

УДК 536.42

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗО-МАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ СООСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И ЖЕЛЕЗА

А. А. Комлев<sup>1</sup>, С. Илхан<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Стамбульский университет, Стамбул, Турция

brain86@bk.ru, ilhans@istanbul.edu.tr

PACS 81.07.Wx

Изучен механизм формирования оксидных наночастиц при дегидратации совместно осажденных гидроксидов магния и железа. Показано, что магний-железистая шпинели начинает формироваться при  $T=400^\circ\text{C}$  и  $P=500$  атм., причем размер кристаллитов наночастиц шпинели в зависимости от условий фазообразования варьируется в диапазоне 40–90 нм.

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, шпинель, слоистые двойные гидроксиды магния и железа, наночастицы, неавтономные фазы, неавтономное состояние вещества, рентгенофазовый анализ.

### 1. Введение

Известно, что в системе  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  в области низких температур продукты взаимодействия оксидов металлов с водой представлены как гидроксидом магния и оксогидроксидом железа, так и двойными гидроксидами магния и железа [1]. С повышением температуры указанные соединения разлагаются с образованием оксидов. Оксиды магния и железа образуют единственное химическое соединение  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . При повышенных температурах состав данного соединения отклоняется от вышеуказанной стехиометрии, обогащаясь либо небольшим количеством оксида магния, либо оксидом железа [2]. С повышением температуры и частичным восстановлением  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  оксид железа переходит из фазы гематита в фазу магнетита —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , обладающую шпинелеподобной структурой. В этой температурной области  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  образуют непрерывный ряд твердых растворов [2].

Как следует из данных, приведенных в [3–5] оксид и оксогидроксид железа кристаллизуются в нескольких структурных формах в зависимости от их химической и термической предыстории, а также от наличия в них определенных примесей.

Для  $\text{MgO}$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  характерна стабильность структуры не зависимо от примесного состава и синтетической предыстории. Процесс получения оксида и гидроксида магния отражается только на морфологических характеристиках образующихся фаз [6].

При совместном осаждении солей, содержащих катионы  $\text{Me}(1)^{2+}$  и  $\text{Me}(2)^{3+}$  происходит формирование слоистых двойных гидроксидов (СДГ) типа  $\text{Me}(1)_{1-x}\text{Me}(2)_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{A}^{n-}$  — межслоевой анион,  $n$  — заряд аниона,  $x$  —

молярная доля катиона  $Me(2)$ ,  $m$  — число молекул  $H_2O$ , содержащихся в межслоевом пространстве в расчете на формульную единицу) [6]. В случае соосаждения гидроксидов магния и железа формируются магний-железистые СДГ. В большинстве работ [7-9] в качестве объектов исследования выступают СДГ, в которых молярное отношение  $Mg^{2+}/Fe^{3+} > 1$ . Такие соединения ( $x < 0.5$ ) изоструктурны пирроауриту —  $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  (гидроталькитоподобный тип структуры), и кристаллизуются в тригональной сингонии [10]. Как показано в работе [11], СДГ формируются, как правило, при  $x$  из диапазона значений от 0.2 до 0.33. Гидроталькитоподобные структуры, являются производными от структуры брусита —  $Mg(OH)_2$ , поэтому можно ожидать образования СДГ и в более широком интервале изменения  $x$ . В бруситоподобных слоях гидроталькита атомы металлов расположены статистически, занимая все октаэдрические положения [6]. В зависимости от соотношения  $Me(1)^{2+}/Me(2)^{3+}$  происходит замещение находящихся в центрах октаэдров ионов  $Me(1)^{2+}$  ионами  $Me(2)^{3+}$ , что формирует нескомпенсированный положительный заряд в слое. Необходимые для компенсации такого заряда анионы располагаются в межслоевом пространстве, в котором находятся также молекулы воды [6]. Элементарная ячейка таких СДГ содержит четыре слоя, причем каждый четвертый слой повторяет по расположению первый.

