Мёссбауэровская спектроскопия композитов на основе системы бентонит-магнетит

М.Н. Шипко¹,* А.В. Носков²,[†] М.А. Степович³,[‡] А.В. Агафонов²,

О.В. Алексеева², Д.Н. Смирнова², В.В. Коровушкин⁴, Е.С. Савченко⁴

¹Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина,

инженерно-физический факультет, кафедра физики

Россия, 153003, Иваново, ул. Рабфаковская, д. 34

²Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН,

лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем

Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1

³Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского,

инженерно-технологический факультет, кафедра физики и математики

Россия, 248023, Калуга, ул. Степана Разина, д. 26

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

институт новых материалов, кафедра физического материаловедения

Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

(Поступила в редакцию 16.12.2023; подписана в печать 19.05.2024)

Изучены свойства железосодержащих бентонитов, синтезированных методом химического соосаждения из водных растворов солей железа. Для характеризации синтезированных композитов были использованы мёссбауэровская спектроскопия, дифракция рентгеновских лучей и магнитные измерения, результаты которых определялись содержанием и валентным состоянием ионов железа, локализованных в структуре бентонитов, а также составом включений железосодержащих соединений. Методами мёссбауэровской спектроскопии изучены структурные особенности и их связь с магнитными свойствами для смеси оксидов железа и композитов бентонит-оксиды железа. В результате проведённого синтеза получены композиционные порошкообразные материалы на основе бентонита и ферромагнитных оксидов Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3 . Установлено, что при переходе от порошка смеси оксидов к композиту бентонит-оксиды железа 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 на основе бентонита зависят от характера локализации оксидов железа, соотношения их концентраций. Обнаружена локализация ионов Fe²⁺ в структуре бентонита вблизи кислородных вакансий, формирующих октаэдрические позиции.

РАСS: 76.80.+у, 75.50.Dd, 75.30.-m, 82.45.Ху. УДК: 53.082.79, 539.1, 537.622. Ключевые слова: эффект Мёссбауэра, ферромагнитные оксиды, бентонит, магнитные характеристики.

введение

Интерес к исследованию бентонитов, активированных ферромагнитными оксидами, связан с возможностью изготовления на их основе катализаторов [1, 2], адсорбентов тяжелых металлов и органических соединений [3, 4], подложек для выращивания углеродных нанотрубок для СВЧ-техники [5, 6], а также для разработки пробиотических препаратов [7]. Композит бентонит-магнетит может быть исследован с использованием различных методов, таких как рентгеновская дифракция, ИК спектроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция, лазерная дифракция, измерения намагниченности и некоторых других (см., например, [8] и литературу там же). Для железосодержащих бентонитов весьма полезная информация может быть получена с использованием мёссбауэровских исследований. В случае железосодержащих бентонитов их свойства определяются содержанием и валентным состоянием ионов железа, локализованных в структуре бентонитов, а также составом включений железосодержащих соединений [9-11]; результаты сравнения природных бентонитов из различных месторождений по их мёссбауэровским спектрам см., например, в [12]. 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 Fe₃O₄ и маггемит γ-Fe₂O₃, используемых в качестве материалов для радиопоглощающих устройств. Наиболее важные характеристики таких материалов определяются соотношением частиц Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃, адсорбированных на поверхности бентонита, и содержанием катионных и анионных вакансий, обеспечивающих заданный уровень напряженности поля перемагничивания композита. Необходимая информация о структурных особенностях композитов на основе железосодержащих бентонитов и смеси ферромагнитных частиц у-

^{*} michael-1946@mail.ru

[†] avn@isc-ras.ru

[‡] m.stepovich@mail.ru

 Fe_2O_3 , и Fe_3O_4 может быть получена методами мёссбауэровской спектроскопии в сочетании с данными измерений магнитных характеристик синтезированных материалов, что и составляет предмет рассмотрения настоящей работы.

