

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 549.6:544.22

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТ

© 2022 г. О. В. Алексеева¹, Д. Н. Смирнова¹, А. В. Носков^{1, *}, М. Н. Шипко², А. В. Агафонов¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

²Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
ул. Рабфаковская, 34, Иваново, 1530003 Россия

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

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 14.10.2020 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Методом химического соосаждения был синтезирован композит галлуазит/магнетит. Для оценки кристаллической структуры, текстуры, морфологии поверхности и намагниченности композита были использованы электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгеноструктурный анализ и магнитные измерения. Гранулометрический анализ полученных материалов показал, что при модификации галлуазита магнетитом появляются более крупные частицы. Выявлено, что исследуемые образцы галлуазита и композита относятся к мезопористым телам. В структуре магнетизированной глины обнаружено увеличение размеров кристаллитов магнетита. Показано, что образцы магнетизированного галлуазита характеризуются более высокими значениями коэрцитивной силы и более низкими значениями удельной намагниченности насыщения по сравнению с выявленными для магнетита.

Ключевые слова: галлуазит/магнетит, морфология поверхности, пористость, кристаллическая структура, намагниченность

DOI: 10.31857/S0044185622020024

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется синтезу магнитных наноматериалов в связи с перспективами их использования в биотехнологии, медицине и для решения экологических проблем [1, 2]. В настоящее время синтезированы различные магнитные наночастицы: на основе металлов Co, Fe, Ni, оксидов железа, ферритов марганца, кобальта, никеля. Оксидные частицы обладают более слабыми магнитными свойствами, чем наночастицы на основе металлов, однако они более устойчивы к окислению [3]. Наибольшее практическое применение среди магнитных наночастиц нашли оксиды железа, такие как магнетит Fe₃O₄, который широко используется для адресной доставки лекарств, в качестве сорбентов, биосенсоров и т.д.

Для получения магнитных наночастиц используют методы термического разложения металлосодержащих соединений, химического соосаждения солей металлов [4–6], золь–гель [7] и гидротермальные методы [8, 9].

Однако одной из проблем синтеза магнитных частиц является их склонность к агрегации. Для

уменьшения агломерации проводят их стабилизацию путем введения магнитных наночастиц в неорганические матрицы, такие как природные глинистые минералы подкласса слоистых силикатов [10]. К таким минералам относится галлуазит, состоящий из многослойных алюмосиликатных нанотрубок. По своему химическому строению он близок к каолиниту. Морфологию нанотрубок галлуазита можно рассматривать как свернутый в трубочку слой каолина [11]. Длина нанотрубок варьируется от 0.5 до 1.5 мкм, наружный диаметр 50–80 нм. Образование трубчатой структуры происходит из-за несоответствия в периодах слоев диоксида кремния и оксида алюминия с октаэдрической структурой [12]. Кроме уникальной трубчатой структуры галлуазиту присущи химические свойства алюмосиликатов, которые входят в его состав.

Благодаря низкой токсичности и биосовместимости, галлуазит находит применение в качестве экологически чистых дешевых сорбентов, носителей лекарственных средств, материалов для тканевой инженерии. Можно полагать, что интеркалирование галлуазита магнитными наночастицами позволит получать сорбционные мате-

риалы для избирательного извлечения магнитных компонентов из жидких сред. Преимущество таких сорбентов по сравнению с немагнитными сорбентами заключается в возможности управления процессом адсорбции при помощи магнитного поля, что позволяет заменить стадию механического отделения, являющейся одной из трудоемких стадий этого процесса.

Целью настоящей работы является получение композита галлуазит/магнетит, исследование его морфологии, структуры и магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы галлуазит (Sigma-Aldrich, США) и композит галлуазит/магнетит, полученный методом химического соосаждения солей железа в порах галлуазита. Для синтеза композита глину диспергировали в растворе гексагидрата хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тетрагидрата хлорида железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при молярном соотношении ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в растворе 2 : 1 в условиях интенсивного перемешивания и воздействия ультразвука. Для осаждения частиц Fe_3O_4 добавляли по каплям водный раствор аммиака. Затем частицы магнетизированного галлуазита были отделены внешним полем, трижды промыты дистиллированной водой до нейтрального pH и высушены в вакууме при 70°C до сухого остатка. Полученный композит представлял собой порошок темно-коричневого цвета.

