

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ БЕНТОНИТА НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

А.В. Носков^{1,*}, О.В. Алексеева¹, Д.Н. Яшкова¹, А.В. Агафонов¹, М.Н. Шипко², М.А. Степович^{3,**}, Е.С. Савченко⁴¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, *avn@isc-ras.ru² Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, г. Иваново³ Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, г. Калуга, **m.stepovich@mail.ru⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва

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 Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃. На основании данных электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии сделан вывод о влиянии бентонита на структурные особенности магнетит/маггемита в композите.

В качестве объекта исследования был использован композит на основе бентонита Даш-Салахнинского месторождения (Азербайджан) и оксидов железа Fe₃O₄ и γ-Fe₂O₃, которые были получены методом химического соосаждения солей железа FeCl₃·6H₂O и FeSO₄·7H₂O в порах и на поверхности частиц бентонита.

На рис. 1 приведены полученные методом РФА дифрактограммы синтезированных оксида железа и композита бентонит/оксид железа. Положения дифракционных пиков практически совпадают для магнетита и маггемита, т.к. эти оксиды обладают общей шпинельной структурой кристаллической решетки, что существенно затрудняет идентификацию Fe₃O₄ и γ-Fe₂O₃ на дифрактограммах.

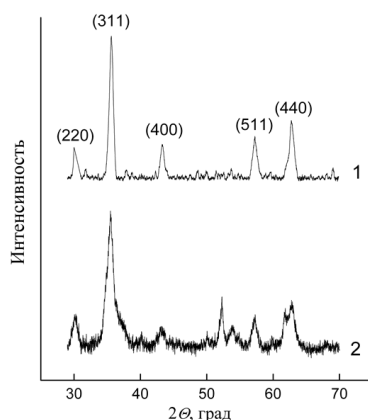


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: 1 – смеси оксидов железа; 2 – композита бентонит/оксиды железа.

Результаты оценки дефектности синтезированных материалов приведены в табл. 1.

Табл. 1. Точечная дефектность синтезированных материалов по данным рентгеновских исследований

Дифракционный угол 2θ, град	Индексы Миллера hkl	Межплоскостное расстояние d _{hkl} , нм	Длина ребра элементарной ячейки a, нм	Средняя стехиометрия <I-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	

Для Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ средняя длина ребра элементарной ячейки составляет 0.836±0.001 нм, а синтезированный материал представляет собой 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⁺.

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 – см. табл. 2.

Таблица 2. Параметры петель магнитного гистерезиса

Намагниченность насыщения M _s , А·м ² /кг	Остаточная намагниченность, M _r , А·м ² /кг	Коэрцитивная сила H _c , А/м	Напряженность поля анізотропии H _a , А/м	Коэффициент прямоуголности M _r /M _s	Площадь петли S, А ² ·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 Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ были выполнены мессбауэровские исследования. Получено, что при формировании композита повышается степень стехиометрии магнетита, увеличивается его концентрация в смеси, а также концентрация ионов Fe²⁺, что коррелирует с уменьшением соотношения Fe:O и преимущественной локализацией Fe₃O₄ на поверхности частиц композита. Это указывает на торможение процесса окисления железа в композите.

ВЫВОД

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 локализации оксидов железа, соотношения их концентраций.