

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО α -Fe₂O₃ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2019 г. А. М. Калинин^{а, *}, Ю. В. Кузьмич^а, О. А. Залкинд^а, В. Н. Неведомский^б

^а Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
имени И. В. Тананаева, Федеральный исследовательский центр

«Кольский научный центр Российской академии наук», Академгородок 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

^б Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 1 июля 2019 г.

После доработки 1 июля 2019 г.

Принято к печати 4 июля 2019 г.

Исследованы процессы, протекающие при механоактивации α -Fe₂O₃ (гематита) с добавкой олеиновой кислоты в центробежно-планетарной мельнице. С применением методов рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и измерения удельной поверхности показано, что механоактивация в течение 10 ч позволяет получить порошок гематита с частицами размером 10–40 нм. При более длительной обработке в мельнице происходит механохимическая трансформация гематита в Fe₃O₄ (магнетит).

Ключевые слова: гематит, механоактивация, олеиновая кислота, наноразмерное состояние

DOI: 10.1134/S0044460X19120205

Наноразмерный α -Fe₂O₃ (гематит) и композиты на его основе привлекают повышенное внимание благодаря уникальным характеристикам, которые позволяют их использовать в качестве эффективных фотокатализаторов, газовых сенсоров, в устройствах фотоэлектрохимического разложения воды, в литий-ионных батареях, в биомедицине [1–6]. Для синтеза нанокристаллического гематита предложен ряд методов: гидролиз солей с последующей термообработкой оксигидроксидов железа, сольво-термический, золь-гель синтез, химическое осаждение из газовой фазы, сжигание соли железа с органическим реагентом, микроэмульсионный, термолиз солей железа и ряд других [1, 4, 7–13]. Нанокристаллические оксиды железа могут быть получены также механической активацией гематита [14–25]. Данный способ по сравнению с вышеуказанными имеет следующие преимущества: он достаточно прост, фактически безотходен, не требует применения растворов и дорогостоящих реагентов. Энергонапряженная механическая обработка гематита может сопровождаться его ча-

стичной или полной механохимической трансформацией в другие оксиды железа (γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe_{1-x}O), что является предметом специальных исследований [14–17]. Ряд работ посвящен получению нанокристаллического гематита без фазовых изменений с помощью механической активации как гематитового концентрата (с содержанием оксида железа 97–98%) [18–20], так и синтетического α -Fe₂O₃ [21–25].

В табл. 1 представлены условия механоактивации, средний размер кристаллитов (область когерентного рассеяния, D), микродеформации решетки (ϵ), рассчитанные по уширению пиков рентгеновской дифракции, а также удельная поверхность ($S_{уд}$, метод Брунауэра–Эммета–Теллера) механоактивированного гематита по данным различных авторов. В указанных в табл. 1 экспериментах продуктом механической активации был однофазный гематит, при этом механической активации проводилась в воздушной среде в стальных барабанах со стальными шарами. Исключение составляет работа [20], в которой 20%-ная водная суспензия

Таблица 1. Условия механоактивации, размер кристаллитов, микродеформация решетки и удельная поверхность механоактивированного гематита

Мельница	Условия механической активации	Соотношение шары:загрузка	Время механической активации, ч	D , нм	ϵ , %	$S_{уд}$, м ² /г	Ссылка
Планетарная	Сухая	3:1	10.00	17	0.85	14.96	[18] ^a
Вибрационная	Сухая	67.7:1	9.00	26	0.70	18.40	[19] ^a
Шаровая	Сухая	67:1	9.00	30	0.70	8.80	[19] ^a
Планетарная	Сухая	76.3:1	9.00	11	1.20	6.80	[19] ^a
Бисерная	Водная суспензия	7:1	24.00	11	1.30	72.00	[20] ^a
Вибрационная	Сухая	20:1	10.00	24	0.80	–	[21]
Планетарная	Сухая	30:1	20.00	5	0.55	–	[22]
Планетарная	Сухая	30:1	10.00	15	0.90	–	[23]
Планетарная	Сухая	–	0.25	21	0.52	–	[24]
Планетарная	Сухая	–	0.33	–	–	16.10	[24]
Планетарная	Сухая	20:1	24.00	10	–	–	[16]
Планетарная	Добавка этанола	20:1	24.00	19	–	–	[16]
Планетарная	Сухая	10:1	48.00	7	–	–	[25]
Планетарная	Сухая	20:1	1.00	20	–	–	[26]

^a Механоактивация гематитового концентрата.