Синтез “чистого” магнетита проводился аналогичным образом, но без использования галлуазита.

Размер частиц исходного галлуазита и магнетизированной глины определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

С помощью растрового электронного микроскопа Vega 3 SBH (TESCAN, Чехия) были получены изображения поверхности галлуазита и композита галлуазит/магнетит, а также информация о химическом составе приповерхностных слоев образцов.

Удельную поверхность и пористость исходного и модифицированного образцов глинистых материалов определяли методом низкотемпературной (77 K) адсорбции-десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Площадь поверхности, общий объем пор, распределение пор по размерам определяли с применением моделей BET (Brunauer–Emmett–Teller) и VJH (Barrett–Joyner–Halenda [13]).

Структуру порошков галлуазита, магнетита и магнетизированной глины исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне уг-

лов $2\theta = 4\text{--}70$ град на дифрактометре ДРОН-3М (Россия) с использованием медного K_α -излучения по методике для порошкообразных образцов. Для идентификации пиков была использована кристаллографическая база данных. Размер кристаллита определяли методом Шеррера, а межслоевое расстояние рассчитывали по формуле Брэгга [14].

Магнитные свойства образцов магнетита и галлуазит/магнетита измеряли на вибрационном магнитометре VSM-250 (Dexing Magnet Tech Co. Ltd., Китай) в магнитном поле напряженностью до 20 кЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределения частиц галлуазита и магнетизированной глины по размерам, полученные методом лазерной дифракции, представлены в виде гистограмм. Как видно из рис. 1а, галлуазит, в основном, содержит микрочастицы с размерами от 100 до 800 нм. Наибольшую долю составляют частицы с размером от 350 до 700 нм. При модификации алюмосиликата магнетитом появляются более крупные частицы. Анализ экспериментальных данных показал, что внешняя поверхность галлуазита и композита галлуазит/магнетит обладает слабо отрицательным дзета-потенциалом (-26.7 и -26.0 мВ, соответственно).

Структурно-сорбционные характеристики исследуемых порошков были получены по результатам адсорбции-десорбции паров азота при 77 K (рис. 2). Изотермы адсорбции паров азота для галлуазита и магнетизированной глины относятся к IV типу по классификации IUPAC. Такой вид изотерм характерен для твердых тел, имеющих мезопоры, по классификации Дубинина [15]. Особенностью данных изотерм является совпадение адсорбционной и десорбционной ветвей в области начальных давлений. Относительное давление $P/P_0 = 0.5$ является основанием петли гистерезиса и соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. При P/P_0 , близком к 1, наблюдается резкий подъем адсорбционных кривых, указывающий на наличие в образцах крупных пор.

Различия в пористости исследуемых материалов можно видеть по кривым распределения пор по размерам (рис. 3а, 3б).

В табл. 1 приведены площадь удельной поверхности S_{BET} , средний диаметр пор D_{av} и полный объем пор V_{total} для галлуазита и композита галлуазит/магнетит. Как видно, модификация слоистого силиката магнетитом приводит к незначительному снижению площади удельной поверхности от 57.389 до 53.198 м²/г и уменьшению суммарного объема пор от 1.565 до 1.142 см³/г. Снижение этих величин для композита, по види-

