

# Синтез магнетитовых композитов на основе гуминовых кислот Касымова Э. Д.<sup>1</sup>, Кыдралиева К. А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Касымова Эльвира Джарашеевна / Kasymova Elvira Dzharashevna - кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

<sup>2</sup>Кыдралиева Камила Асылбековна / Kydraliyeva Camille Asylbekovna – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, биофизическая лаборатория,

Институт химии и химической технологии

Национальная академия наук Кыргызской Республики, г. Бишкек, Киргизия

**Аннотация:** на основе темплатного синтеза с использованием в качестве темплата магнетит-гуматные композиты, сшитые формалином, получены магнетитовые композиты. Показана возможность регулирования размеров и магнитных свойств наночастиц магнетита за счет варьирования соотношения  $Fe_3O_4$  и гуминовых кислот в составе композита. Полученные композиты возможно использовать как сорбенты.

**Abstract:** based template synthesis using as template magnetite humate composites crosslinked with formalin obtained magnetite composites. The possibility of adjusting the size and magnetic properties of magnetite nanoparticles by varying the ratio of  $Fe_3O_4$  and humic acids in the composite. These composites may be used as sorbents.

**Ключевые слова:** наночастицы магнетита, гуминовые кислоты, магнетитовые композиты.

**Keywords:** nanoparticles of magnetite, humic acid, magnetite composites.

## Введение

Существует огромное количество разнообразных методов синтеза  $Fe_xO_y$  систем [1-6], которые способны направленно изменять состав, структуру и функциональные свойства полученных материалов. Перспективным является комбинирование нескольких методов синтеза, который обеспечивает материалы специфическими свойствами, а также уникальными индивидуальными характеристиками.

В настоящей работе предложен синтез магнетитовых композитов на основе темплатного синтеза с использованием в качестве темплата магнетит-гуматные композиты, сшитые формалином.

## Материалы и методы

Магнетит осаждается по стандартной методике добавлением эквимолекулярных растворов 2 и 3 валентных хлоридов железа (1:2) [7-8]. Предварительно исследована сорбционная способность магнетита по отношению гуминовым кислотам (ГК). Кинетика сорбции ГК на поверхности оксидов железа исследовалась введением 10, 20 и 40 мл 1 % растворов гумата аммония соответственно (0,1; 0,2 и 0,4 г ГК) через 20, 60, 120, 300 и 600 секунд. После добавления раствора ГК в систему с магнетитом происходит сорбция ГК на поверхности магнетитовых частиц, о чем свидетельствует осветление раствора над образовавшимся осадком. Согласно данной серии проведенных экспериментов, по кинетике сорбции ГК на поверхности магнетита выбрано оптимальное время для получения/созревания наночастиц магнетита - 20 с. С увеличением времени осаждения магнетитовых частиц сорбционная способность уменьшается.

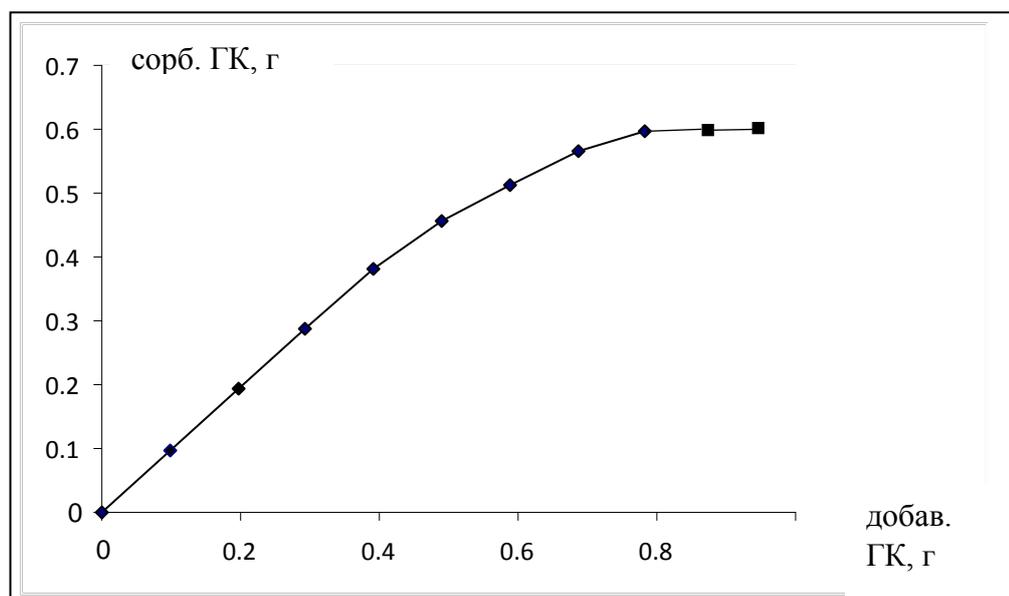


Рис. 1. Зависимость количества сорбированной ГК граммом магнетита от количества добавленного гумата аммония после 20 с.