Вопросы влияния условий формирования СДГ на особенности химических превращений при дегидратации и образование оксидных нанокристаллов рассматривались для случая формирования наночастиц алюмо-магниевой шпинели [6]. Вместе с тем, изучение процессов формирования сложных оксидов со шпинельной структурой, в том числе ферритов, в виде наноразмерных частиц, обладающих рядом перспективных для применения магнитных и каталитических свойств, представляет значительный интерес [12].

Так как формирование наночастиц  $MgFe_2O_4$  путем твердофазного взаимодействия оксидов магния и железа практически невозможно в связи с тем, что твердофазный синтез начинается протекать с заметной скоростью, как показано в работах [13-16], только при температурах равных или превышающих температуру плавления двумерной неавтономной фазы [17], при которых одновременно активируются процессы спекания и рекристаллизации зерен [18-20], то представляет интерес исследование возможности получения наночастиц железо-магниевой шпинели, в том числе нестехиометрического состава, при относительно низких температурах путем разложения соосажденных гидроксидов магния и железа. Следует отметить, что так как при разложении совместно осажденных гидроксидов кобальта и железа в гидротермальных условиях были получены неагломерированные наночастицы железо-кобальтовой шпинели с размером зерен около 10 нм [21], то можно предположить перспективность данного метода и для получения наночастиц железо-магниевой шпинели.

Таким образом, данная работа направлена на изучение формирования наночастиц в системе  $MgO-Fe_2O_3-H_2O$  при термообработке, в том числе в гидротермальных условиях, совместно осажденных гидроксидов металлов.

## 2. Экспериментальная часть

Образцы смесей гидроксидов магния и железа получали путем их соосаждения гидроксидом аммония из растворов нитратов магния и железа (III). В качестве исходных использовали следующие вещества:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ГОСТ 11088-75),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ТУ 6-09-02-553-96), 25%-ный раствор  $NH_4OH$  (ГОСТ 24147-80), дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72). Совместное осаждение проводили путем добавления раствора гидроксида аммония к раствору солей металлов. Для исследования были выбраны составы, различающиеся молярным соотношением катионов магния и железа (табл. 1). Соотношения были выбраны

на основе данных о предельных составах нестехиометрической магний-железистой шпинели.

ТАБЛИЦА 1. Состав исследуемых образцов

Образец	Соотношение MgO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по данным РСМА, MgO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> моль %	Соотношение Mg <sup>2+</sup> :Fe <sup>3+</sup> по данным РСМА
МЖ1	60.1:39.9	1:1.33
МЖ2	37.0:63.0	1:3.40
МЖ3	24.6:75.4	1:6.14
МЖ4	10.1:89.9	1:17.8

Суспензию соосажденных гидроксидов фильтровали до отсутствия ионов аммония и нитрат-ионов в фильтрате, определяемых по отрицательной реакции с дифениламином. Осадки сушили при температуре 60°C в течении 48 часов. Гидротермальную обработку образцов проводили в интервале температур 300-450°C с шагом 50°C при давлении 500 атм. в течении 4 часов.

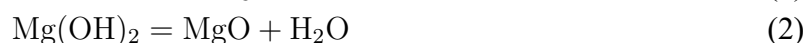
Микроструктурные параметры порошков анализировали по данным, полученным на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570, элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием системы микроанализа Bruker Quantax 200, являющейся приставкой к электронному микроскопу.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu на Cu K $\alpha$ -излучении ( $\lambda=0.154051$  нм). Съемку проводили в интервале углов  $2\theta$  10°–80°. Фазовые превращения при термообработке образцов изучали *in situ* при помощи высокотемпературной приставки Anton Paar НТК-1200N совмещенной с дифрактометром. Максимальная температура нагрева образцов составила 550°C, шаг повышения температуры – 50°C, скорость нагрева образца – 20°C/мин, выдержка при каждой температуре составила 20 мин. Для определения параметров элементарной ячейки магний-железистой шпинели съемку дифрактограммы осуществляли с внутренним эталоном (Si).

Размер кристаллитов рассчитывали с использованием формулы Шеррера по данным об уширении дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов. Размеры наночастиц в соответствии с выводами работы [22] оценивали на основании комплекса методов.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для определения условий дегидратации гидроксида магния и оксигидроксида железа в гидротермальных условиях был проведен термодинамический анализ протекания реакций разложения:



с использованием кода IVTANTHERMO [23]. Полученные результаты приведены в виде  $P - T$  диаграммы на рис. 1.