гематитового концентрата подвергалась обработке в бисерной мельнице, включающей стальной барабан, футерованный керамикой (карбид кремния), и мелющие тела – шарики из стабилизированного диоксида циркония диаметром 0.5 мм. Барабан мельницы был соединен со специально сконструированной системой, обеспечивающей циркуляцию суспензии, непрерывный контроль ее температуры, распределения частиц по размерам, поддержание постоянного рН и необходимого значения дзета-потенциала с целью предотвращения агрегации частиц. В результате после 24 ч механической активации удельная поверхность минерала составила 72 м²/г, при этом величины D и ϵ составили 11 нм и 1.3% соответственно (табл. 1).

Следует отметить, что в отличие от гематитового концентрата, при исследовании синтетического гематита (табл. 1) относительно мало внимания уделялось анализу влияния механической активации на удельную поверхность нанокристаллического оксида железа, которая играет важную роль,

в частности, при использовании его в катализе. В работе [24] показано, что после 15 мин сухой механической активации α -Fe₂O₃ в планетарной мельнице при центробежном факторе 9g размер кристаллитов оксида железа снижается с 26 до 21 нм, величина микродеформаций возрастает с 0.28 до 0.52%. Удельная поверхность гематита за 20 мин механической активации увеличилась с 12 до 16 м²/г.

В данной работе исследованы процессы, протекающие при механической активации в планетарной мельнице синтетического α -Fe₂O₃ с использованием в качестве поверхностно-активной добавки олеиновой кислоты.

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного и механоактивированного гематита. С увеличением времени механической активации наблюдается снижение интенсивностей рефлексов α -Fe₂O₃ и их уширение. Механическая активация продолжительностью до 10 ч не сопровождается изменением фазового состава. Однако на рентгенограм-

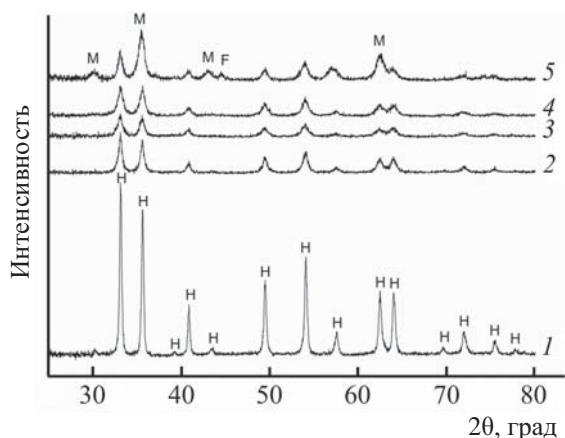
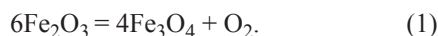


Рис. 1. Рентгенограммы исходного (1) и механоактивированного в течение 1 (2), 5 (3), 10 (4) и 20 ч (5) гематита. Обозначения твердых фаз: H – гематит α -Fe₂O₃ (JCPDS 33-0664), M – магнетит Fe₃O₄ (JCPDS 24-1402), F – элементарное железо α -Fe (JCPDS 6-696).

ме образца после 20 ч механической активации появляются рефлексы магнетита Fe₃O₄, а также элементарного железа α -Fe, образовавшегося за счет самоистирания шаров и барабана мельницы. Следует отметить, что механохимическая трансформация гематита в магнетит зависит от многих факторов, включая вид мельницы, режим механической активации, атмосфера механической активации (прежде всего парциальное давление кислорода в мельнице) [6, 17, 26]. Авторами [26] показано, что при механической активации α -Fe₂O₃ в стальной планетарной мельнице в воздушной среде возможно полное его превращение магнетит, которое осуществляется в результате разложения гематита по реакции (1). Протеканию реакции благоприятствует закрытый режим механической активации и уменьшение размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния).