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования был использован композит на основе бентонита марки «Sigma-Aldrich» (производство США) и оксидов железа Fe₃O₄ и у-Fe₂O₃, которые были получены методом химического соосаждения солей железа FeCl₃·6H₂O и FeSO₄·7H₂O в порах и на поверхности частиц бентонита. Полученные значения магнитных свойств композита сопоставляли с данными для оксидов железа, полученных аналогичным способом соосаждения солей железа. Кристаллическую структуру порошков оксида железа и композита бентонит-оксид железа исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в интервале углов от 5 до 70° на дифрактометре D2 PHASER (Германия) (излучение Си K_{α} , λ =0.154 нм). Для более точного анализа фазового состава оксидов и композита, степени стехиометрии, уровня дефектности, характера локализации ионов железа и их валентного состояния в структуре бентонита использовали метод мёссбауэровской спектроскопии. Эти исследования выполнены при комнатной температуре на спектрометре MS-104 Етс с автоматической обработкой спектров по программе Univem Ms. Изомерный сдвиг спектров определяли относительно *α*-Fe. погрешности в определении параметров мёссбауэровских спектров определены по общепринятым в мёссбауэровской спектроскопиии методикам при минимальном значении расчётных и экспериментальных спектров. Погрешность в значениях изомерного сдвига и квадрупольного расщепления определялась ценой деления одного канала, которое составляет 0,1 мм/с, а величины локального магнитного поля — цены деления одного канала в кЭ, которое составляет 2 кЭ. Погрешность по оси ординат определялась количеством зарегистрированных импульсов, которое в нашем случае примерно соответствует диаметру экспериментальных точек на мёссбауэровских спектрах.

Магнитные свойства частиц: удельную намагниченность насыщения M_s , остаточную намагниченность M_r , коэрцитивную силу H_c , напряженность поля анизотропии H_a , форму петли магнитного гистерезиса (ее площадь *S* и коэффициент прямоугольности M_r/M_s) измеряли на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены параметры петель магнитного гистерезиса смеси оксидов железа и композита бентонит-смесь оксидов железа. Значения структурночувствительных параметров представлены после пересчета на соответствующие единицы измерения в системе СИ.

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. При формировании композита его остаточная намагниченность уменьшается более чем в 5–6 раз по отношению к смеси оксидов железа. При этом повышаются магнитные параметры, определяемые кристаллографической анизотропией и анизотропией формы частиц.

Для выяснения механизмов существенного понижения намагниченности образцов композита и повышения его коэрцитивной силы в сравнении с порошком смеси оксидов железа были выполнены мёссбауэровские исследования. На рис. 1 приведены мёссбауэровские спектры синтезированных образцов, а в табл. 2 приведены их параметры.

Полученные данные позволяют получить информацию об особенностях состояния и структуры наночастиц оксидов железа и их химического состава. Мёссбауэровский спектр смеси оксидов железа представляет суперпозицию 6-ти секстиплетов и дублета от ядер ионов железа, расположенных в неэквивалентных положениях различных оксидов в октаи тетраэдрических координациях магнетита и γ -Fe₂O₃, в объемной части и на поверхности частиц, а также ионов железа, находящихся в различных валентных и магнитоактивных состояниях.

Параметры секстиплета С1 характерны для оксида железа *γ*-Fe₂O₃, секстиплеты C₂ и C₃ связаны с ядрами ионов железа, расположенных в окта- и тетраэдрических позициях магнетита Fe₃O₄, а секстиплеты С4 и С5 могут быть связаны с ядрами ионов железа, расположенными в приповерхностных слоях частиц *γ*-Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Значения изомерного сдвига $\delta = 1.04$ мм/с и квадрупольного расщепления $\Delta = 1.204$ мм/с для секстиплета C₆, свидетельствуют о присутствии ионов Fe²⁺, наличие которых можно связать с замещением ионов Mg²⁺ в структуре бентонита, расположенными в поверхностном слое частиц. Мёссбауэровские спектры композита бентонитоксиды железа интерпретированы согласно методике, описанной в работах [12, 13]. Их интерпретация связана с особенностями кристаллической структуры бентонита, согласно которой ионы железа могут занимать октаэдрические позиции 2-х типов, одна из которых, М₁, характеризуется симметричным расположением гидроксильных групп ОН относительно железа, а вторая, М₂, - асиметричным расположением групп ОН. В результате мёссбауэровский спектр композита представляет суперпозицию 6-ти секстиплетов и 3-х дублетов. Параметры секстиплетов (магнитное поле на ядрах ${}^{57}\mathrm{FeH_{s}}$, изомерный сдвиг δ и квадрупольное расщепление Δ) близки к их параметрам

