

В.А. Богатиренко ¹, Д.С. Каменських ², В.О. Євдокименко ²,
О.В. Андрєєва ¹, М.О. Оляновська ¹

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНИХ БЕНТОНІТ - ФЕРОМАГНІТНИХ ПОРОШКІВ

¹ Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова
вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна, E-mail: vitabog@gmail.com

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України
вул. Мурманська, 1, Київ, 02094, Україна

В роботі обговорюється колоїдно-хімічний метод синтезу дисперсних композитних стабільних щодо окиснення бентоніт-феромагнітних порошків. Показано, що з цією метою доцільне використання кислотно активованої бентонітової глини з високим вмістом глинистого мінералу - монтморилоніту. Модифікований бентоніт є дещо аморфізованим кремнеземним продуктом, який слугує пористою матрицею для кристалізації гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$. Утворення гетиту відбувається на центрах кристалізації - частинках стабілізованого активованим бентонітом феригідриту (Fh) під час осадження розчином амоніаку з колоїдного розчину ферум(III) гідроксиду $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$. В одержаному композиті частинки гетиту зацементовані в алюмосилікатному каркасі активованої дисперсної глини внаслідок взаємопроникнення структур подвійного шаруватого гідроксиду та активованого бентоніту. Подальша рекристалізація гетиту з утворенням переважно магнетиту і, можливо, маггеміту в структурі активованого бентоніту забезпечується термічним випалюванням композитного порошку гетиту з додаванням порошку металічного заліза. Методами ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії та вивченням магнітних властивостей було показано, що одержаний композитний порошок екологічно чистий, виявляє властивості магнітот 'якого матеріалу. Такі порошки є перспективними у використанні як сорбентів для очищення довкілля, а також у біомедичних цілях внаслідок низької токсичності та високого значення намагніченості насичення.

Ключові слова: кислотна активація глин, бентоніт, монтморилоніт, термічне випалювання, композитні бентоніт-феромагнітні порошки, магнітні властивості

ВСТУП

Інтерес до вивчення високодисперсних магнітних матеріалів пов'язаний з новими перспективними можливостями їх використання у багатьох областях науки і техніки, зокрема, для синтезу нових функціональних матеріалів, ефективних і селективних каталізаторів, для створення елементів мікроелектронних і оптичних пристроїв. Магнітні порошки та рідини використовуються сьогодні для розробки нових технологій, здатних створити екологічно більш чисту промисловість, для видалення забруднень Світового океану, вирішення проблем евтрофікації джерел води, очищення стічних вод від важких металів та промислових відходів.

Широкий спектр досліджень у галузі синтезу композитних магнітних адсорбентів на основі високодисперсних Fe-оксидів зумовлений їхніми особливими технологічними та фізико-хімічними властивостями:

стабільністю, високою адсорбційною та фотокаталітичною здатністю [1]. Для створення магнітокерованих матеріалів здебільшого використовують магеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) і магнетит (Fe_3O_4) [2, 3]. Усі вони мають відносно низьку токсичність для людського організму, незначну чутливість до окиснення, хорошу стабільність магнітного відгуку, можливість переходу в суперпарамагнітну форму внаслідок зменшення розміру частинок [4].

Для запобігання підвищеній агрегації магнітні високодисперсні частинки стабілізують ПАР, олігомерними або високомолекулярними сполуками, що здійснюється як у водних, так і в органічних середовищах. Останнім часом з'явилися роботи, в яких з цією метою пропонується використання кремнеземів, глинистих мінералів та вуглецевих матеріалів (наприклад, графену) з утворенням композитів [5, 6].

Сучасні методи одержання високодисперсних порошків і композитів на їхній основі дуже різноманітні. Більшість з них вимагають спеціального складного обладнання, трудомісткої підготовки, великих енергетичних і фінансових витрат тощо. Порівняльна характеристика переваг та недоліків основних методів синтезу оксидних магнітних систем показана в роботах [7, 8].

Хімічні методи синтезу магнітних матеріалів мають ряд переваг перед іншими методами, які дозволяють одержувати кінцевий продукт певного фазового складу, дисперсності і морфології. Вони технологічно найбільш прості і дають можливість регулювати процес на кожній стадії шляхом зміни умов синтезу – зокрема, температури, рН середовища синтезу, природи та концентрації попередників синтезу тощо. Однак хімічні методи мають і свої недоліки, зокрема токсичність реагентів, утворення декількох фаз, а також ймовірність агломерації частинок під час або після процесу синтезу. Зазвичай умови синтезу важко відтворюються.

Найпростішими хімічними методами екологічно чистого синтезу стабільних магнітних високодисперсних частинок (МВЧ), зокрема магнетиту, є співосадження та просочування [9]. В основі методу співосадження лежать процеси спільного осаження гідроксидів Fe(II) та Fe(III) з подальшою їхньою дегідратацією і рекристалізацією з утворенням магнітного оксиду Fe₃O₄ – магнетиту зі структурою оберненої шпінелі. Розмір, форма та склад синтезованих цим методом частинок, контролюється впливом багатьох чинників: тривалістю співосадження, використанням органічних стабілізаторів (ПАР, ВЖК, оліго- та полімерів, хелатуючих агентів), природою осаджувальних розчинів та розчинів солей (хлоридів, сульфатів, нітратів), співвідношенням Fe(II)/Fe(III), величиною рН та йонною силою розчинів [10, 11], послідовністю і порядком змішування реагентів, інтенсивністю перемішування, наявністю кисневого середовища а також за температурними режимами висушування та подальшого випалювання залізовмісних оксидів.

За цим методом, крім ферум(II) диферум(III) оксиду – магнетиту FeFe₂O₄ (із

структурою шпінелі), одержують і магнітний маггеміт γ -Fe₂O₃ (збільшення вмісту фази γ -оксиду зумовлює і збільшення магнітних властивостей). Проте вони стабільні лише у гідрофобному середовищі – тому з них одержують здебільшого магнітні рідини. Під час синтезу магнетиту цим методом, окрім окиснення та неправильної форми або розміру частинок, відбувається сильна їхня агломерація. Агломерація знижує стабільність високодисперсних феромагнітних порошків, їх функціональну здатність для подальшого застосування.

Пригнічення агломерації частинок феропорошків забезпечується введенням стабілізаторів, що, в свою чергу, змінює і природу поверхні частинок – вона стає придатною для подальшої функціоналізації за умови збереження магнітних властивостей порошків. Здебільшого для стабілізації магнітних носіїв з утворенням структур ядро-оболонка, зокрема, в біомедичних цілях, використовується кремнезем внаслідок його біосумісності, стабільності, здатності взаємодіяти з певними функціональними групами. Для формування покриття використовують або попередньо синтезовані матриці з SiO₂ з подальшим нашаруванням магнітного компонента, або одночасний синтез структур SiO₂ і дисперсних магнітних частинок, або нашарування SiO₂ на раніше синтезованих магнітних наночастинках. Найпоширенішим методом є створення покриття SiO₂ за методом Штебера, за яким оболонка утворюється шляхом гідролізу і поліконденсації тетраетилортосилікату за лужних умов і температури вище 60 °C у водно-спиртовому середовищі [12]. Шар SiO₂ на поверхні вже готових магнітних частинок можна нарощувати, використовуючи золь-гель процес, коли ріст SiO₂-оболонки обмежений масляною фазою зворотної мікроемulsії вода-в-маслі. Відомі також методи формування мезопористого шару SiO₂ з одночасним осаженням наноструктур Fe₃O₄, які заповнюють пори оболонки кремнезему [13, 14].

