

УДК 544.478 + 544.032

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С МАГНИТНЫМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

^{1,2}Папынов Е.К., ¹Ткаченко И.А., ^{1,2}Майоров В.Ю., ²Квач А.А.,
²Кучма А.С., ^{1,2}Портнягин А.С., ²Драньков А.Н., ^{1,2}Шичалин О.О.,
¹Кайдалова Т.А., ^{1,2}Сокольниковская Т.А., ^{1,2}Авраменко В.А.

¹ФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, e-mail: ttt@ich.dvo.ru;

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

В работе представлен способ темплатного синтеза пористых наноструктурированных оксидов железа с использованием латексных частиц типа «ядро-оболочка» в качестве коллоидного темплата. Предложенный в настоящей работе термический способ его удаления является первостепенным фактором, влияющим на состав твердой фазы и пористую структуру синтезируемых оксидов железа, что отражается на их магнитных и каталитических свойствах. Исследован химический состав и структурные характеристики синтезированных пористых оксидных систем с применением рентгенофазового анализа (РФА), Мёссбауэровской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, силовой электронной микроскопии (СЭМ). Показано влияние условий термообработки материалов на формирование фазового состава, организацию пористой структуры и эффективность каталитических свойств в условиях жидкофазного окисления органических веществ. Изучены магнитные свойства пористых оксидов железа в зависимости от температуры и величины магнитного поля.

Ключевые слова: темплатный синтез, катализаторы жидкофазного окисления, пористые оксиды железа, магнитные свойства

TEMPLATE SYNTHESIS OF POROUS IRON OXIDES WITH MAGNETIC AND CATALYTIC PROPERTIES

^{1,2}Papynov E.K., ¹Tkachenko I.A., ^{1,2}Mayorov V.Y., ²Kvach A.A., ²Kuchma A.S.,
^{1,2}Portnyagin A.S., ²Drankov A.N., ^{1,2}Shichalin O.O., ¹Kaydalova T.A.,
^{1,2}Sokolnitskaya T.A., ^{1,2}Avramenko V.A.

¹Institute of chemistry Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, e-mail: ttt@ich.dvo.ru;

²Far Eastern Federal University, Vladivostok

The method of template synthesis of nanostructured porous iron oxides using latex particles of the 'core-shell' type as a colloid template has been demonstrated. The thermal method of its removal suggested in the present work constitutes a primary factor affecting the solid phase composition and the porous structure of the synthesized iron oxides, which is reflected in magnetic and catalytic properties of the latter. The chemical composition and structural characteristics of the synthesized porous oxide systems have been investigated by means of X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption, and scanning electron microscopy (SEM). The effect of thermal treatment conditions on phase composition formation, porous structure organization, and catalytic properties efficiency for liquid-phase oxidation of organic substances has been shown. Magnetic properties of porous iron oxides in dependence on temperature and magnetic field intensity have been studied.

Keywords: template synthesis, liquid-phase oxidation catalysts, porous iron oxides, magnetic properties

Магнитные материалы привлекают большой интерес исследователей благодаря их физическим свойствам, а также применению в медицине и технике [3]. Использование магнитных материалов в качестве сорбентов в разделительных процессах и агентов для очистки вод [2], а также в качестве катализаторов [10] стимулирует исследования, направленные на поиск подобных систем. В этой связи наиболее исследуемыми магнитными каталитическими и сорбционными системами являются оксиды железа [8].

Требования к свойствам магнитных материалов зависят от сферы их применения. Для очистки воды наиболее перспектив-

ным принято считать метод каталитического окисления в присутствии перекиси, при котором происходит генерация гидроксильных радикалов, являющихся сильными и неселективными окислителями большинства органических загрязнителей. Наиболее подходящей системой для реализации данного метода является реактив Фентона, представляющий собой смесь перекиси водорода и катиона металла, способного к одноэлектронному переносу (например, Fe^{2+}), который и индуцирует образование радикалов $OH\cdot$. Однако, если система гомогенна, возникают проблемы, связанные с удалением соли металла из системы, а также созданием необходимого pH для устойчивой

работы катализатора. Для преодоления вышеуказанных трудностей была предложена концепция использования гетерогенных катализаторов Фентона, активными центрами которых являются катионы металлов, удовлетворяющие условию одноэлектронного переноса. Ввиду ранее обозначенных преимуществ, оксиды железа выступают наиболее перспективными кандидатами на применение их в качестве катализаторов Фентона, что дополнительно подтверждается интенсивными исследованиями по данному вопросу [7]. Катализаторы на основе оксидов железа обладают ферромагнитными свойствами, что обеспечит легкость их удаления из обрабатываемой системы. В то же время, помимо магнитных свойств, основной характеристикой гетерогенного катализатора, влияющей на эффективность его работы, является площадь доступной для реагентов поверхности.

Согласно этому, целью данного исследования явился темплатный синтез пористых оксидов железа с высокоэффективными магнитными и каталитическими свойствами в реакциях окисления органических компонентов жидких сред.