Ofpasou	Намагниченность	Остаточная	Коэрцитивная	Напряженность	Коэффициент	Площадь
Образец	насыщения	намагниченность,	сила H _c ,	поля анизотропии	прямоугольности	петли S,
	M_s , $Am^2/кг$	M_r , $Am^2/кг$	А/м	На, А/м	M_r/M_s	${\rm A}^2\cdot$ м/кг
Порошок смеси	72.86	6 47	5 71	2338	0.089	33
оксидов железа	12.00	0.11	0.71	2000	0.000	0.0
Композит бентонит-						
смесь оксидов	18.95	0.98	8.5	3510	0.052	7.25
железа						

Таблица 1. Параметры петель магнитного гистерезиса



Рис. 1. Мёссбауэровские спектры композита бентонит-смесь оксидов железа (а) и смеси оксидов железа (б)

для синтезированных порошков оксидов (Fe₃O₄ и у-Fe₂O₃). Это указывает на то, что оксиды железа локализованы преимущественно на поверхности частиц бентонита и в его порах. Параметры дублетов D1 и D2 соответствуют ионам Fe³⁺, локализованных в октапозициях М₁ и М₂ структуры бентонита. Соотношение квадрупольных расщеплений для этих позиций составляет 1:2, а их заселенности 1:5, что согласуется с литературными данными для исходного бентонита производства США [5, 14]. Изомерный сдвиг для дублета D₃ равен 1.27 мм/с, что свидетельствует о наличии в структуре бентонита 4% ионов Fe²⁺. Наличие одной неэквивалентной позиции для ионов Fe²⁺ указывает на тот факт, что они образованы не вследствие отщепления гидроксильной группы ОН, а в результате наличие кислородных вакансий.

Уменьшение полей на ядрах 57 Fe для магнетита и γ -Fe₂O₃ 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^{2+} в смеси оксидов, а также соотношения Fe_3O_4/γ - Fe_2O_3 . При этом учитывались особенности структурных формул оксидов, полученных в результате суперпозиции комбинаций элементарных полиэдров Fe_4O_4 , Fe_3O_5 , Fe_2O_6 , FeO_7 [15]. В результате γ - Fe_2O_3 получен комбинацией $3\cdot Fe_4O_4 + 2\cdot Fe_2O_6 = 8\cdot Fe_2O_3$. В свою очередь $8\cdot Fe_3O_4 = 5\cdot Fe_4O_4 + 2\cdot Fe_2O_6$. В таком случае структурная формула магнетита будет выглядеть так: $Fe_8^{3+}[Fe_8^{2+}\cdot Fe_8^{3+}]O_{32}$. Структурная формула тетрагонально искаженной кристаллической структуры γ - Fe_2O_3 , формируемой в результате упорядоченного расположения катионных вакансий, выглядит следующим образом: $Fe_2^{3+}[Fe_{40}^{3+}\cdot V_8]O_{96}$.

Соотношение содержания оксидов в смеси и в композите, рассчитанные исходя из отношения площадей соответствующих секстиплетов, приведены в табл. 3.

Из данных табл. З видно, что при формировании композита повышается степень стехиометрии магнетита, увеличивается его концентрация в смеси, а также концентрация ионов Fe^{2+} , что коррелирует с уменьшением соотношения Fe:О и преимущественной локализацией Fe_3O_4 на поверхности частиц композита, что согласуется с результатами работы [16]. Это указывает на снижение процесса окисления железа в композите.

	Компоненты	Изомерный	Квадрупольное	Магнитное поле	Площадь	Координация	
Образец	ЯГР	сдвиг δd ,	расщепление	на ядрах ⁵⁷ Fe	компонентов	ИОНОВ	
	спектра	мм/с	ΔD , мм/с	Ня, кЭ	спектра	железа	
		(±0.1 мм/с)	(±0.1 мм/с)	(±0.2 мм/с)			
	C_1	0.33	0.012	483	39.03	γ -Fe $_2O_3$	
	C_2	0.34	0.004	458	26.72	окт. Fe ₃ O ₄	
Порошок	C ₃	0.35	0.30	427	15.74	тет. Fe ₃ O ₄	
оксидов железа	C_4	0.39	0.74	395	8.90	мод. пов. слой	
						γ-Fe ₂ O ₃	
	C_5			359	5.23	мод. пов. слои α-FeaO2	
	C ₆	1.04	1.204	264	3.64	Fe ²⁺	
	Da	0.31	0.503	_	0.74	супердисперсные частицы	
	D2				0.71	порошка γ -Fe $_2O_3$	
	C_1	0.36	0.011	479	21.34	γ -Fe $_2O_3$	
Композит бентонит– оксиды железа	C_2	0.43	0.044	445	16.18	окт. Fe_3O_4	
	C ₃	0.30	0.014	413	11.45	тет. Fe ₃ O ₄	
	C_4	0.43	0.149	369	8 36	мод. пов. слой	
					0.00	γ -Fe $_2O_3$	
	C_5	0.54	0.355	315	6 75	мод. пов. слой	
					0.1.0	α -Fe ₂ O ₃	
	C_6	1.01	0.361	201	7.05	Fe ²⁺	
	D_1	0.30	0.434	_	4.90	М2 окт.	
	D_2	0.35	0.806	-	21.21	М1 окт.	
	D_3	1.27	2.22	-	3.7	${ m Fe}^{2+}(M_2)$ окт.	