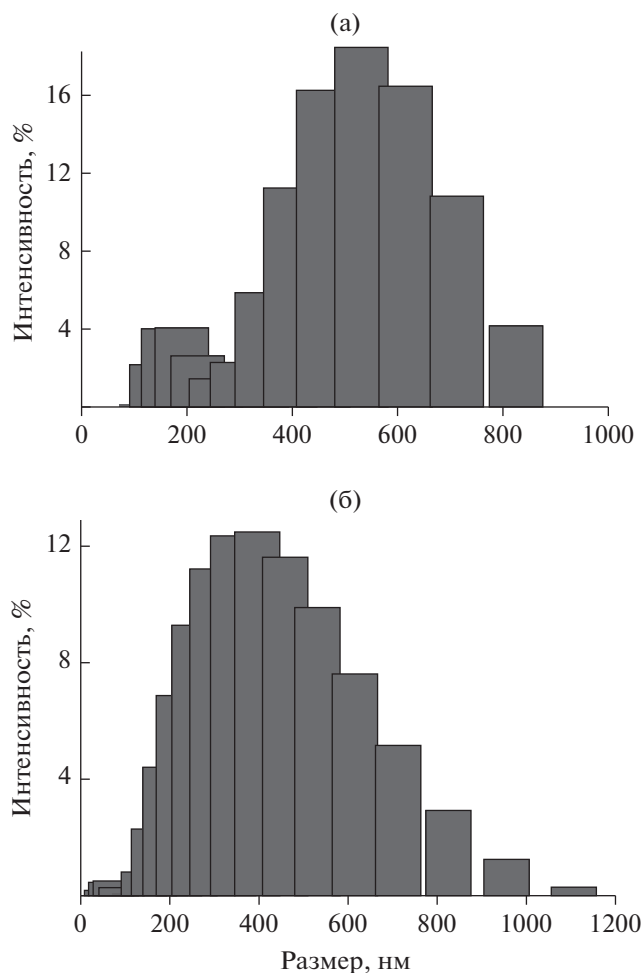


Рис. 1. Распределение частиц по размерам для галлузита (а) и галлузит/магнетита (б).

тому, связано с тем, что магнетит осаждается не только на поверхности, но и в порах галлузита.

Таким образом, в соответствии с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота, исследуемые галлузит и магнетизированный галлузит можно отнести к мезопористым телам.

На рис. 4а, 4б приведены электронные изображения поверхностей галлузита и магнетизированной глины, полученные методом СЭМ. На микрофотографии галлузита зафиксированы наночастицы в виде трубок цилиндрической формы. Магнетизированная глина представляла собой агрегаты частиц различной морфологии с включениями магнетита.

На основании данных энергодисперсионного анализа определено содержание химических элементов в галлузите и галлузит/магнетите. Как видно из табл. 2, кроме кислорода, алюминия и кремния, в образце магнетизированной глины обнаружено железо, концентрация которого на