Останнім часом все більше уваги приділяється використанню як стабілізаторів природних і модифікованих шаруватих та каркасних алюмосилікатів – глинистих мінералів та цеолітів відповідно. Серед глинистих мінералів з цією метою беруть

завичай здатні до набухання глини з групи смектитів – переважно монтморилоніт (у складі бентонітової глини), а також сапоніт і рідше нонтроніт [15]. Такий вибір зумовлений доступністю, низькою вартістю глини і, головне, їх достатньо високими адсорбційною здатністю, набуханням і пористістю, які можна змінювати шляхом модифікації глини. Крім того, серед глинистих мінералів саме у монтморилонітових глини найбільше виражена спорідненість до Fe(II) та Fe(III).

За методом хімічного співосадження з мінеральним компонентом природний або кислотно активований монтморилоніт (бентоніт) додається в реакційну систему або до, або після осаження Fe-оксидів з попередників. Модифікацій такого способу використання бентонітів або монтморилоніту (ММТ) теж багато: існують численні варіації попереднього очищення мінеральної сировини, їхньої кислотної активації та модифікації ПАР, оліго- та високомолекулярними сполуками.

За методом просочування оксиди заліза в процесі осаження з розчинів нітратів або хлоридів Fe(II) або Fe(III) інтеркалюються в структуру як природного, так і модифікованого монтморилоніту (бентоніту) з наступним випалюванням за температур 400–500 °C. Варіації цього методу пов'язані здебільшого з вибором попередників та способом активації або модифікації мінерального стабілізатора [1].

Таким чином, в літературі пропонується досить велика кількість різних модифікацій хімічних методів синтезу високодисперсних частинок магнетиту (або маггеміту) та їх стабілізації. Проте, напрямок досліджень щодо створення простих методів, які б дозволили мінімізувати вплив процесів окиснення під час синтезу, використання високовартісних та/або токсичних реагентів і досягти ефективною стабілізації феропорошків із збереженням магнітних властивостей залишається актуальним.

Метою роботи є дослідження умов одержання композитів феропорошків з розчинів FeCl₃, який включає колоїдно-хімічне осаження гетиту, інтеркальованого в структуру кислотно активованого бентоніту, та подальше термовідновлювальне випалювання осаженого і висушеного

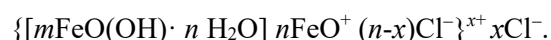
композитного порошку для одержання стабільних в окисному середовищі магнітних феропорошків.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

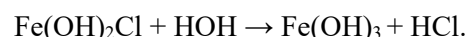
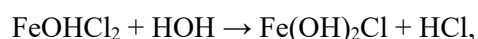
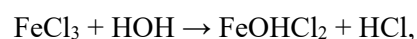
Синтез феромагнітних порошків проводили осадженням FeOОН з водного розчину FeCl₃ поступовим додаванням розчину амоній гідроксиду з подальшим його термічним випалюванням. Основні етапи синтезу представлено на схемі, рис. 1.

Особливостями використаного методу синтезу (рис. 1) є введення додаткової стадії підготовки колоїдного розчину феригідриту (Fh), спосіб кислотної активації бентоніту та проведення термічного випалювання з додаванням відновника – металічного заліза (з розрахунку 1 мас. частина гетиту : 1 масова частина Fe).

Колоїдний розчин феригідриту одержували шляхом нагрівання розчину FeCl₃ до 90 °C при інтенсивному перемішуванні, в якому Fh формує наноагрегати ядра міцели золю, стабілізовані позитивно зарядженими потенціаловизначальними йонами FeO⁺,



Йони FeO⁺ утворюються внаслідок перебігу глибокого гідролізу солі згідно з рівняннями реакцій:



До одержаного золю під час інтенсивного перемішування додавали мінеральний стабілізатор. Як мінеральний компонент було вибрано кримську бентонітову глину – кіл монтморилонітового складу, яка відноситься до морського підтипу вулканогенно-осадових бентонітів з вмістом монтморилоніту - ММТ - ((Al,Mg)_x[(OH)₂Si₄O₁₀]_nH₂O(Na, K, Ca_{0.5})) до 85 %. Вміст тонкодисперсної фракції становить приблизно 56.9 % [16, 17]. Активацію бентонітової глини нітратною кислотою (з масовою часткою кислоти 30 %) проводили за 100 °C після попереднього випалювання глини за 700 °C з метою видалення органічної складової.

Одержання кремнеземних матеріалів з глинистих мінералів кислотним вилугуванням має ряд переваг порівняно з прямим штучним синтезом кремнезему з попередників. Такі кремнеземні матеріали зберігають початкову форму і, частково, структуру глинистих мінералів, а на поверхні кремнеземних матеріалів присутні активні

поверхневі групи та численні пори [18]. Руйнування структури уздовж міжпакетного простору і збільшення дефектності октаедричної сітки кристалічної структури під час обробки кислотою збільшує питому поверхню глини більше, ніж у 1.5 рази, а також її функціональну активність.

