

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 “МИСЦ”, 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 композита 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.

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 перемagnичивания 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 вышеперечисленных физико-химических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был использован композит на основе бентонита Даш-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) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.5 г тетрагидрата хлорида железа (II) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 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

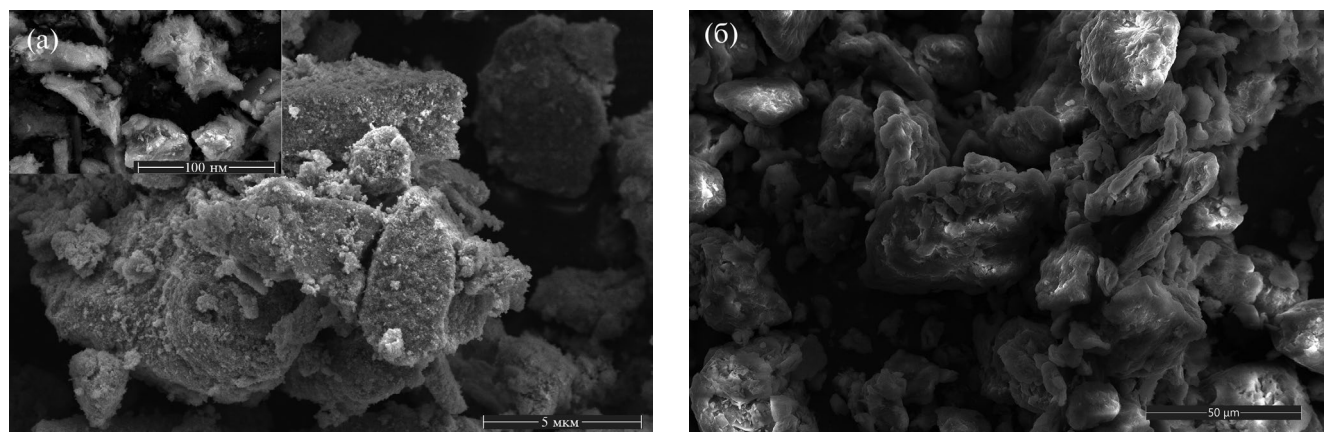


Рис. 1. РЭМ-изображения синтезированных образцов: а — оксид железа; б — композит бентонит/оксид железа. На вставке — фрагмент в увеличенном масштабе.

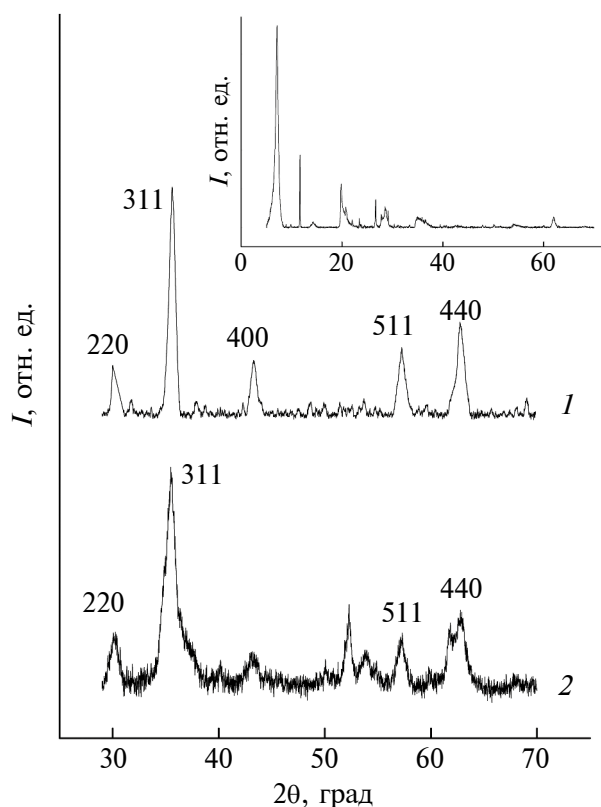


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: 1 — смесь оксидов железа; 2 — композит бентонит/оксиды железа. На вставке — дифрактограмма бентонита.