Как можно заключить из полученных результатов, дегидратация FeOOH по реакции (1) при нормальных условиях происходит уже при температуре 60-70°C, но с повышением давления в системе температура дегидратации повышается, и в условиях гидротермальной обработки, использованных в данной работе, образования оксида железа можно ожидать только при температурах около 250°C.

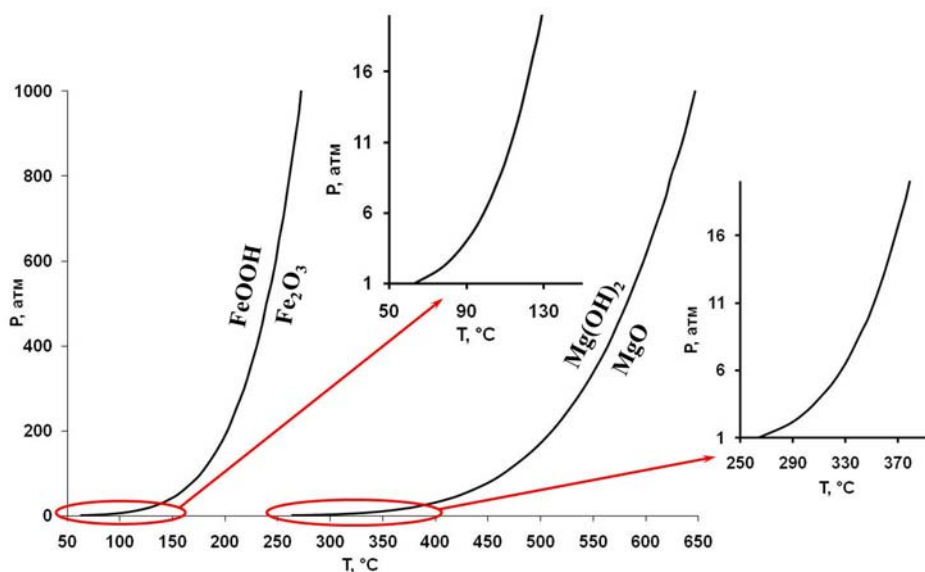


РИС. 1. Равновесные  $P - T$  кривые дегидратации оксигидроксида железа и гидроксида магния

Образование оксида магния по реакции (2) при давлении 1 атм. происходит в соответствии с данными, приведенными на рис. 1, при температуре 260–270 °С. Увеличение давления до использованных в работе условий гидротермальной обработки приводит к повышению температуры разложения гидроксида магния до 600 °С. Таким образом, потенциально ожидается, что реакция (2) в рассматриваемых в работе гидротермальных условиях будет протекать в обратном направлении.

Так как при сосаждении гидроксидов могут образоваться СДГ, температура разложения которых находится в промежутке между значениями температуры разложения простых гидроксидов [6], то можно ожидать образования шпинельной фазы во всем диапазоне использованных в работе температур и давлений гидротермальной обработки исходных композиций.

Составы полученных образцов и их обозначения приведены в табл. 1. Исходно сосажденные композиции были, как правило, рентгеноаморфны, за исключением образца МЖ1. На дифрактограмме данного образца видны достаточно широкие рефлексы с малой интенсивностью (рис. 2), которые предположительно можно отнести к слоистому двойному гидроксиду магния и железа (Mg-Fe-СДГ).