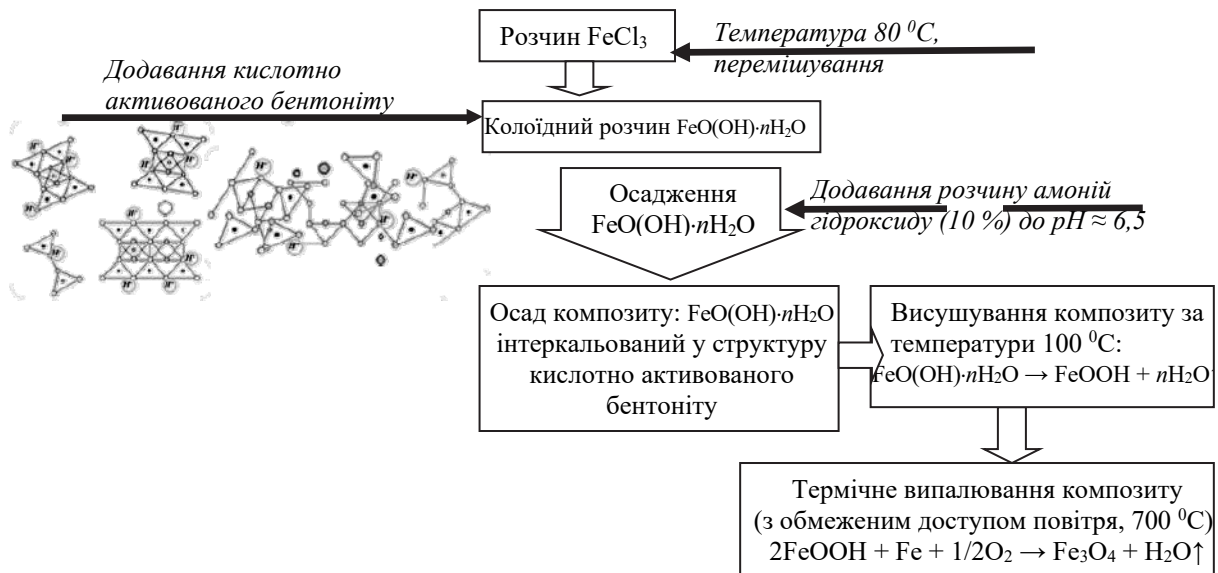


Рис. 1. Схема синтезу феромагнітних композитних порошків на основі бентоніту

Елементний аналіз бентонітів та одержаних на їхній основі композитів проводили з використанням приладу ElvaX, який дозволяє визначати вміст елементів у діапазоні від S (Z = 16) до U (Z = 92) для різних матеріалів у твердому, рідкому та порошкоподібному стані. Фазовий склад композитів аналізували методом порошкової дифрактометрії на приладі ДРОН-УМ1 з використанням фокусування рентгенівських променів по Брегго-Брентано, CoK_{α} – випромінювання анода ($\lambda = 0.179021$ нм) і Fe-фільтром у відбитих променях. ІЧ Фур'є спектри природного й активованого бентоніту та одержаного композиту в області частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ реєстрували на спектрометрі «Perkin Elmer» (модель 1720X). Для запису спектрів зразки розтирали з попередньо прожареним KBr (чда) у співвідношенні 1:20. Магнітні характеристики нанокompозитів досліджували за допомогою вібраційного магнітометра. Зразки формували із сухого розмагніченого матеріалу. Зображення скануючої

електронної мікроскопії (SEM) були отримані за допомогою мікроскопа Zeiss Evo-10 (Carl Zeiss Microscopy, США), що працює при 20.0 кВ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенофлюоресцентний аналіз природного та кислотного активованого бентоніту (рис. 2) свідчить, що в складі природної глини є такі мікроелементи як Zr, Sn, Pb, Sr, Rb, Ga, Cr, Ni, Co, Cd, As. Серед цих елементів вміст Цирконію (0.39 %) та Стронцію найбільший. У спектрі реєструється також Fe, який входить в структуру октаедричного шару монтморилоніту як ізоморфний замісник Алюмінію.

Кальцій, найбільш імовірно, присутній у складі домішки кальциту, передумовою чого є морське осадове походження бентонітової глини. Внаслідок наступної кислотної модифікації бентоніту більша кількість мікроелементів та кальцит вилугується, проте в структурі силікату залишаються Fe, Zr та Sr.

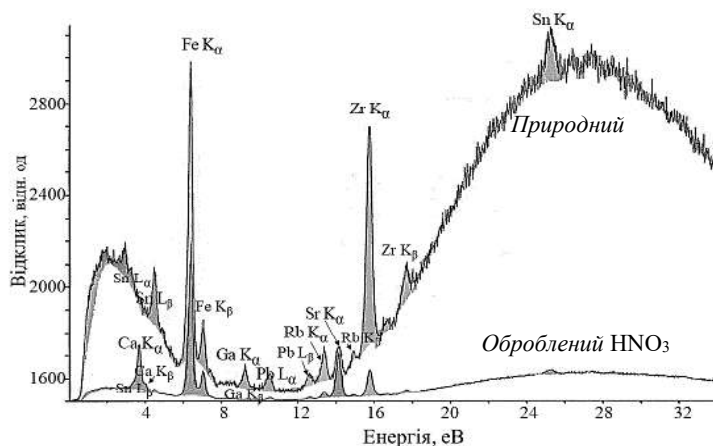


Рис. 2. Елементний склад бентоніту за даними рентгенофлюоресцентного аналізу

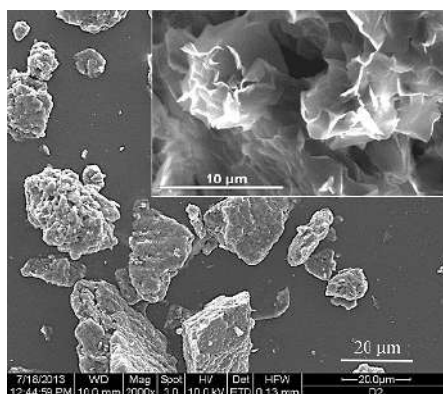


Рис. 3. SEM-зображення бентоніту [21]

Електронна мікроскопія бентоніту (рис. 3) свідчить, що силікатні шари ММТ плоскі та жорсткі і не зустрічаються у вигляді окремих ізольованих одиниць, а об'єднуються, утворюючи кристалічні структури. Бентоніт здебільшого складається з агрегатів ММТ (0.1–10 мкм), які складаються з асоціації низки мікроагрегатів, які, своєю чергою, утворюються первинними частинками (заввишки: 8–10 нм) як структурними одиницями – пакетами (або ламелями) [19].

Оцінку структурних змін бентоніту внаслідок його термічної обробки та наступної кислотної активації можна зробити на підставі ІЧ-спектрів бентонітової глини, представлених в Таблиці і на рис. 4. Інтерпретація основних смуг, характерних для бентонітів, наведена в багатьох роботах, зокрема [21]. У спектрах досліджуваних глин присутні всі смуги, характерні для бентонітів:

1384 (1439), 1079 (1041), 796, 691, 471(485) cm^{-1} і пов'язаних з валентними коливаннями зв'язку Si–O в силікатних тетраедрах.

Смуга 3640 cm^{-1} пов'язана з розтягуванням зв'язку в OH-структурних гідроксильних групах і молекулах води, присутньої в бентоніті. Вона, очевидно, відповідає валентному коливанню структурних гідроксильних груп, координуваних в октаедричний шар Al або Mg. Це вказує на можливість гідроксильного зв'язку між октаедричним і тетраедричним шарами ММТ. Ця смуга більш чітко проявляється в термічно обробленому бентоніті. Широка смуга з максимумами при $3327\text{--}3337 \text{ cm}^{-1}$ теж відповідає вібраціям розтягування OH груп молекул H₂O, які можуть бути присутніми на поверхні глини, причому інтенсивність цієї смуги для випаленого бентоніту значно зменшується.