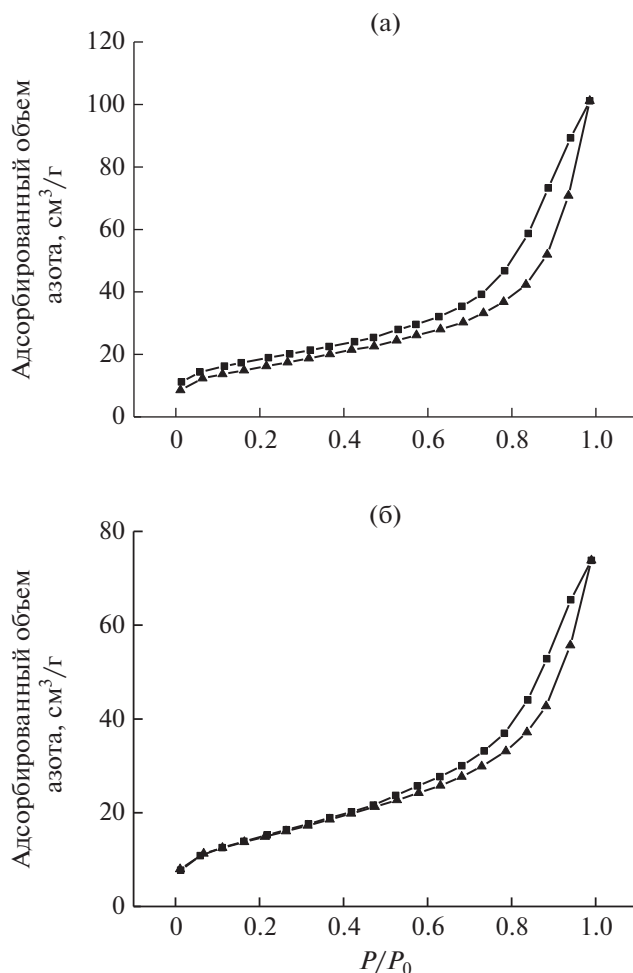


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции паров азота для галлузита (а) и галлузит/магнетита (б).

рассмотренном участке поверхности составила около 15%.

Кристаллическая структура исследованных материалов была изучена методом дифракции рентгеновских лучей. На дифрактограмме исходного силиката (рис. 5, график 1) присутствует рефлекс при $2\theta = 11.9^\circ$, соответствующий базальному расстоянию d_{001} 0.743 нм. Отметим, что это значение близко к полученному в работе [16] (0.734 нм). Другие пики при $2\theta = 20.12^\circ, 24.89^\circ, 35.12^\circ, 38.37^\circ, 62.61^\circ$ отвечают кристаллографическим плоскостям (100), (002), (110), (003), (300), что также хорошо согласуется с литературными данными [17, 18]. Широкие рефлексы галлузита, по-видимому,

Таблица 1

Образец	S_{BET} , м ² /г	D_{av} , нм	V_{total} , см ³ /г
Галлузит	57.389	10.090	1.565
Галлузит/магнетит	53.198	8.583	1.142

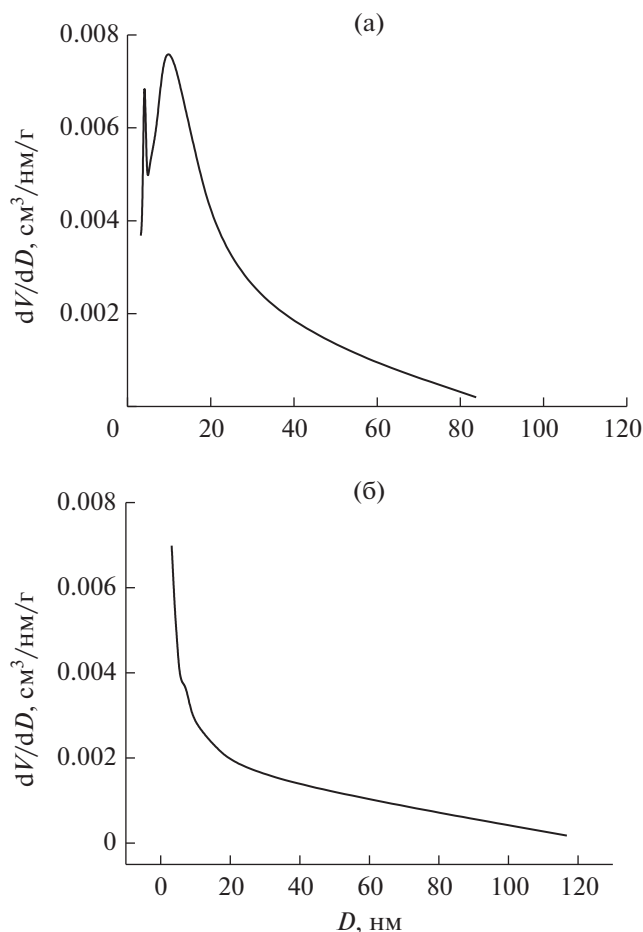


Рис. 3. Распределение пор по размерам для галлузита (а) и галлузит/магнетита (б).

связаны с высокой дефектностью структуры и малым размером областей когерентного рассеяния.