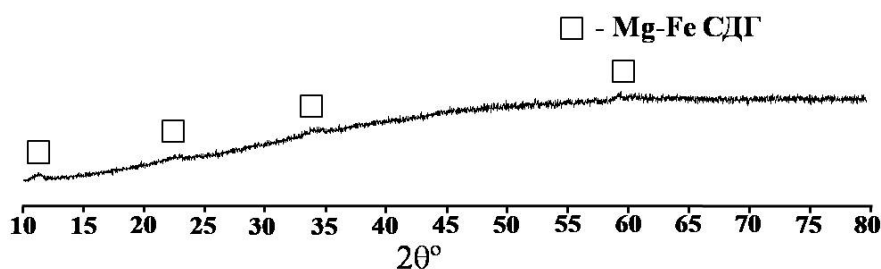


РИС. 2. Рентгеновская дифрактограмма исходного осажденного образца МЖ1

После гидротермальной обработки образцов в зависимости от состава исходных композиций и температуры гидротермального синтеза по данным рентгеновской дифрактометрии в исследуемой системе обнаруживаются как наночастицы Mg-Fe-СДГ, так и наночастицы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а также достаточно больших размеров частицы гидроксида магния со структурой брусита (рис. 3-4). Размеры кристаллитов шпинельной фазы в зависимости от условий синтеза колеблются в диапазоне 40–90 нм. Соответствующие данные приведены в табл. 2. Параметр элементарной ячейки для частиц магний-железистых шпинелей различных образцов возрастает при увеличении содержания оксида железа в исходном образце от 8.3802 Å (для образца МЖ1) до 8.3854 Å (для образца МЖ2). Следует отметить наличие в некоторых образцах в примесных количествах карбоната магния, наличие которого связано, по-видимому, с присутствием карбонат-иона в исходных реактивах, использованных при соосаждении.

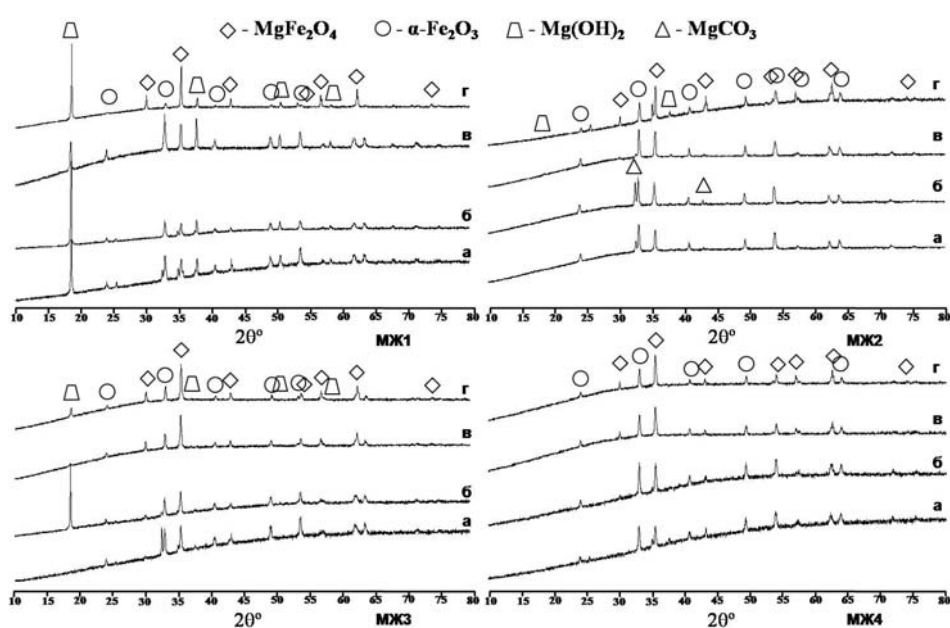


РИС. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов МЖ1-МЖ4 после гидротермальной обработки при  $P=500$  атм и  $T=300^{\circ}\text{C}$  (а),  $350^{\circ}\text{C}$  (б),  $400^{\circ}\text{C}$  (в),  $450^{\circ}\text{C}$  (г)

ТАБЛИЦА 2. Размер кристаллитов магний-железистых шпинелей, полученных гидротермальной обработкой при  $T=450^{\circ}\text{C}$  и  $P=500$  атм. образцов соосажденных гидроксидов

Образец	Размер, нм
МЖ1	55-75
МЖ2	55-90
МЖ3	40-60
МЖ4	45-75

На рис. 5 приведены данные высокотемпературного рентгеновского исследования образца МЖ1. Полученные результаты показывают, что в данных условия (термообработка