Таблиця. Характерні смуги ІЧ-спектрів природної та активованої бентонітової глини

Основні смуги ІЧ-спектрів бентонітів:		Інтерпретація
Кислотно активований	Випалений	
3640 сл		Валентні коливання структурних ОН-груп, зв'язаних з катіонами октаедричного шару. Ця смуга характерна для смектитів, де більшість октаедричних позицій зайняті атомами Al^{3+}
3337 с	3327 сл	$\nu(OH)$ Широка смуга валентних коливань молекул води та О-Н груп, зв'язаних водневими зв'язками; віцинальні силанольні групи
1874 ср	1875 ср	$\nu(Si-O-Si)$ Смуги валентних коливань Si-O-Si
1641 с	-	$\delta(H_2O адс.)$ Деформаційні коливання ОН-груп молекул води
1384 с	1439 с	$\nu(Si-O-H)$ Валентні коливання Si-OH зв'язку
1079 с	1041 с	$\nu(SiO_4)$ Валентні коливання в тетраедрі SiO_4 силіційоксигенового каркасу
826 ср	-	$\delta(Si-OH)$ Деформаційні коливання ізольованої Si-OH групи
-	877 ср	$\delta(Al-Fe-OH)$ Деформаційні коливання ізольованої ОН групи в структурі Al-Fe-OH
798 сл	797сл	$\delta(Si-O-Si)$ Коливання кілець з SiO_4 тетраедрів
691 сл	713 сл	$\delta(Si-O)$ Деформаційні коливання Si-O зв'язку
-	565 сл	$\delta(Si-O-Al)$ Деформаційні коливання Si-O-Al зв'язку (де Al^{3+} – октаедричний катіон)
471с	485с	$\delta(Si-O)$ Деформаційні коливання Si-O зв'язку

Смуга, що спостерігається при 1641 см^{-1} , зумовлена деформаційними коливаннями, пов'язаними з асиметричним розтягуванням ОН-груп, які є структурною частиною мінералу ММТ. Інтенсивність цієї смуги зростає для кислотно-активованого бентоніту, що є свідченням додаткової адсорбції молекул води.

Інтенсивна смуга $1384\text{ (}1439\text{) см}^{-1}$ слугує доказом існування значимої кількості поверхневих гідроксильних Si-OH-груп, що має зумовлювати достатню хімічну активність такого силікату. Смуги при $806, 797, 691, 565, 471$ та 885 см^{-1} відповідають домішкам кварцу. Збільшення інтенсивності цих смуг у спектрі кислотно активованого бентоніту може свідчити про часткове руйнування кристалічної структури бентонітової глини і збільшення вмісту домішки кремнезему.

Смуги при $2983, 2514, 1797\text{ см}^{-1}$ відповідають домішкам кальциту – вони проявляються в спектрі термообробленої бентонітової глини і не фіксуються після її наступної кислотної активації.

Слід відмітити відсутність у спектрах кислотно активованого бентоніту смуг 877 та

565 см^{-1} , що відповідають зв'язкам Al-Fe-OH та Si-O-Al (октаедричний Al) відповідно. Тобто, в результаті дії нітратної кислоти вилуговується алюміній, залізо та магній з бентонітових глин, що веде до утворення напіваморфного – напівкристалічного кремнезему: в спектрі кислотно-активованого бентоніту смуги вільного аморфного кремнезему при 471 та $691\text{--}806\text{ см}^{-1}$ є більш вираженими.

Таким чином, кислотна активація глинистої сировини супроводжується хімічним вилуговуванням Al, Fe та інших металічних елементів з кристалічної структури мінералу, а також обмінних катіонів, що узгоджується з літературними даними. Доведена така послідовність «вимивання» йонів з октаедричної сітки структурного пакету глинистих мінералів [22]: $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$. Кристалічна структура бентоніту руйнується внаслідок видалення октаедрів катіонів Fe^{3+} й Al^{3+} і залишається тетраедричний аморфно-кристалічний силіційоксигеновий каркас з більшим вмістом аморфного кремнезему SiO_2 . Продукт кислотної активації бентоніту складається частково із залишків вихідного

мінералу та частково з аморфної, пористої, протонованої та гідратованої фази кремнезему з тривимірним зшитим каркасом (див. рис. 1, [23]).

Кислотно активований бентоніт додавали до колоїдного розчину, одержаного внаслідок гідролізу солі FeCl_3 у водному розчині за температури $\approx 90^\circ\text{C}$ і $\text{pH} \approx 4$. У процесі гідролізу внаслідок полімеризації катіонів $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ виникають димери, тримери та складні полімери, які будують структурний

агрегат ядра міцели золю з утворенням усіх типів подвійного шаруватого гідроксиду феригідриту Fh загальної формули $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [24]. За кислотності середовища $\text{pH} \sim 4-6$ і температури 90°C створюються найсприятливіші умови для переходу феригідриту в гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ ($\text{DR}_{\text{Fh}} \approx 10^{-39}$, $\text{DR}_{\text{гетит}} \approx 10^{-41}$). Таке перетворення феригідриту на гетит є типовим процесом і за природних умов.

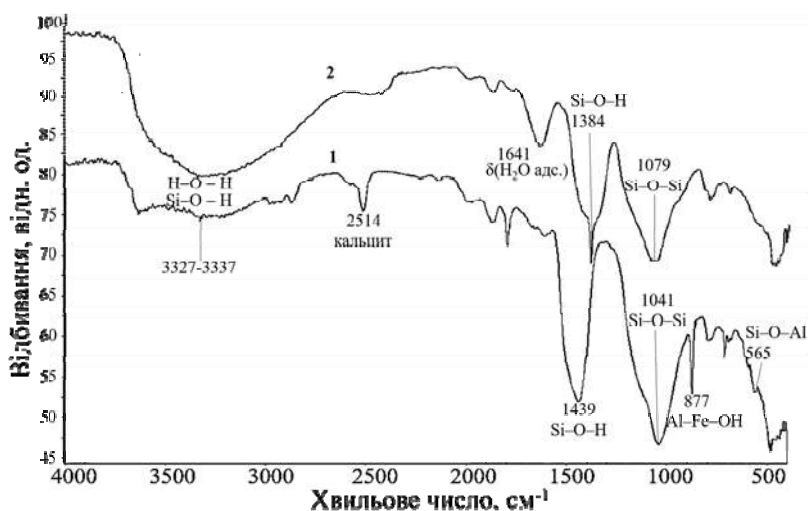


Рис. 4. ІЧ-спектри бентонітової глини: 1 – бентоніт, оброблений нітратною кислотою; 2 – бентоніт випалений

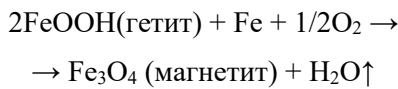
У присутності кислотно активованого бентоніту, відбувається адсорбція позитивно заряджених частинок золю на поверхні ламелей ММТ, базальні поверхні яких заряджені негативно і виникають поверхневі контакти між частинками гетиту та силікату [25, 26]. Подальше поступове додавання до стабілізованого золю розчину амоніаку ініціює процес росту твердої фази гетиту за механізмом нейтралізаційної коагуляції і повного осадження ферум(III) гідроксиду, зчепленого з поверхнею частинок силікату. Ріст частинок відбувається як в міжламелярному просторі глинистої структури, так і між частково деструктурованими частинками кислотно активованої глини. Негативний заряд поверхні ламелей та пориста структура активованої глини разом з позитивним зарядом міцел колоїдного розчину $\alpha\text{-FeOOH}$ є вирішальними факторами формування осаду

гетиту в структурі глини. Внаслідок взаємопроникнення структури подвійного шаруватого гідроксиду $\alpha\text{-FeOOH}$ та активованого бентоніту утворюється композит з характерним для гетиту жовто-коричневим забарвленням, повне осадження якого досягається вже при $\text{pH} = 6.5$. Композитний порошок висушували за температури 100°C для видалення фізично сорбованої води.