Рентгенограмма магнетита (рис. 5, график 2) содержит рефлексы, наблюдаемые при $2\theta = 29.54^\circ; 34.51^\circ; 43.27^\circ; 57.25^\circ; 62.73^\circ$, которые могут быть отнесены к кристаллической фазе Fe_3O_4 (JCPDS 19-0629). Эти дифракционные максимумы характерны для плоскостей (220), (311), (400), (511), (440) [19]. Наиболее интенсивный дифракционный пик магнетита наблюдается при $2\theta =$

Таблица 2. Данные энергодисперсионного анализа для галлузита и галлузит/магнетита

Элемент	Процентное содержание, вес. %	
	галлузит	галлузит/магнетит
O	86.2	44.40
Al	7.1	20.83
Si	6.7	20.13
Fe	—	14.64

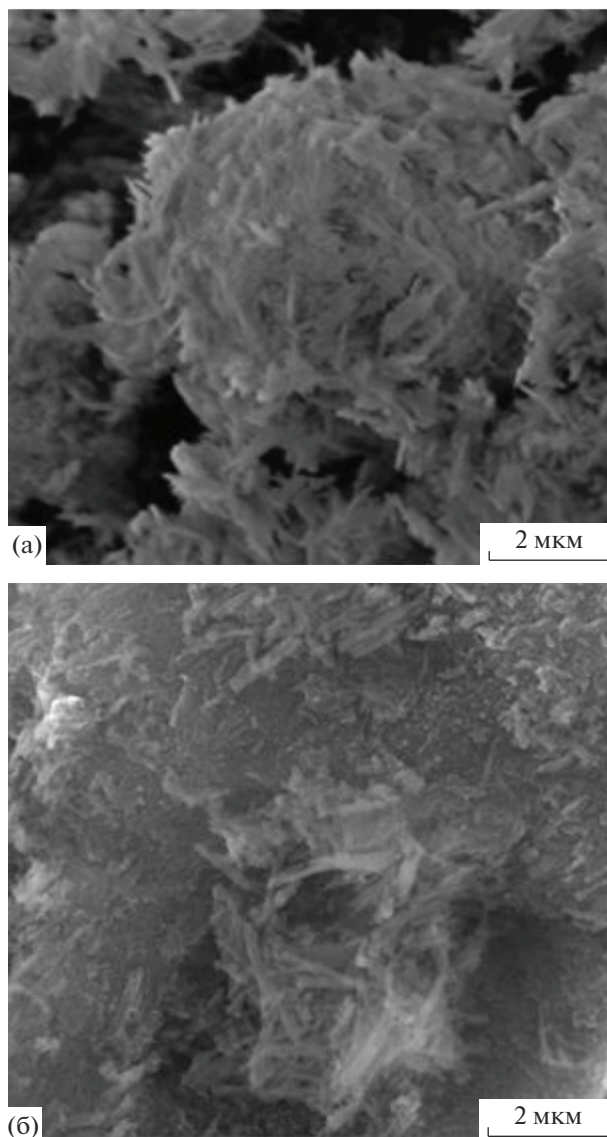


Рис. 4. Электронные микрофотографии галлузита (а) и композита галлузит/магнетит (б).

$= 34.51^\circ$, что отвечает положению основной линии фазы Fe_3O_4 . Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составил 12.06 нм.

В магнетизированном галлузите, как видно из сопоставления дифрактограмм 2 и 3 (рис. 5), сохраняются характеристические пики магнетита, соответствующие плоскостям (220), (311), (440), так что фаза Fe_3O_4 не изменяется в композите. При этом размеры кристаллитов увеличиваются с 12.06 до 15.24 нм, что может свидетельствовать об интеркаляции наночастиц Fe_3O_4 в матрицу галлузита. Однако эта интеркаляция, как показал анализ, не приводит к увеличению базального расстояния d_{001} в композите по сравнению с исходным галлузитом.

Для подтверждения магнитных свойств полученного композита и сопоставления с Fe_3O_4 была измерена намагниченность исследуемых материалов в магнитном поле до 20 кЭ (рис. 6а, 6б). Результаты воздействия магнитного поля на галлуазит/магнетит качественно иллюстрируются на вставке на рис. 6б.