Выделяют несколько стадий при образовании наночастиц магнетита:

- 1) нуклеацию (зародышеобразование) частиц новой фазы с одновременным ростом уже сформировавшихся закритических кластеров;
- 2) «независимый рост» зародышевых частиц твердой фазы при конденсации три- и тетрамеров на них;
- 3) стадию коалесценции (на этой стадии объемная доля новой фазы практически постоянна, а процесс сопровождается увеличением в размере больших частиц за счет укрупнения более мелких центров);
- 4) «колмогоровское наталкивание» и объединение в крупные кластеры.

Вероятно, введение ГК через 600 секунд с момента начала реакции синтеза магнетита связана с сорбцией на поверхности коалесцированных кластеров.

Далее, через 12 часов проводили осаждение, удерживая композит при помощи магнита, супернатант удаляли методом декантации. Анализ супернатанта по гумату аммония позволил рассчитать количество сорбированной ГК магнетитовыми частицами. На рисунке 1 представлена зависимость количества сорбированной ГК граммом магнетита от количества добавленного гумата аммония после 20 с.

Таблица 1. Список полученных образцов композитов  $Fe_3O_4/ГК$

№	Наименование образца	Описание образца
0	$Fe_3O_4$	контрольный $Fe_3O_4$
1	$Fe_3O_4/ГК20-0.1$	добавка раствора ГК 1 %, 10 мл (0,1 г ГК) через 20 с
2	$Fe_3O_4/ГК60-0.1$	добавка раствора ГК 1 %, 10 мл (0,1 г ГК) через 60 с
3	$Fe_3O_4/ГК120-0.1$	добавка раствора ГК 1 %, 10 мл (0,1 г ГК) через 120 с
4	$Fe_3O_4/ГК300-0.1$	добавка раствора ГК 1 %, 10 мл (0,1 г ГК) через 300 с
5	$Fe_3O_4/ГК600-0.1$	добавка раствора ГК 1 %, 10 мл (0,1 г ГК) через 600 с
6	$Fe_3O_4/ГК20-0.2$	добавка раствора ГК 1 %, 20 мл (0,2 г ГК) через 20 с
7	$Fe_3O_4/ГК60-0.2$	добавка раствора ГК 1 %, 20 мл (0,2 г ГК) через 60 с
8	$Fe_3O_4/ГК120-0.2$	добавка раствора ГК 1 %, 20 мл (0,2 г ГК) через 120 с
9	$Fe_3O_4/ГК300-0.2$	добавка раствора ГК 1 %, 20 мл (0,2 г ГК) через 300 с
0	$Fe_3O_4/ГК600-0.2$	добавка раствора ГК 1 %, 20 мл (0,2 г ГК) через 600 с
1	$Fe_3O_4/ГК20-0.4$	добавка раствора ГК 1 %, 40 мл (0,4 г ГК) через 20 с
1	$Fe_3O_4/ГК60-0.4$	добавка раствора ГК 1 %, 40 мл (0,4 г ГК) через 60 с
2	$Fe_3O_4/ГК120-0.4$	добавка раствора ГК 1 %, 40 мл (0,4 г ГК) через 120 с
1	$Fe_3O_4/ГК120-0.4$	добавка раствора ГК 1 %, 40 мл (0,4 г ГК) через 120 с
3		

#### Результаты и их обсуждение

Строение и свойства полученных магнетитовых композитов изучались методами низкотемпературной сорбции азота, ртутной порометрии и рентгенофазовой дифрактометрии. Как видно из данных по низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии, при синтезе гумат-магнетитного композита образуются нанопоры размером около 4-7 нм.

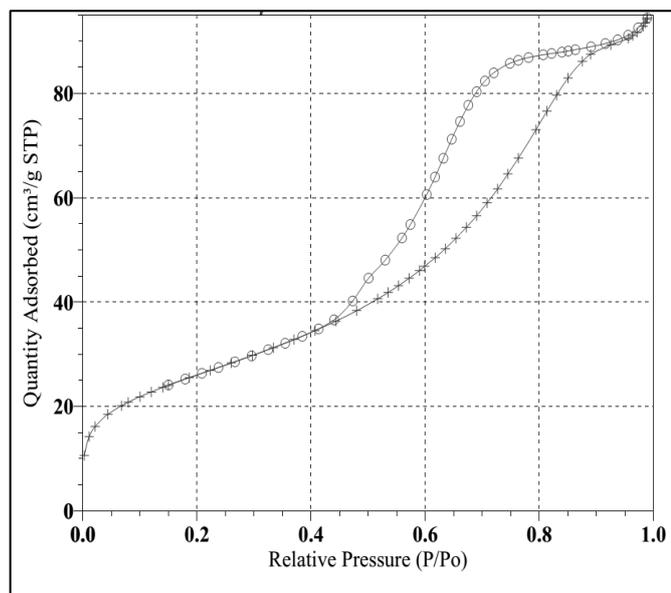


Рис. 2. Изотерма сорбции образца  $Fe_3O_4/GK20-0.4$ , полученная низкотемпературной сорбцией азота

Исходя из форм кривых и наличие петли гистерезиса, все изотермы для образцов относятся к IV типу изотерм по классификации IUPAC [9-13], что говорит о мезопористой структуре исследованных материалов и подтверждается графиком распределения пор по размерам.