ІЧ-спектри модифікованих у такий спосіб композитних порошків гетиту на мінеральній основі представлені на рис. 5, спектр 1. Аналіз спектра свідчить про одночасну присутність глинистого мінералу ($3695, 3620, 3299, 1483, 1347, 1110, 1034, 1009 \text{ cm}^{-1}$) та гетиту ($915, 813, 696, 543 \text{ cm}^{-1}$). Притаманними гетиту є деформаційні коливання зв'язків Fe-OH при 915 cm^{-1} . Присутність алюмосилікатного стабілізатора підтверджено смугами поглинання,

характерними для силікатів ($1110, 1034 \text{ см}^{-1}$), поверхневих Si–OH - груп ($3695, 3299, 474\text{--}487 \text{ см}^{-1}$). Наявність деформаційних коливань зв'язків Si–O–Me у спектрі – смуга при 543 см^{-1} доводить утворення композиту [27].

Одержаний композитний порошок гетиту не виявляв магнітних властивостей. З метою одержання магнетиту у складі синтезованого композиту часткове відновлення гетиту проводили з додаванням порошкоподібного заліза. Суміш піддавали термічній обробці за $700 \text{ }^\circ\text{C}$ з обмеженим доступом повітря. Кількість порошкоподібного заліза розраховували на основі рівняння реакції:



$$(\Delta_r G_{298} = -263 \text{ кДж}, \Delta_r G_{973} = -292 \text{ кДж}).$$

Енергія Гіббса хімічної реакції за стандартної температури і за $700 \text{ }^\circ\text{C}$ була обчислена з використанням рівняння Тьомкіна-Шварцмана на основі даних, наведених в роботах [28, 29]. Негативне значення величини ΔG свідчить про високу термодинамічну ймовірність перебігу цього процесу, яка зростає зі збільшенням температури. Оскільки термічне випалювання проводиться впродовж кількох годин з обмеженим доступом повітря в закритій камері, то створюються умови, коли рівноважний тиск дисоціації оксиду за даної температури $p^{\text{рівн.}}(\text{O}_2)$ більше за парціальний тиск кисню в повітряній газовій суміші $p(\text{O}_2)$: $p^{\text{рівн.}}(\text{O}_2) > p(\text{O}_2)$ і процес відбувається з утворенням магнетиту.

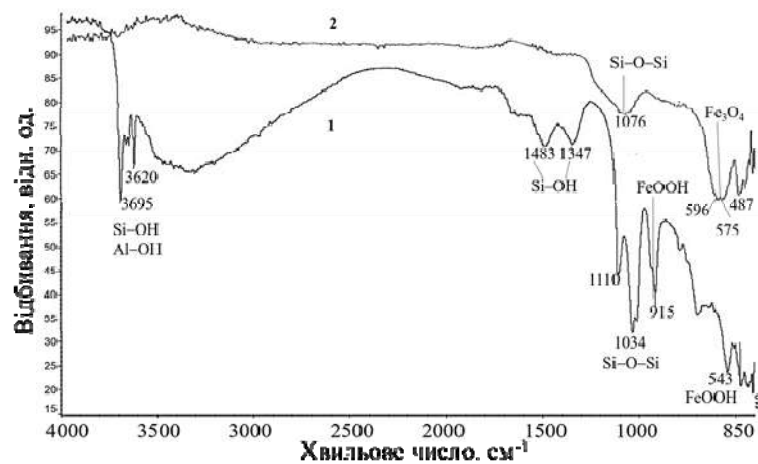


Рис. 5. ІЧ-спектроскопія композитів: 1 – гетит, модифікований алюмосилікатом, 2 – гетит, модифікований алюмосилікатом і підданий термічному випалюванню за температури $700 \text{ }^\circ\text{C}$

У феропорошку, одержаного після термічного відновлювального випалювання суміші композиту з порошком заліза за $700 \text{ }^\circ\text{C}$, не виявляється характерна для гетиту смуга при 915 см^{-1} (рис. 5, спектр 2). Це свідчить про зникнення гетиту, очевидно, внаслідок перебігу за таких умов процесів рекристалізації з утворенням магнітних Fe-оксидів: для магнетиту характерними є смуги в області $598\text{--}575 \text{ см}^{-1}$ [29].

Результати рентгеноструктурного аналізу термообробленого композитного порошку подано на рис. 6, де міжплощинні відстані (Å) 2.97, 2.53, 2.10, 1.71, 1.61, 1.48 відповідають рефлексам магнетиту з кристалічною ґраткою

шпінелі MgAl_2O_4 . Можливо також утворення маггеміту – рефлексів маггеміту співпадають у більшості з міжплощинними відстанями (Å), притаманними магнетиту. Міжплощинні відстані 4.85, 3.69, 2.70, 2.43, 2.20 та 1.35 є свідченням присутності алюмосилікату, хімічно зв'язаного з оксидами Fe через Al_2O_3 (лінія 1.45) [11, 30, 31].

Електронна мікроскопія, дисперсність, зовнішній вигляд та магнітні властивості феропорошку подано на рис. 7–9.

Згідно з наведеними на рис. 7 а, б SEM-зображеннями частинки одержаного порошку є мікроагрегатами сферичної форми. Мікроагрегати побудовані з первинних

мікрокристалітів (рис. 7 б, в) висотою від 4.7 до 13.3 мкм та діаметром 4.0–9.6 мкм. Аналіз дисперсності порошку (рис. 8 а), здійснений за даними електронної мікроскопії, виявив, що розмір агрегатів у більшості (до 56 %) потрапляє в межі 20–75 мкм. Однак

зустрічаються окремі крупніші частинки з діаметром від 100 до 350 мкм. Термічне випалювання композиту з додаванням заліза змінює колір порошку з жовто-коричневого на сірий з відтінком темно-коричневого (рис. 8 б).