Как видно из кривой намагниченности (рис. 6б), петля магнитного гистерезиса для галлуазит/магнетита обладает специфической особенностью при полях перемагничивания, превышающих 4 кЭ (присутствует “аппендикс”). Такая особенность свойственна магнитным материалам с высокой концентрацией дефектов. Такими дефектами могут выступать кислородные вакансии или ионы алюминия (локальные участки алюмо-магнетита). В результате в процессе перемагничивания стенкам магнитных доменов затруднительно преодолевать препятствия, так как каждый дефект или локальная неоднородность по составу задерживает участок полосового домена.

Для выяснения причины, обуславливающей специфику петли, был проведен сравнительный анализ магнитных свойств образцов (табл. 3). Как видно, образцы магнетита и галлуазит/магнетита существенно отличаются по значениям магнитных структурно-чувствительных параметров: удельной намагниченности насыщения M_s , коэрцитивной силы H_c , поля эффективной магнитной анизотропии H_k , площади петли гистерезиса S_p . Принимая во внимание тот факт, что все параметры связаны с уровнем нестехиометрии, с замещениями части ионов железа другими ионами, с локальными искажениями кристаллической структуры, можно предположить следующее: более высокие значения коэрцитивной силы и более низкие значения удельной намагниченности насыщения, выявленные для композита, обусловлены частичным замещением ионов железа ионами алюминия. Локализация ионов алюминия в октаэдрических узлах решетки шпинели обеспечивает значительное снижение величины M_s и вызывает локальные искажения кислородных полиэдров. Этот факт находится в соответствии с более высокими значениями поля эффек-

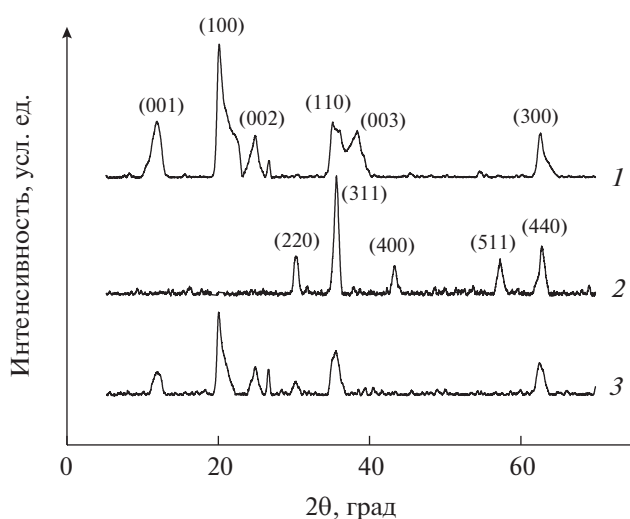


Рис. 5. Дифрактограммы образцов: галлуазит (1), магнетит (2), галлуазит/магнетит (3).

тивной анизотропии H_k для образца галлуазит/магнетита в сравнении с магнетитом.

Повышенные значения поля анизотропии могут обеспечиваться наличием ионов Fe^{2+} с высокой энергией спинорбитальной связи, которые появляются в результате нарушения сверхобмена электронами между октаэдрическими ионами двух- и трехвалентного железа при замещении части ионов железа ионами алюминия, что согласуется с данными рентгеноструктурных исследований. Несмотря на то, что для магнетита и галлуазит/магнетита наблюдали рентгенограммы, характерные для кубической гранцентрированной решетки, их параметры отличаются как друг от друга, так и от массивного образца. Это легко объясняется частичным замещением ионов железа ионами алюминия, ионный радиус которых (0.051 нм) меньше, чем для железа (0.064 нм). Кроме того, нарушение сверхобмена для части ионов железа способствует локальной деформации решетки и ее трансформации в низкотемпературную модификацию магнетита. Этим объясняется повышение поля анизотропии и отсутствие отдельных рефлексов на рентгенограммах.

