritsos A., Simopoulos A., Petridis D. // Nanotechnology. 2006. V. 17. № 4. P. 1112.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/044>
8. Сапаргалиев Е.М. // Изв. НАН Респ. Казахстан. Геология Казахстана. 2003. № 3. С. 64.
9. Carriazo J.G., Centeno M.A., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R. // Appl. Catal. A. Gen. 2007. V. 317. № 1. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.009>
10. Tireli A.A., Guimarães I.R., Terra J.C.S., da Silva R.R., Guerreiro M.C. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P. 870.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2973-x>
11. Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В., Кузнецова О.Ю., Кириленко М.А., Агафонов А.В. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1021.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600299>
12. Yan L., Li S., Yu H., Shan R., Du B., Liu T. // Powder Technol. 2016. V. 301. P. 632.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.051>
13. Курмангажи Г., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б., Левин И.С., Кузин М.С., Ермакова Л.Э., Ю.В.К. // Коллоидн. журн. 2021. Т. 83. № 3. С. 320.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030095>
14. Annamária M., Zuzana O., Jirí S. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 180. № 1–3. P. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.027>
15. Nirmala D., Joydeep D. // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 104. P. 1897.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.080>
16. Лыгина Т.З., Сабитов А.А., Трофимова Ф.А. Бентониты и бентонитоподобные глины: классификация, особенности состава, физико-химические и технологические свойства. Казань: ЦНИИгелнеруд, 2005. 72 с.
17. Архипов Р.В., Гизатуллин Б.И., Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. № 10. С. 79.
18. Шилова О.А., Николаева А.М., Коваленко А.С., Синельников А.А., Копица Г.П., Баранчиков А.Е. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20030137>
19. Алексеев В.П., Рыбникова Е.В., Шипилин М.А. // Вестн. ЯрГУ. Сер. Естественные и технические науки. 2012. № 4. С. 10.
20. Cervellino A., Frison R., Cernuto G., Guagliardi A., Masciocchi N. // J. Appl. Crystallogr. 2014. V. 47. № 5. P. 1755.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714019840>
21. Шаров М.К., Кабанова К.А. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 11. С. 1441.
22. Sabur M.A., Gafur M.A. // J. Nanomater. 2024. V. 2024. P. 9577778.
<https://doi.org/10.1155/2024/9577778>
23. Эйриш М.В., Башкиров Ш.Ш., Пермяков Е.Н. // Тр. IV Всесоюзн. симп. по изоморфизму. Элиста: Калмыцкий университет, 1977. С. 90.
24. Пермяков Е.Н., Эйриш М.В. // Прикладная геохимия. Вып. 4. Аналитические исследования. М.: ИМГРЭ, 2003. С. 269.

Modification of Bentonite Properties with Iron Oxide Nanoparticles

**A. V. Noskov^{1,*}, O. V. Alekseeva¹, D. N. Yashkova¹, A. V. Agafonov¹, M. N. Shipko²,
M. A. Stepovich³, E. S. Savchenko⁴**

¹Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, 153045 Russia

²Lenin Ivanovo State University of Power Engineering, Ivanovo, 153003 Russia

³Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia

⁴National University of Science and Technology “MISiS”, Moscow, 119049 Russia

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

Powdered materials based on bentonite and a mixed solid solution magnetite/maghemite were synthesized by the chemical coprecipitation method. Scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, magnetic measurements, and nuclear γ -resonance spectroscopy were used to characterize the surface and study the physicochemical properties of the resulting compounds. It has been found that bentonite affects the point defects in the magnetite/maghemite crystal lattice, as well as the crystallite size and dislocation density. It has been shown that samples of the bentonite/iron oxide composite are characterized by lower residual magnetization and higher values of the effective anisotropy field strength compared to those detected for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder. Based on the Mössbauer spectroscopy data, a conclusion has been made about the localization of Fe^{2+} ions in the bentonite structure near oxygen vacancies that form octahedral positions.

Keywords: magnetite, maghemite, bentonite, electron microscopy, X-ray phase analysis, defects, magnetization, Mössbauer effect.