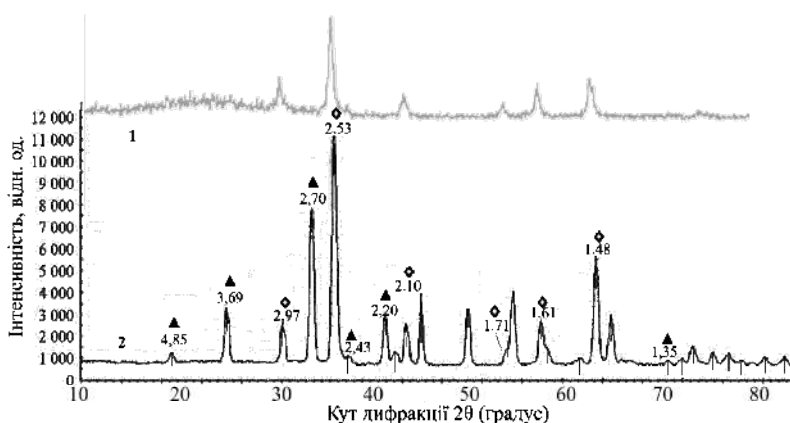
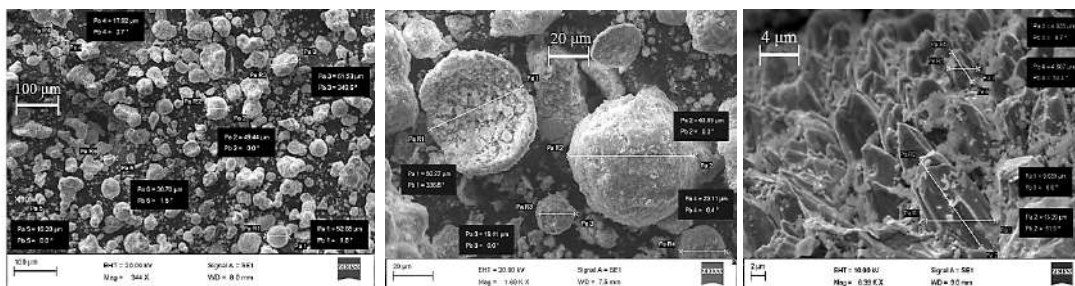
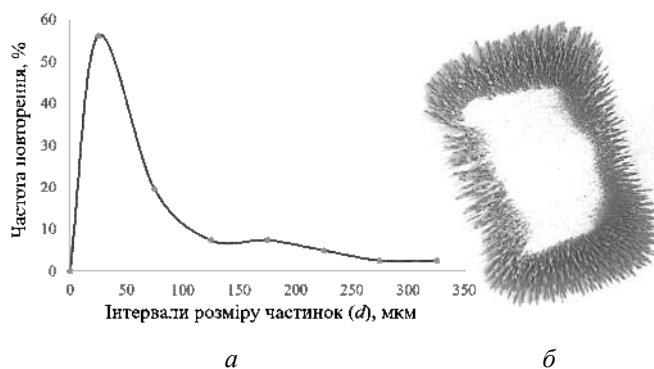


Рис. 6. Рентгеноструктурний аналіз феропорошку порівняно з магнетитом:
 1. дифрактограма Fe_3O_4 за JCPDS № 75-0449 стандартизованих XR-дифрактограм;
 2. дифрактограма феропорошку;
 ▲ – рефлекси алюмосилкату, хімічно зв'язаного з оксидами Феруму;
 ◇ – рефлекси магнетиту



а *б* *в*

Рис. 7. SEM-зображення магнітних феропорошків: сферичні мікроагрегати (а), структура мікроагрегату (б), мікрокристаліти, що будують мікроагрегат (в)



а *б*

Рис. 8. Диференціальна крива розподілу частинок за розмірами з найбільш ймовірним діаметром агрегатів (а) та зовнішній вигляд частинок феропорошка (б)

Петля гістерезису, одержана для композитного феропорошку (рис. 9), є характерною для магнітом'якого матеріалу з малим значенням коерцитивної сили (63 Ое). Тобто порошок виявляє суперпарамагнітні властивості: частинки намагнічуються до намагніченості насичення, але не виявляють

жодної магнітної взаємодії при знятті зовнішнього магнітного поля.

Результатом термічного випалювання того ж самого зразка феропорошка, але без додавання металічного заліза, було утворення гематиту, який не виявляв магнітних властивостей.

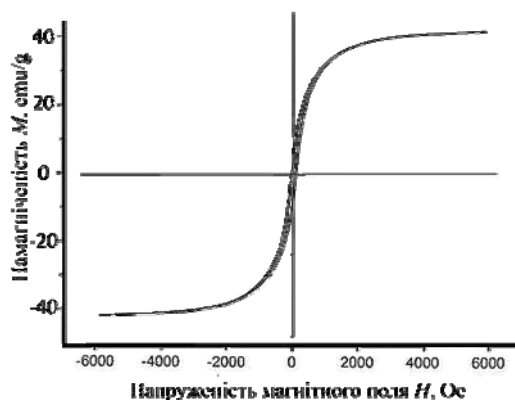


Рис. 9. Петля магнітного резонансу композитного феропорошка

ВИСНОВКИ

Розроблено метод синтезу дисперсних феромагнітних порошоків, особливості якого полягають у використанні кислотно активованої бентонітової глини як матриці, в структурі якої кристалізується гетит. Кислотна активація бентоніту дозволяє одержати частково аморфізовані кремнеземні матеріали, які зберігають початкову форму і, частково, структуру глинистих мінералів, а на їхній поверхні присутні численні пори та активні поверхневі групи. Активованій бентоніт вводиться в колоїдний розчин ферум(III) гідроксиду $FeO(OH) \cdot nH_2O$, з якого під час додавання розчину амоніаку осаджується гетит. Центрами кристалізації гетиту є позитивно заряджені колоїдні частинки феригідриту (Fh), які утримуються між негативно зарядженими ламелями активованого глинистого мінералу. Це забезпечує осадження гетиту в структурі модифікованого бентоніту і дозволяє

одержати композит, де частинки гетиту зацементовані в алюмосилікатному каркасі активованої дисперсної глини.

Внаслідок термічного випалювання з додаванням як відновника порошку металічного заліза за температури 700 °С і обмеженому доступі кисню відбувається рекристалізація гетиту з утворенням переважно магнетиту. Такий композитний порошок виявляє властивості магнітом'якого матеріалу, він стабільний в окисних умовах середовища.

Запропонований колоїдно-хімічний метод синтезу композитних бентоніт-феромагнітних порошоків є безпечним, простим, не потребує складного обладнання і токсичних органічних реагентів. Такий композитний порошок можна використовувати як сорбент для очищення довкілля, у біомедичних цілях внаслідок низької токсичності та високого значення намагніченості насичення.

Colloidal-chemical synthesis of composite bentonite - ferromagnetic powder

V.A. Bohatyrenko, D.S. Kamenskyh, V.O. Yevdokymenko, O.V. Andreieva, M.O. Olyanovska

National Pedagogical Drahomanov University

9 Pyrohova Str., Kyiv, 01601, Ukraine, vitabog@gmail.com

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
1 Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine

In this paper it is discussed the colloidal-chemical method of synthesis of dispersed composite bentonite-ferromagnetic powders that are stable to oxidation. It is shown that for this purpose it is advisable to use acid-activated bentonite clay with a high content of clay mineral - montmorillonite. Modified bentonite is a slightly amorphized silica product that serves as a porous matrix for crystallization of goethite $\alpha\text{-FeOOH}$. The formation of goethite occurs at the centers of crystallization - particles of ferrihydrite stabilized by activated bentonite (Fh) during precipitation with an ammonia solution from a ferrum(III) hydroxide $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ colloidal solution. In the resulting composite, goethite particles are cemented in the aluminosilicate framework of activated dispersed clay as a result of the interpenetration of the structures of the double layered hydroxide and activated bentonite. Further recrystallization of goethite with the formation of mainly magnetite and possibly maghemite in the structure of activated bentonite is provided by thermal firing of composite goethite powder with the addition of metallic iron powder. The methods of IR spectroscopy, X-ray structural analysis, electron microscopy and the study of magnetic properties showed that the obtained composite powder is environmentally friendly and exhibits the properties of a soft magnetic material. Such powders are promising for use as sorbents for environmental cleaning, as well as for biomedical purposes due to their low toxicity and high value of saturation magnetization.