По данным рентгенографии (рис. 1), используя метод Вильямсона–Холла, были вычислены размеры кристаллитов D и микродеформация решетки ε исходного (0 ч механической активации) и механоактивированного α -Fe₂O₃ (табл. 2). Из приведенных в табл. 2 данных следует, что наиболее резкое снижение D и увеличение ε происходит за первый час механической активации, в дальнейшем скорость изменения этих величин существенно замедляется. Сопоставление с аналогичными

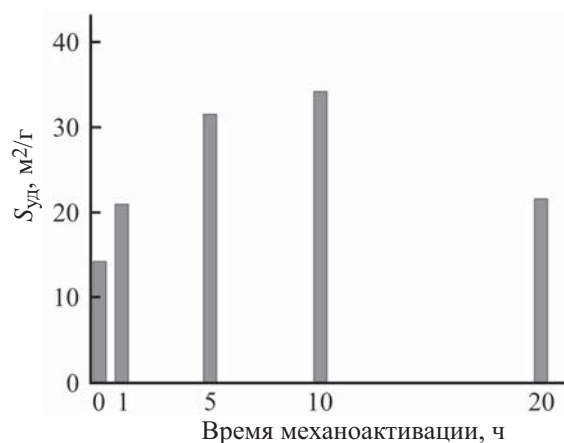


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности гематита от времени механоактивации.

результатами [16, 22, 23, 25], позволяет заключить, что такой характер зависимости D и ε , по-видимому, типичен для механической активации гематита в центробежно-планетарных мельницах.

Удельная поверхность гематита $S_{\text{уд}}$ монотонно возрастает в течение первых 10 ч механической активации, достигая величины 34.3 м²/г (рис. 2). С увеличением продолжительности механической активации до 20 ч вследствие преобладания процессов агрегации частиц $S_{\text{уд}}$ снижается, что, как отмечено выше, сопровождается фазовыми изменениями оксида железа (рис. 1).

По удельной поверхности гематита (рис. 2) был определен эквивалентный диаметр частиц (D_S , нм) согласно формуле (2).

$$D_S = 6000/(\rho \cdot S_{\text{уд}}), \quad (2)$$

где ρ плотность α -Fe₂O₃ (5.24 г/см³) [26]. Для исходного α -Fe₂O₃ и для гематита после 1, 5 и 10 ч механической активации величина D_S равна 80, 54, 36 и 33 нм соответственно. Следовательно, с

Таблица 2. Размер кристаллитов, микродеформация решетки исходного и механоактивированного гематита

Параметр	Время механической активации, ч			
	0	1	5	10
D , нм	50.000	27.00	18.00	17.00
ε , %	0.004	0.05	0.07	0.09

учетом данных табл. 2, частицы гематита с максимальной удельной поверхностью после 10 ч механической активации (рис. 2) в среднем состоят из 4–5 кристаллитов.

В ИК спектрах исходного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематита после механической активации в течение 1 ч и 10 ч интенсивные полосы поглощения в области 700–400 см^{-1} характеризуют колебания связи Fe–O в кристаллической решетке гематита [27, 28]. Снижение их интенсивности с увеличением времени механической активации подтверждает структурные нарушения оксида железа при механической обработке (рис. 1, табл. 2). Полосы при 1645 и при 3443 см^{-1} отвечают деформационным и валентным O–H колебаниям молекулы воды, присутствующей в образцах вследствие адсорбции влаги воздуха. Двойная полоса с максимумами при 1520 и 1403 см^{-1} соответствует валентным колебаниям CO_3^{2-} -группы, что объясняется карбонизацией поверхности частиц механоактивированного гематита в результате взаимодействия с атмосферным углекислым газом [24]. В ИК спектрах механоактивированных образцов полосы при 2923 и 2854 см^{-1} относятся соответственно к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям CH_2 -групп олеиновой кислоты, хемосорбированной на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, для которой характерно монодентатное связывание с поверхностью гематита [29]. Поскольку эти полосы сохраняются в ИК спектрах всех образцов механоактивированного гематита, то это косвенно указывает на отсутствие механохимических трансформаций олеиновой кислоты при механической активации. Если считать, что в образце гематита после 10 ч механической активации присутствует 2% олеиновой кислоты, то с учетом его $S_{\text{уд}}$ (рис. 2) поверхностная концентрация олеиновой кислоты составляет примерно 2×10^{-6} моль/ м^2 . Для сравнения, предельная адсорбция олеиновой кислоты из раствора метанола на наноразмерном гематите с удельной поверхностью 25 $\text{м}^2/\text{г}$ равна 2.94×10^{-3} моль/ м^2 [29], т. е. выше указанной величины на 3 порядка.