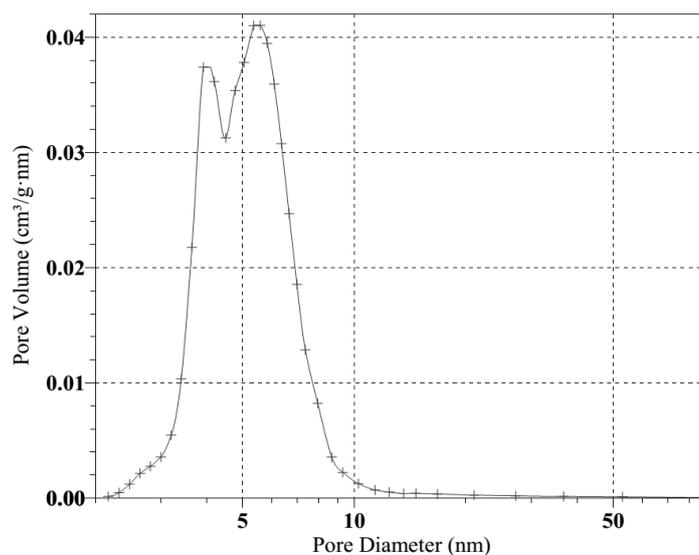


Рис. 3. Распределение пор по размерам в образце  $Fe_3O_4/GK20-0.4$ , полученное по результатам низкотемпературной сорбции азота

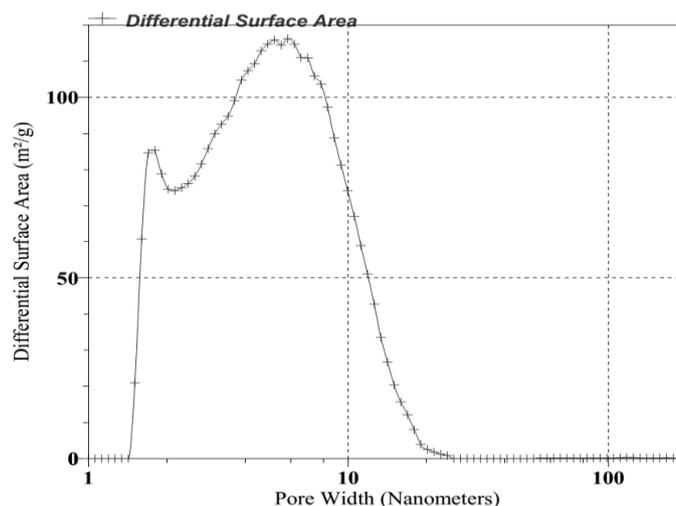


Рис. 4. Удельная поверхность образца  $Fe_3O_4/GK20-0.4$

Установлено, что увеличение количества ГК приводит к уменьшению удельной поверхности образцов, рассчитанной по методу BET, в то время как общий объем пор и распределение по размерам свидетельствует о возрастании объема нанопор.

#### Литература

1. Wang B., Wei Q., Qu S., *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 3786 (2013).
2. Qi H. Z., Yan B., Lu W., Li C. K., Yang Y. H. *Curr. Nanosci.* 7, 381 (2011).
3. Liu Z. L., Wang X., Yao K. L., Du G. H., Lu, Q. H., Ding Z. H., Tao J., Ning Q., Luo X. P., Tian D. Y., Xi D., *Mater J. Sci.* 39, 2633 (2004).
4. Sun S. H., Zheng H., *Am J. Chem. Soc.* 124, 8204 (2002).
5. Ghandoor H. E., Zidan H. M., Khalil Mostafa M. H., Ismail M. I. M., *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 5734 (2012).
6. Kazemzaden H., Ataie A., Rashchi F., *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* 5, 160 (2012).
7. Баранов Д. А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза [Текст] / Д. А. Баранов, С. П. Губин // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. - 2009. - Т. 1. - № 1-2. - С. 129-147.
8. Грабовский Ю. П. Разработка физико-химических основ синтеза магнитных жидкостей с заданными свойствами [Текст]: автореф. дис. докт. техн. наук: 02.00.04 / Ю. П. Грабовский. - Ставрополь, 1998. - 44 с.
9. Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniowska T. *Pure Appl. Chem.* 54 (1982), 2201.
10. Pierotti R., Rouquerol J. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
11. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P., *Am J. Chem. Soc.* 73 (1951), с 373–380.
12. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *Am J. Chem. Soc.* 60 (1938), с 309–319.
13. Lippens B. C., de Boer J. H., *Catalysis J.* 4. 319 (1965).