Keywords: acid activation of clays, bentonite, montmorillonite, thermal firing, composite bentonite-ferromagnetic powders, magnetic properties

ЛІТЕРАТУРА

1. Fadillah G., Yudha S.P., Sagadevan S. et al. Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications // *Open Chem.* – 2020. – V. 18, N 1. – P. 1148–1166.
2. Moreno R., Poyser S., Meilak D. et al. The role of faceting and elongation on the magnetic anisotropy of magnetite Fe_3O_4 nanocrystals // *Sci. Rep.* – 2020. – V.10, N 1. – P. 2722–2735.
3. Ltaïef S., Casal B., Aranda P. et al. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation // *Appl. Clay Sci.* – 2003. – V. 22, N 6. – P. 263–277.
4. Pecini E., Avena M. Clay–Magnetite Co-Aggregates for Efficient Magnetic Removal of Organic and Inorganic Pollutants // *Minerals.* – 2021. – V. 11, N 9. – P. 927.
5. Dong W., Ding J., Wang W. et al. Magnetic nano-hybrids adsorbents formulated from acidic leachates of clay minerals // *J. Cleaner Prod.* – 2020. – V. 256. – P. 120383.
6. Dontsova T., Yanushevskaya L. Mineral-based magnetic nanocomposite sorbents // *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* – 2020. – V. 1, N 26. – P. 26–35.
7. Natarajan S., Harini K., Gajula G.P. et al. Multifunctional magnetic iron oxide nanoparticles: diverse synthetic approaches, surface modifications, cytotoxicity towards biomedical and industrial applications. Review // *BMC Mater.* – 2019. – N 1. – P. 2–22.
8. Зайцева М.П. Флуоресцентные композиционные наночастицы на основе оксидов железа для магнитной дефектоскопии: дисс. ... канд. химич. наук. 05.16.08 / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2019. – 141 с.
9. Ghazanfari M.R., Kashefi M., Shams S.F., Jaafari M.R. Perspective of Fe_3O_4 nanoparticles role in biomedical applications // *Biochem. Res. Int.* – 2016. – V. 2016. – P. 7840161.
10. Туранская С.П., Каминский А.Н., Кусяк Н.В. и др. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов // *Поверхность.* – 2012. – Вып. 4(19). – С. 266–292.
11. Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2015. – V. 16, N 2. – P. 023501.
12. Gallo-Cordova A., Streitwieser D.A., Puerto Morales M., Ovejero G.J. Magnetic Iron Oxide Colloids for Environmental Applications // *Colloids – Types, Preparation and Applications.* – Aswan University, 2021. EBook.

13. Zaytseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I. et al. Fe₃O₄/SiO₂ core shell nanostructures: Preparation and characterization // Russ. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 63, N 12. – P. 1684–1688.
14. Гребенников И.С., Савченко А.Г., Зайцева М.П. и др. Структура и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа и гибридных нанопорошков типа “ядро–оболочка” на их основе // Известия РАН, серия физическая. – 2018. – Т. 82, № 9. – С. 1222–1231.
15. Макарьчук О.В. Магнітні наноконпозиційні сорбенти для очищення стічних вод. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.21 – технологія водоочищення // Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». – Київ, 2018. – 24 с.
16. Андреева О.О. Вплив умов осадконакопичення на формування промислових відкладів бентонітових глин // Океанографічний журнал (Проблеми, методи та засоби досліджень Світового океану). – 2020. – Т. 2, № 13. – С. 80–91.
17. Андреева О.О., Курило М. Використання сучасних класифікацій запасів і ресурсів при оцінках вітчизняних родовищ бентонітових глин // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія. – 2013. – № 1. – С. 56–58.
18. Dong W., Ding J., Wang W. et al. Magnetic nano-hybrids adsorbents formulated from acidic leachates of clay minerals // J. Cleaner Prod. – 2020. – V. 256. – P. 120383.
19. Munoz O., Escobar-Cerezo, J., Guirado D., Moreno F. Light scattering by Martian dust analogues // Mars Atmosphere Modelling and Observation: Conference Paper 16th Workshop (January, Granada, Spain. Project: The Amsterdam-Granada Light Scattering database, 2017).
20. Pecini E., Avena M. Clay-magnetite co-aggregates for efficient magnetic removal of organic and inorganic pollutants // Minerals. – 2021. – V. 11, N 9. – P. 927.
21. Images of Clay. Mineralogical Society. <https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>.
22. Franco F., Pozo M., Cecilia J.A. et al. Effectiveness of microwave assisted acid treatment on dioctahedral and trioctahedral smectites. The influence of octahedral composition // Appl. Clay Sci. – 2016. – V. 120. – P. 70–80.
23. Horri N., Sanz-Pérez E.S., Arencibia A. et al. Effect of acid activation on the CO₂ adsorption capacity of montmorillonite // Adsorption. – 2020. – V. 26. – P. 793–811.
24. Лавриненко О.М. Ферригидрит: лабораторний синтез, структура та фазові перетворення // Мінералогічний журнал. – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 12–26.
25. Barakan Sh., Aghazadeh V. Separation and characterisation of montmorillonite from a low-grade natural bentonite: using a non-destructive method // Micro Nano Lett. – 2019. – V. 14, N 6. – P. 688–693.
26. Biglari Quchan Atigh Z., Sardari P., Moghiseh E. et al. Purified montmorillonite as a nano-adsorbent of potentially toxic elements from environment: an overview // Nanotechnol. Environ. Eng. – 2021. – V. 6. – P. 12.
27. Belachew N., Bekele G. Synergy of Magnetite Intercalated Bentonite for Enhanced Adsorption of Congo Red Dye // Silicon. – 2020. – V. 12. – P. 603–612.
28. Majzlan J., Grevel K.-D., Navrotsky A. Thermodynamics of Fe oxides: Part II. Enthalpies of formation and relative stability of goethite (α-FeOOH), lepidocrocite (γ-FeOOH), and maghemite (γ-Fe₂O₃) // Am. Mineral. – 2003. – V. 88, N 6. – P. 855–859.
29. Majzlan J., Grevel K.-D., Navrotsky A. Thermodynamics of Fe oxides: Part I. Entropy at standard temperature and pressure and heat capacity of goethite (α-FeOOH), lepidocrocite (γ-FeOOH), and maghemite (γ-Fe₂O₃) // Am. Mineral. – 2003. – V. 88, N 5. – P. 846–854.
30. Shu Z., Wang Sh. Synthesis and Characterization of Magnetic Nanosized Composite Particles // J. Nanomater. – 2009. – V. 2009. – P. 340217–340223.
31. Cui H., Ren W., Lin P., Liu Y. Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route // J. Exp. Nanosci. – 2013. – V. 8, N 7–8. – P. 869–875.
32. Герасин В.А., Куренков В.В. Совместная обработка бентонитов неорганическими полиэлектролитами и катионными ПАВ для облегчения эксфолиации органоглин // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Т. 62, Вып. 5. – С. 71–77.