Таблица 2. Параметры мёссбауэровских спектров исследованных образцов

Таблица 3. Данные о степени стехиометрии магнетита и оксидов железа в композите бентонит-оксиды железа

Образец	Степень стехиометрии	Соотношение	Соотношение	Соотношение
	Fe ₃ O ₄ : Fe _{окт} /Fe _{тет}	Fe ²⁺ /Fe _{общ}	Fe_3O_4/γ - Fe_2O_3	Fe:O
Порошок оксидов железа	1.93	0.13	1.1	0.64
Композит бентонит-оксиды железа	2.0	0.43	1.25	0.62

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами мёссбауэровской спектроскопии изучены структурные особенности и их связь с магнитными свойствами композитов на основе бентонита и оксидов железа, полученных методом соосаждения из смешанного водного раствора хлоридов FeCl₂ и FeCl₃ с аммиаком. Показано, что магнитные свойства композитов на основе бентонита зависят от характера локализации оксидов железа, соотношения их концентраций. Обнаружена локализация ионов Fe²⁺ в структуре бентонита вблизи кислородных вакансий, формирующих октаэдрические позиции. Показано, что оксиды железа частично включаются в состав композита, а частично присутствуют в виде кластеров наночастиц оксидов железа. Рентгеноструктурными исследованиями показано, что малые по размеру ионы железа замещают более крупные ионы Mg^{2+} , K^+ , Na^- в межпакетных пространствах бентонита. Специфика взаимодействия частиц на межфазных границах оксид железа–бентонит (в порах и в межслоевых пространствах) приводит к изменению свойств оксидов железа и обеспечивает композиту принципиально новые свойства, определяемые скоростью обмена электронами между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Исследование выполнено за счет гранта РНФ и Правительства Калужской области № 23-21-10069,

https://rscf.ru/project/23-21-10069/, https://rscf.ru/en/project/23-21-10069/.

- Carriazo J.G., Centeno M.A., Odriozola J.A. et al. // Applied Catalysis A: General. 317, N 1. 120 (2007).
- [2] Aline Auxiliadora Tireli, Iara do Rosário Guimarães, Júlio César de Souza Terra et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 22. 870 (2015).
- [3] Yan L., Li S., Yu H. et al. // Powder Technol. 301. 632 (2016).
- [4] Курмангажи Г., Тажибаев С.М., Мусабеков К.Б. и др. // Коллоидный журнал. 83, № 3. 320 (2021).
- [5] Bakandritsos A., Simopoulos A., Petridis D. // Nanotechnology. 17, No. 4. 1112 (2006).
- [6] *Сапаргалиев Е.М.* // Изв. НАН Республики Казахстан. Сер. геолог. № 3. 64 (2003).
- [7] Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В. и др. // Журнал неорган. химии. 68. № 8. 1021 (2023).
- [8] Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Noskov A.V., Agafonov A.V. // Clays and Clays Minerals. 67. No. 6. 471 (2019).
- [9] Mockovciaková A., Orolínová Z., Skvarla J. // J. Hazard. Material. 180. N. 1-3. 274 (2010).
- [10] Devi Nirmla, Dutta Joydeep. // Int. J. Biol. Macromol. 104(Pt B). 1897 (2017).
- [11] Лыгина Т.З., Сабитов А.А., Трофимова Ф.А. Бентони-

ты и бентонитоподобные глины. Казань: ФГУП «ЦНИ-Игелнеруд», 2005. 72 с. ISBN 5-85657-057-Х.