кацию Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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

Таблица 1. Точечные дефекты синтезированных материалов по данным РФА

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	
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 ($\langle 3 - \delta \rangle = 2.8$

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 $^{-2}$	Микрдеформация 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 встав

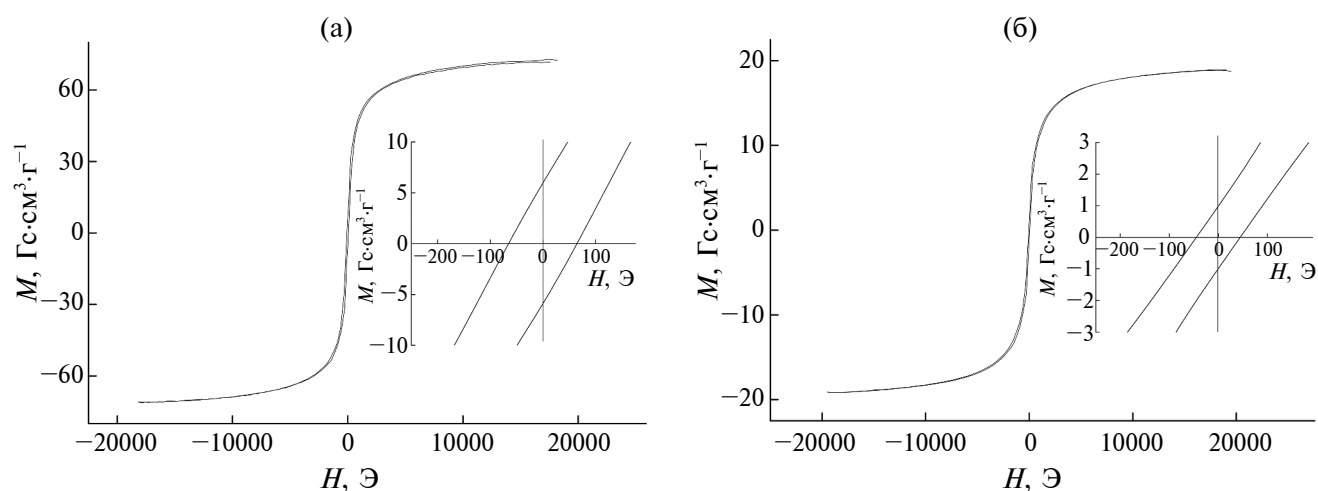


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса: а — смесь оксидов железа; б — композит бентонит/смесь оксидов железа. На вставках — фрагменты в увеличенном масштабе. M — намагниченность; H — напряженность внешнего магнитного поля.

Таблица 3. Параметры петель магнитного гистерезиса

Намагниченность насыщения M_s , $A \cdot m^2/kg$	Остаточная намагниченность M_r , $A \cdot m^2/kg$	Коэрцитивная сила H_c , kA/m	Напряженность поля анизотропии H_a , A/m	Коэффициент прямоуглольности 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

Таблица 4. Параметры мессбауэровских спектров исследованных образцов

Компоненты спектра ЯГР	Изомерный сдвиг IS , мм/с	Квадрупольное расщепление QS , мм/с	Магнитное поле на ядрах $Fe^{57} N_A$, кЭ	Площадь под компонентами спектра	Координация ионов железа
Магнетит/маггемит					
C_1	0.33	0.012	483	39.03	$\gamma-Fe_2O_3$
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 $\gamma-Fe_2O_3$
C_5	0.42	0.230	359	5.23	Модифицированный поверхностный слой $\alpha-Fe_2O_3$
C_6	1.04	1.204	264	3.64	Fe^{2+}
D_1	0.31	0.503	—	0.74	Супердисперсные частицы порошка $\gamma-Fe_2O_3$
Композит бентонит/оксиды железа					
C_1	0.36	0.011	479	21.34	$\gamma-Fe$

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

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. В результате таких процессов наблюдается перегруппировка анионов, обеспечивающая изменение степени стехиометрии магнетита, изменение концентрации ионов Fe^{2+} в смеси оксидов, а также соотношения $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

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 Fe^{2+} . Это коррелирует с уменьшением соотношения $\text{Fe}:\text{O}$, преимущественной локализацией Fe_3O_4 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

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., Кузнецов 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. Nirmla 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. Бен-тониты и бентонитоподобные глины: классификация, особенности состава, физико-химические и технологические свойства. Казань: ЦНИИГел-неруд, 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., Баширов 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.