Структура полученных образцов гематита была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии. Для порошка механоактивированного гематита характерна агрегация тонких частиц. Частицы имеют четкие границы, их форма

близка к сферической, и агрегация не является молекулярно плотной. Большинство частиц имеет размер 10–40 нм. На микродифрактограмме гематита преимущественная ориентация отсутствует, что характерно для поликристаллов. Все дифракционные кольца соответствуют $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, механическая активация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в планетарной мельнице с добавкой олеиновой кислоты в течение 10 ч позволяет получить однофазный нанокристаллический гематит с достаточно высокой удельной поверхностью (34.3 $\text{м}^2/\text{г}$), превышающей ранее полученные значения для этого оксида железа в аппаратах планетарного типа (табл. 1). Форма частиц гематита близка к сферической, а их размер, по данным просвечивающей электронной микроскопии (10–40 нм), в целом, согласуется с размером кристаллитов, вычисленным по данным рентгеновской дифракции (17 нм), и эквивалентным диаметром частиц, рассчитанным по величине удельной поверхности (33 нм). Представляет интерес получение более высокодисперсного гематита как изменением параметров механической активации (соотношение шары–загрузка, скорость вращения барабанов и др.), так и за счет варьирования количества олеиновой кислоты, а также применения других поверхностно-активных веществ. Следует отметить, что механической активации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с органическими добавками может одновременно рассматриваться и как метод модификации поверхности частиц оксида железа, что необходимо, например, для приготовления устойчивых суспензий гематита и повышения его каталитической активности [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марки ЧДА и олеиновая кислота (ТУ 6-09-5290-88).

Механическую активацию проводили с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette-7 со стальными шарами диаметром 8 мм и стальными барабанами в воздушной среде. В барабан загружали 4 г гематита, отношение массы шаров к массе гематита составляло 20:1, скорость вращения барабанов – 500 об/мин. Продолжительность механической активации в закрытом режиме составляла 1, 5, 10 и 20 ч. Для предотвращения пе-

регрева содержимого барабанов через каждый час механической активации мельницу выключали на 1 ч, затем механическую активацию возобновляли.

РФА выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK_α-излучение). Съемку рентгенограмм вели со скоростью 1 град/мин с шагом регистрации сигнала 0.02°. ИК спектры снимали на Фурье-спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках KBr. Удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера с помощью анализатора удельной поверхности TriStar 3020. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены с использованием микроскопа JEOL JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы предварительно диспергировали в этиловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 5–10 мин.