- [12] Архипов Р.В., Гизатуллин Б.И., Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г. // Вестник Казанского технологич. университета. № 10. 79 (2011).
- [13] Эйриш М.В., Башкиров Ш.Ш., Пермяков Е.Н. // Труды IV Всесоюзного симпозиума по изоморфизму. Элиста: Калмыцкий университет, 1977. 90-98.
- [14] Пермяков Е.Н., Эйриш М.В. // Прикладная геохимия. Вып. 4. Аналитические исследования. М.: ИМГРЭ, 2003. 269-278.
- [15] Вирюс А.А., Шипко М.Н., Степович М.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. № 3. 55 (2019). (Viryus A.A., Shipko M.N., Stepovich M.A. et al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 13, N 2. 215 (2019)).
- [16] Пономарев В.В., Бакун В.Г., Кононенко С.А. и др. // Изв. вузов. Северо-кавказский регион. Технич. науки. № 3. 94 (2008).

Mössbauer spectroscopy of composites based on the bentonite-magnetite system

M.N. Shipko^{1,a}, A.V. Noskov^{2,b}, M.A. Stepovich^{3,c}, A.V. Agafonov², O.V. Alekseeva², D.N. Smirnova², V.V. Korovushkin⁴, E.S. Savchenko⁴

¹Lenin Ivanovo State Power Engineering University,

Faculty of Engineering and Physics, Department of Physics

Ivanovo, 153003, Russia

²G.A Krestov Institute of Solution Chemistry RAS,

Laboratory of Chemistry of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems

Ivanovo, 153045, Russia

³Tsiolkovsky Kaluga State University,

Faculty of Engineering and Technology, Department of Physics and Mathematics

Kaluga, 248023, Russia

⁴National Research Technological University "MISiS

Institute of New Materials, Department of Physical Materials Science, Moscow, 119049, Russia

E-mail: ^amichael-1946@mail.ru, ^bavn@isc-ras.ru, ^cm.stepovich@mail.ru

The properties of iron-containing bentonites synthesized by chemical coprecipitation from aqueous solutions of iron salts have been studied. To characterize the synthesized composites, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and magnetic measurements were used, the results of which were determined by the content and valence state of iron ions localized in the structure of bentonites, as well as the composition of inclusions of iron-containing compounds.

Structural features and their relationship with magnetic properties for a mixture of iron oxides and bentonite-iron oxide composites were studied using Mössbauer spectroscopy methods. As a result of the synthesis, composite powder materials based on bentonite and ferromagnetic oxides Fe_3O_4 and γ - Fe_2O_3 were obtained. It has been established that when moving from an oxide mixture powder to a bentonite-iron oxide composite, the values of remanent magnetization and saturation magnetization decrease significantly, while for magnetic parameters determined by crystallographic anisotropy and anisotropy of particle shape, the opposite trend is observed. It has been shown that the magnetic properties of bentonite-based composites depend on the nature of the localization of iron oxides and the ratio of their concentrations. Localization of Fe^{2+} ions in the bentonite structure was discovered near oxygen vacancies forming octahedral positions.

PACS: 76.80.+y,75.50.Dd,75.30.-m,82.45.Xy

Keywords: Mössbauer effect, ferromagnetic oxides, bentonite, magnetic characteristics. *Received 16 December 2023.*

Сведения об авторах

- 1. Шипко Михаил Николаевич доктор тех. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ; e-mail: michael-1946@mail.ru.
- 2. Носков Андрей Владимирович канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел. (493) 255-18-59, e-mail: avn@isc-ras.ru.
- 3. Степович Михаил Адольфович доктор физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник; e-mail: m.stepovich@mail.ru.
- 4. Агафонов Александр Викторович доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией; тел. (493) 255-18-59, e-mail: ava@isc-ras.ru.
- 5. Алексеева Ольга Владимировна канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; тел. (493) 255-18-59, e-mail: ova@isc-ras.ru.
- 6. Смирнова Дарья Николаевна канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник; тел. (493) 255-18-59, e-mail: dasha.nicolaevna@mail.ru.
- 7. Коровушкин Владимир Васильевич доктор геол.-мин. наук, ст. науч. сотрудник, вед. науч. сотрудник; e-mail: krvsch@mail.ru.
- 8. Савченко Елена Сергеевна канд. тех. наук, доцент; e-mail: savchenkoelena@ya.ru.