REFERENCES

1. Fadillah G., Yudha S.P., Sagadevan S., Fatimah Is, Oki M. Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications. *Open Chem.* 2020. **18**(1): 1148.
2. Moreno R., Poyser S., Meilak D., Meo A., Jenkins S., Lazarov V.K., Vallejo-Fernandez G., Majetich S., Evans R.F.L. The role of faceting and elongation on the magnetic anisotropy of magnetite Fe₃O₄ nanocrystals. *Sci. Rep.* 2020. **10**(1): 2722.

3. Ltaïef S., Casal B., Aranda P., Martín-Luengo M.A., Ruiz-Hitzky E. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Appl. Clay Sci.* 2003. **22**(6): 263.
4. Pecini E., Avena M. Clay–Magnetite Co-Aggregates for Efficient Magnetic Removal of Organic and Inorganic Pollutants. *Minerals.* 2021. **11**(9): 927.
5. Dong W., Ding J., Wang W., Zong L., Xu J., Wang A. Magnetic nano-hybrids adsorbents formulated from acidic leachates of clay minerals. *J. Cleaner Prod.* 2020. **256**: 120383.
6. Dontsova T., Yanushevskaya L. Mineral-based magnetic nanocomposite sorbents. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* 2020. **1**(26): 26.
7. Natarajan S., Harini K., Gajula G.P., Sarmiento B., Neves-Petersen M.T., Thiagarajan V. Multifunctional magnetic iron oxide nanoparticles: diverse synthetic approaches, surface modifications, cytotoxicity towards biomedical and industrial applications. Review. *BMC Mater.* 2019. **1**: 2.
8. Zaitseva M.P. Ph.D (Chem.) Thesis. (Moscow, 2019). [in Russian].
9. Ghazanfari M.R., Kashefi M., Shams S.F., Jaafari M.R. Perspective of Fe₃O₄ nanoparticles role in biomedical applications. *Biochem. Res. Int.* 2016. **2016**: 7840161.
10. Turanskaya S.P., Kaminsky A.N., Kussyak N.V., Turov V.V., Gorbyk P.P. Synthesis, properties and use of magnetically controlled adsorbents. *Surface.* 2012. **4**(19): 266.
11. Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jiang, Woo-Sik Kim. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015. **16**(2): 023501.
12. Gallo-Cordova A., Streitwieser D.A., Puerto Morales M., Ovejero G.J. Magnetic Iron Oxide Colloids for Environmental Applications. In: *Colloids – Types, Preparation and Applications.* (Aswan University, 2021). EBook.
13. Zaytseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I., Yurtov E.V., Grebennikov I.S., Savchenko A.G. Fe₃O₄/SiO₂ core shell nanostructures: Preparation and characterization. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. **63**(12): 1684.
14. Grebennikov I.S., Savchenko A.G., Zaytseva M.P., Muradova A.G., Yurtov E.V. Structure and Magnetic Properties of Nanopowders of Iron Oxides and Hybrid Nanopowders of the Core–Shell Type Based on Them. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. **82**(9): 1222.
15. Makarchuk O.V. Ph.D (Techn.) Thesis. (Kyiv, 2018). [in Ukrainian].
16. Andreeva O.O. Influence of sedimentation conditions on the formation of industrial deposits of bentonite clay. *Oceanographic journal (Problems, methods and means of research of the World Ocean).* 2020. **2**(13): 80.
17. Andreeva O.O., Kurylo M. Use of modern classifications of reserves and resources in the assessment of domestic deposits of bentonite clays. *Bulletin of Taras Shevchenko Kyiv National University. Geology.* 2013. **1**: 56.
18. Dong W., Ding J., Wang W., Zong L., Xu J., Wang A. Magnetic nano-hybrids adsorbents formulated from acidic leachates of clay minerals. *J. Cleaner Prod.* 2020. **256**: 120383.
19. Munoz O., Escobar-Cerezo J., Guirado D., Moreno F. Light scattering by Martian dust analogues. In: *Mars Atmosphere Modelling and Observation. Proc. 16th Int. Workshop* (January, Granada, Spain. Project: The Amsterdam-Granada Light Scattering database, 2017).
20. Pecini E., Avena M. Clay-magnetite co-aggregates for efficient magnetic removal of organic and inorganic pollutants. *Minerals.* 2021. **11**(9): 927.
21. Images of Clay. Mineralogical Society. <https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>.
22. Franco F., Pozo M., Cecilia J.A., Benítez-Guerrero M., Lorente M. Effectiveness of microwave assisted acid treatment on dioctahedral and trioctahedral smectites. The influence of octahedral composition. *Appl. Clay Sci.* 2016. **120**: 70.
23. Horri N., Sanz-Pérez E.S., Arencibia A., Sanz R., Frini-Srasra N., Srasra E. Effect of acid activation on the CO₂ adsorption capacity of montmorillonite. *Adsorption.* 2020. **26**: 793.
24. Lavrynenko O.M. Ferrihydrite: laboratory synthesis, structure and phase transformations. *Mineralogical Journal.* 2011. **33**(4): 12. [in Ukrainian].
25. Barakan Sh., Aghazadeh V. Separation and characterisation of montmorillonite from a low-grade natural bentonite: using a non-destructive method. *Micro Nano Lett.* 2019. **14**(6): 688.
26. Biglari Quchan Atigh Z., Sardari P., Moghiseh E., Lajayer B.A., Hursthouse A.S. Purified montmorillonite as a nano-adsorbent of potentially toxic elements from environment: an overview. *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2021. **6**: 12.
27. Belachew N., Bekele G. Synergy of Magnetite Intercalated Bentonite for Enhanced Adsorption of Congo Red Dye. *Silicon.* 2020. **12**: 603.
28. Majzlan J., Grevel K.-D., Navrotsky A. Thermodynamics of Fe oxides: Part II. Enthalpies of formation and relative stability of goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), and maghemite (γ -Fe₂O₃). *Am. Mineral.* 2003. **88**(6): 855.

29. Majzlan J., Grevel K.-D., Navrotsky A. Thermodynamics of Fe oxides: Part I. Entropy at standard temperature and pressure and heat capacity of goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), and maghemite (γ -Fe₂O₃). *Am. Mineral.* 2003. **88**(5): 846.
30. Shu Z., Wang Sh. Synthesis and Characterization of Magnetic Nanosized Composite Particles. *J. Nanomater.* 2009. **2009**: 340217.
31. Cui H., Ren W., Lin P., Liu Y. Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route. *J. Exp. Nanosci.* 2013. **8**(7–8): 869.
32. Gerasin V.A., Kurenkov V.V. Joint treatment of bentonites with inorganic polyelectrolytes and cationic surfactants in order to promote organoclay exfoliation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. **62**(5): 71. [in Ukrainian].

Надійшла 28.09.2022, прийнята 03.03.2023