Исследования методом ПЭМ выполнены в Центре коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (id RFMEFI62117X0018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shuai W., Gu C., Fang G., Zhou D., Gao J. // J. Env. Sci. 2019. Vol. 80. P. 5. doi 10.1016/j.jes.2018.06.015
2. Hua C., Shang Y., Wang Y., Xu J., Zhang Y., Li X., Cao A. // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 405. P. 405. doi 10.1016/j.apsusc.2017.01.301
3. Zhou Z., Liu J., Long R., Li L., Guo L. // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. P. 6707. doi 10.1021/jacs.7b02121
4. Tadic M., Trpkov D., Kopanja L., Vojnovic S., Panjan M. // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 792. P. 599. doi 10.1016/j.jallcom.2019.03.414
5. Cho J.S., Hong Y.J., Lee J.H., Kang Y.C. // Nanoscale 2015. Vol. 7. P. 8361. doi 10.1039/C5NR01391G
6. Lemine O.M. // J. Mater. Sci. Eng. 2010. Vol. 4. N 2. P. 76.
7. Liu H., Guo H., Li P., Wei Y. // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 2666. doi 10.1016/j.jssc.2008.06.052
8. Min C., Huang Y., Liu L. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 4756. doi 10.1016/j.matlet.2007.07.027
9. Jing Z.H., Wu S.H. // Mater. Chem. Phys. 2005. Vol. 92 P. 600.
10. Teja A.S., Koh P.Y. // Prog. Cryst. Growth Charact. 2009. Vol. 55. P. 22. doi 10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003
11. Xiong Q.Q., Ji Z.G., Qin H.Y. // Mater. Lett. 2016. Vol. 168. P. 107. doi 10.1016/j.matlet.2016.01.047
12. Han L.H., Liu H., Wei Y. // Powder Technol. Vol. 207. P. 42. doi 10.1016/j.powtec.2010.10.008
13. Ильин А.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2019. Т. 62 № 5. С. 62; Il'in A.A. // Russ. J. Chem. Chem. Technol. 2019. Vol. 62 N 5. P. 62. doi 10.6060/ivkkt.20196205.6009
14. Randrianantoandro N., Mercier A.M., Hervieu M., Greneche J.M. // Mater. Lett. 2001. Vol. 47. P. 150. doi 10.1016/S0167-577X(00)00227-5
15. Uehara Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. Vol. 48. P. 3383. doi 10.1246/bcsj.48.3383
16. Sanchez L.C., Arboleda J.D., Saragovi C., Zysler R.D., Barrero C.A // Physica (B). 2007. Vol. 389. P. 145. doi 10.1016/j.physb.2006.07.042
17. Zdujić M., Jovalekić C., Karanović L., Mitrić M. // Mater. Sci. Eng. (A). 1999. Vol. 262. P. 204. doi 10.1016/S0921-5093(98)01009-0
18. Arbain R., Othman M., Palaniandy S. // Miner. Eng. 2011. Vol. 24. P. 1. doi 10.1016/j.mineng.2010.08.025
19. Pourghahramani P., Forsberg E. // Int. J. Miner. Process. 2006. Vol. 79. P. 120. doi 10.1016/j.minpro.2006.01.010
20. Pourghahramani P., Altin E., Mallembakam M.R., Peukert W., Forssberg E. // Powder Technol. 2008. Vol. 186. P. 9. doi 10.1016/j.powtec.2007.10.027
21. Stewart S.J., Borzi R.A., Cabanillas E.D., Punte G., Mercader R.C. // J. Magn. Mater. // 2003. Vol. 260. P. 447. doi 10.1016/S0304-8853(02)01388-4
22. Bid S., Banerjee A., Kumar S., Pradhan S.K., Udayan De, Banerjee D. // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 326. P. 292. doi 10.1016/S0925-8388(01)01287-7
23. Kihal A., Bouzabata B., Fillion G., Fruchart D. // Phys. Procedia. 2009. Vol. 2. P. 665. doi 10.1016/j.phpro.2009.11.008

24. Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. / Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2005. № 1. С. 41. doi 10.1016/S0921-5093(97)00715-6
25. Lemine O.M., Sajieddine M., Bououdina M., Msalam R., Mufti S., Alyamani A. // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 502. P. 279. doi 10.1016/j.jallcom.2010.04.175
26. Zdujić M., Jovalekić C., Karanović L., Mitrić M., Poleti D., Skala D. // Mater. Sci. Eng. (A). 1998. Vol. 245. P. 109.
27. Rendon J.L., Serna C.J. // Clay Miner. 1981. Vol. 16. P. 375. doi 10.1180/claymin.1981.016.4.06
28. Chukanov N.V. / Infrared Spectra of Mineral Species. Dordrecht: Springer, 2014. Vol. 1. P. 250.
29. Khalil M., Yu J., Liu N., Lee R.L. // Colloid. Surf. (A). 2014. Vol. 453. P. 7. doi 10.1016/j.colsurfa.2014.03.064

Preparation of Nanosized α -Fe₂O₃ Using Mechanical Activation

A. M. Kalinkin^{a,*}, Yu. V. Kuz'mich^a, O. A. Zalkind^a, and V. N. Nevedomskii^b

^a Tananaev Institute of Chemistry, Federal Research Center "Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences", Akademgorodok 26a, Apatity, 184209 Russia

*e-mail: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

^b Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

Received July 1, 2019; revised July 1, 2019; accepted July 4, 2019

The processes occurring during the mechanical activation of α -Fe₂O₃ (hematite) with the addition of oleic acid in a centrifugal-planetary mill were investigated. Using the methods of X-ray phase analysis, FTIR spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy and specific surface area measurements, it was shown that mechanical activation for 10 h makes it possible to prepare hematite powder with particles 10–40 nm in size. With longer treatment in the mill, the mechanochemical transformation of hematite to Fe₃O₄ (magnetite) occurs.

Keywords: hematite, mechanical activation, oleic acid, nanoscale state