Таблица 3. Магнитные свойства исследованных образцов

Образец	H_k , А/м	M_s , А м ² /кг	H_c , кА/м	S_p , А ² м/кг
Магнетит	3391	67.02	5.1	1.9
Галлуазит/магнетит	5176	8.93	7.3	0.2

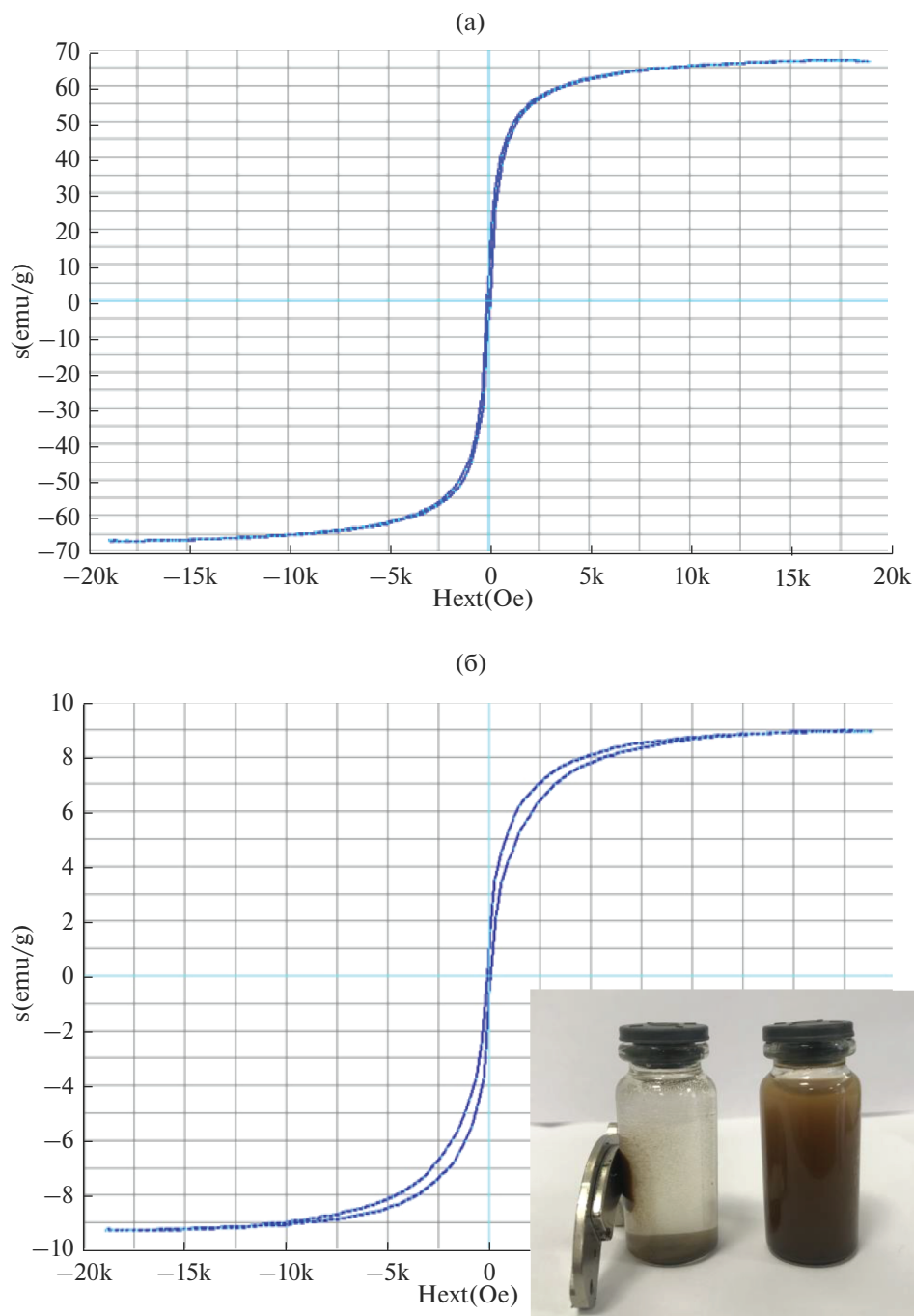


Рис. 6. Зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для порошков магнетита (а) и галлаузита/магнетита (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный интерес к разработке многофункциональных композиционных материалов на основе глинистых минералов. Это вызвано желанием исследователей синтезировать соединения с низкой стоимостью и набором свойств, которые превосходят свойства компонентов. Экспериментальные

результаты, представленные в настоящей работе, показали, что магнетит является эффективным модификатором для галлаузита. Однако для успешного получения композиционных материалов на основе силикатов, которые обладали бы высокими эксплуатационными характеристиками, необходимо дальнейшее систематическое изучение всех факторов, влияющих на формирование композитной структуры. Можно надеять-

ся, что более глубокое понимание принципов формирования таких композитов позволит сформулировать новые идеи и подходы, которые могут дать дополнительный вклад в развитие современных технологий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-43-370015-а).

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stoia M., Pacurariu C., Istrate R., Niznansky D.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 121. P. 989. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4641-x>
2. *Hauser A.K., Wydra R.J., Stocke N.A. et al.* // J. Control Release. 2015. V. 219. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.09.039>
3. *Першина А.Г., Сазонов А.Э., Филимонов В.Д.* // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 4. С. 299. [*Pershina A.G., Sazonov A.E., Filimonov V.D.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 4. P. 299–322. doi:10.1070/RC2014v083n04ABEH004412.] <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n04ABEH004412>
4. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 6. С. 539. [*Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B.* // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 6. P. 489–520. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>]
5. *Maitya D., Kaleb S., Kaul-Ghanekar R. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. № 19. P. 3093. <https://doi.org/10.3103/S0027131415030104>