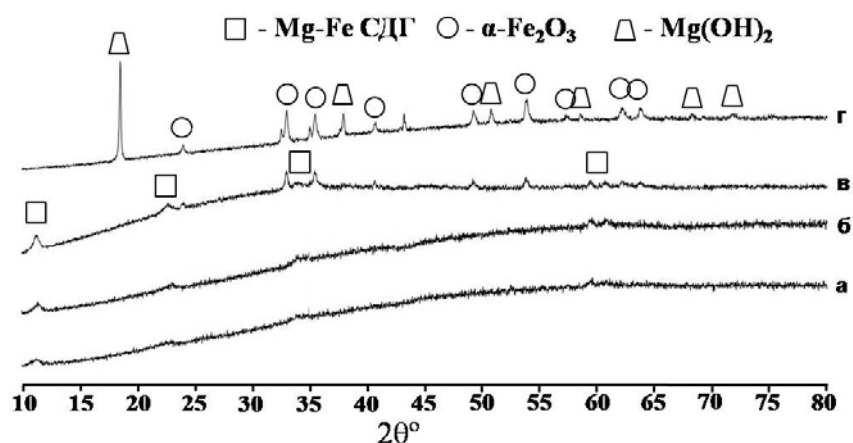


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образца МЖ1 после гидротермальной обработки при  $P=500$  атм. а — исходный образец; б — 140°C; в — 200°C; г — 300°C

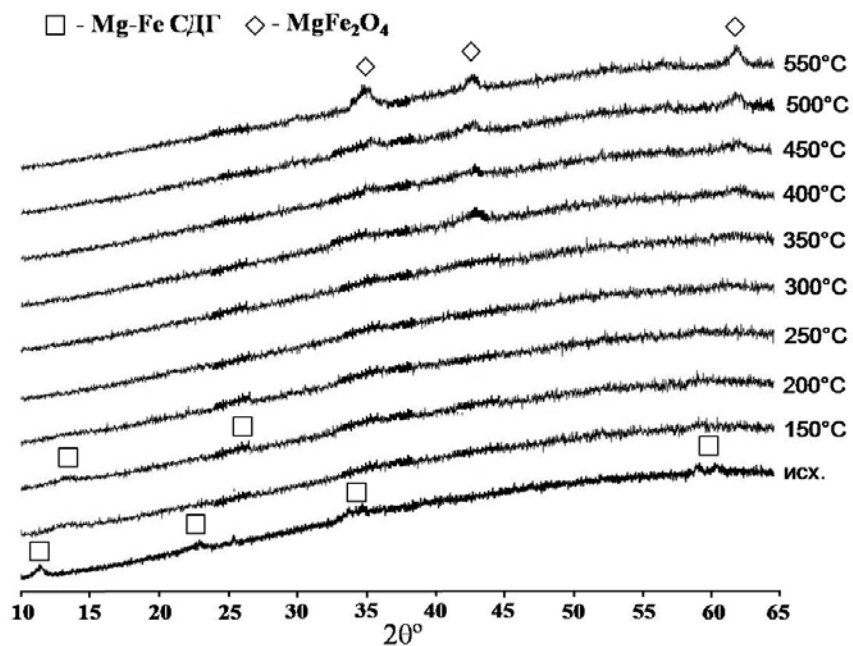


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы МЖ1 при различных температурах обработки

на воздухе) после стадии разложения Mg-Fe-СДГ, протекающей через формирование рентгеноаморфных состояний (температура 250–350°C), образуются наночастицы шпинели.

В отличие от термообработки на воздухе, гидротермальная обработка того же образца приводит к формированию гидроксида магния и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис. 4 и 5). Полученный результат хорошо согласуется с выводами термодинамического анализа (рис. 1).

#### 4. Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что разложением Mg-Fe-СДГ в гидротермальных условиях и термообработкой на воздухе могут быть получены наночастицы шпинельной фазы на основе  $MgFe_2O_4$ . При этом термообработка на воздухе приводит к синтезу наночастиц меньших размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 гг.», ГК № 16.516.11.6073).