6. *Awwad A.M., Salem N.D.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 2. № 6. P. 208. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120206.09>
7. *Raja K., Verma S., Karmakar S. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2011. V. 46. № 5. P. 497–500. <https://doi.org/10.1002/crat.201100105>
8. *Ahmadi S., Chia C.H., Zakaria S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. № 24. P. 4147. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.07.023>
9. *Gao G., Shi R., Qin W. et al.* // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 13. P. 3483. <https://doi.org/10.1021/jp810583e>
10. *Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Noskov A.V., Agafonov A.V.* // Clay Clay Miner. 2019. V. 67. № 6. P. 471. <https://doi.org/10.1007/s42860-019-00037-w>
11. *Ana C. Santos, Carolina Ferreira, Francisco Veiga et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 257. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.05.00>
12. *Гончар К.А., Кондакова А.В., Яна С. и др.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 585. [*Gonchar K.A., Kondakova A.V., Timoshenko V.Y. et al.* // Phys. Solid State. 2016. Т. 58. № 3. С. 601–605. <https://doi.org/10.1134/S1063783416030112>]
13. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. [*Gregg S.J., Sing K. S. W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Acad. Press (1982)]
14. *Maо H., Zhu K., Liu X. et al.* // Micropor. Mesopor. Mat. 2016. V 225. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.045>
15. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. [*Tovbin Yu.K.* Molecular Theory of Adsorption in Porous Bodies. Boca Raton, FL: CRC Press (2017)]
16. *Zhang Y., Li Y., Zhang Y. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 135. P. 2429. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7354-0>
17. *Zhang Y., Bai L., Cheng C. et al.* // Appl. Clay Sci. 2019. V. 182. 105259. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105259>
18. *Tian X., Wang W., Tian N. et al.* // J. Hazard. Mater. 2016. V. 309. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.081>
19. *Zhong S., Zhou C., Zhang X. et al.* // J. Hazard. Mater. 2014. V. 276. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.013>
20. *Li Y., Zhang Y., Zhang Y. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 129. P. 985. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6258-8>