#### Литература

- [1] Li F., Yang Q., Evans D.G., Duan X. Synthesis of magnetic nanocomposite  $MgO/MgFe_2O_4$  from Mg-Fe layered double hydroxides precursors // *Journal of Material Science*. — 2005. — V. 40. — P.1917–1922.
- [2] Phillips B., Somiya S., Muan A. Melting relation of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1961. — V.44, №4. — P.167–169.
- [3] Уэллс А.Ф. Структурная неорганическая химия. Том 2. — М.: МИР, 1987. — 696с.
- [4] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. — Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. — 372с.
- [5] Попов В.В., Горбунов А.И. Гидротермальная кристаллизация гидроксида железа (III) // *Неорганические материалы*. — 2006. — Т.42, №3. — С.319–326.
- [6] Комлев А.А., Гусаров В.В. Механизм формирования нанокристаллов со структурой шпинели в системе  $MgO-Al_2O_3-H_2O$  в гидротермальных условиях // *Журнал общей химии*. — 2011. — Т.81, № 11. — С.1769–1777.
- [7] Gouveia D.X., Ferreira O.P., Souza Filho A.G., da Silva M.G., de Paiva J.A.C., Alves O.L., Filho J.M. Probing the thermal decomposition process of layered double hydroxides through in situ  $^{57}Fe$  Mossbauer and in situ X-ray diffraction experiments // *J. Mater. Sci.* — 2007. — V.42. — P.534–538.
- [8] Schütz M.R., Schedl A.E., Wagner F.E., Breu J. Complexing agent assisted synthesis of high aspect ratio  $Fe^{3+}/Mg^{2+}$  layered double hydroxides // *Applied Clay Science*. — 2011. — V.54. — P.281–286.
- [9] Meng W., Li F., Evans D.G., Duan X. Preparation of magnetic material containing  $MgFe_2O_4$  spinel ferrite from a Mg-Fe(III) layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate(III) ions // *Materials Chemistry and Physics*. — 2004. — V.86. — P.1–4.
- [10] Минералы. Справочник. / Отв. ред. Чухров Ф.В., Бонштедт-Куплетская Э.М., Т. 11. Вып. 3. — М.: Наука, 1967. — 676с.
- [11] Vulić T., Reitzmann A., Ranogajec J., Marinković-Nedudin R. The influence of synthesis method and Mg-Al-Fe content on the thermal stability of layered double hydroxides // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2012. — P.1–7.
- [12] Blinova I.V., Gusarov V.V., Popov I.Yu. A Model of Irregular Impurity at the Surface of Nanoparticle and Catalytic Activity // *Commun. Theor. Phys.* — 2012. — V.58, №1. — P.55–58.
- [13] Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // *Журн. физич. химии*. — 1987. — Т.61, №6. — С.1652–1654.
- [14] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // *Журн. общей химии*. — 1997. — Т.67, №12. — С.1959–1964.
- [15] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук // Санкт-Петербург, 1996. 44с.
- [16] Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А. Особенности твердофазной реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // *Доклады Академии наук*. — 1997. — Т.357, №2. — С.203–205.
- [17] Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // *Журн. прикл. химии*. — 1990. — Т.63, №8. — С.1689–1694.

- [18] Гусаров В.В., Суворов С.А. Трансформация неавтономных фаз и уплотнение поликристаллических систем // Журн. прикл. химии. — 1992. — Т.65, №7. — С.1478–1488.
- [19] Гусаров В.В., Суворов С.А. Высокоскоростное термическое уплотнение материалов // Журн. прикл. химии. — 1993. — Т.66, №3. — С.525–530.
- [20] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. Термически стимулированные трансформации 2-мерных неавтономных фаз и уплотнение оксидных поликристаллических материалов // Неорган. материалы. — 1995. — Т.31, №3. — С.346–350.
- [21] Кузнецова В.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние микроволновой и ультразвуковой обработки на образование  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. — 2009. — Т.35, №2. — С.266.
- [22] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — Т.1, №1. — С.26–36.
- [23] Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. IVTANTHERMO for Windows - database on thermodynamic properties and related software // CALPHAD. — 1999. — V.23. — P. 173–180.