Материалы и методы исследования

Реактивы

Промышленная силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13–36 (содержание твердой фазы 50%, средний размер частиц 160 нм) производства ООО «Астрохим», г. Электросталь, была использована в качестве коллоидного темплата. Препаратором металла явилось хлорное железо ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «хч»), а азотнокислый алюминий ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, «чда») и моноалюминат натрия (NaAlO_2 , «чда») применяли для допирования оксидных систем алюминием.

Методика синтеза

Пористые оксиды железа. К 110 мл раствора промышленной силоксан-акрилатной эмульсии, разбавленной дистиллированной водой (соотношение 1:10), при перемешивании приливали 22 мл раствора хлорида железа(III) ($C(\text{Fe}) = 25 \text{ мг/мл}$) и далее по каплям добавляли 60 мл 1 N NaOH до образования геля гидратированного оксида железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Полученный раствор ($\text{pH} = 9$) интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут, затем отстаивали. Осажденный гель отфильтровывали на бумажном фильтре «синяя лента», тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 90°C в течение 2 часов до полного удаления избыточной влаги и образования ксерогеля гидроксида железа.

Удаление органического темплата осуществляли путем температурной обработки ксерогелей в трубчатой печи марки RSR-B 120/500/11 (Nabertherm GmbH, Германия), в атмосфере воздуха при различных температурах (500 и 900°C). Скорость нагрева 5°C/мин , время выдержки 1 час.

Характеристика методов исследования.

Идентификацию полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» (Россия) и Мессбауэровской спектроскопии на

спектрометре марки «Ms-1104Em» (Россия). Распределение пор по размерам определяли на ртутном порометре «AutoPore IV» (Micromeritics GmbH, США). Анализ поверхности и пористости твердых тел проводили методом физической адсорбции на приборе «ASAP 2020» (Micromeritics GmbH, США). СЭМ изображения образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-3400N (Япония). Магнитные характеристики исследовали на СКВИД-магнитометре (Quantum Design, США).

Каталитические свойства пористых оксидных систем исследовали в реакции окисления тиазинового красителя (метиленового синего) перекисью водорода в присутствии оксидных материалов с применением спектрофотометрического определения оптической плотности раствора красителя, на приборе марки «UV mini-1240» (Shimadzu, Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

Основываясь на принципах золь-гель технологии [1], процессы гидролиза и поликонденсации прекурсора железа, обеспечивающие формирование основы оксидного материала, проводили в присутствии коллоидного темплата (силоксан-акрилатной эмульсии), отвечающего за организацию пористой структуры в твердом теле. Высокая коллоидная мобильность, химическая стабильность, идеальная сферическая форма мицелл эмульсии (средний размер $\sim 160 \text{ нм}$), а также ряд других свойств, описанных в [9], характеризуют темплат как весьма востребованный порообразующий агент для создания широкого ряда неорганических наноструктур. При этом предложенный в настоящей работе термический способ его удаления является первостепенным фактором, влияющим на состав твердой фазы и пористую структуру синтезируемых оксидов железа, что, естественно, отражается на их магнитных и каталитических свойствах.

Представленная схема синтеза (рис. 1) отражает цепочку последовательных стадий формирования пористых оксидов железа с учетом фазовых превращений и структурных преобразований при термическом удалении темплата. Согласно рис. 1 термоокислительная обработка ксерогеля железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), содержащего коллоидный темплат, при невысокой температуре ($\sim 500^\circ\text{C}$) приводит к деструкции органической части эмульсии с выделением углекислого газа и окиси углерода. Соотношение между этими газами зависит от скорости нагрева композитного материала.

При этом, по данным РФА (рис. 2, а), при 500°C формируется материал, фазовый состав которого представляет собой смесь оксидов, частиц магнетита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетита (Fe_3O_4), которые с повышением температуры до 900°C окисляются до гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

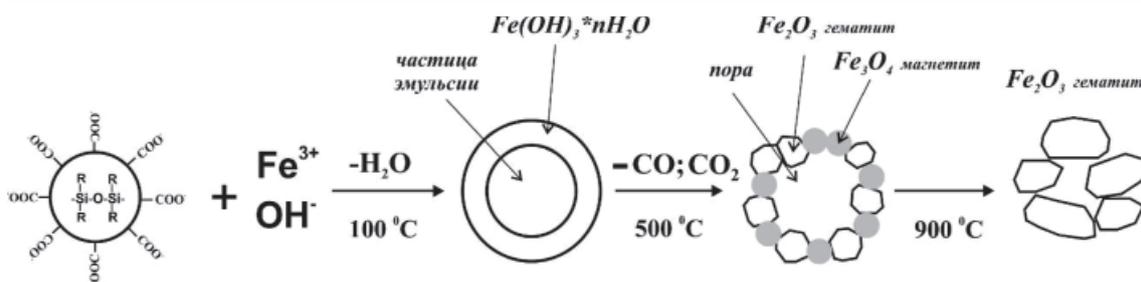


Рис. 1. Схема темплатного золь-гель синтеза пористых оксидов железа

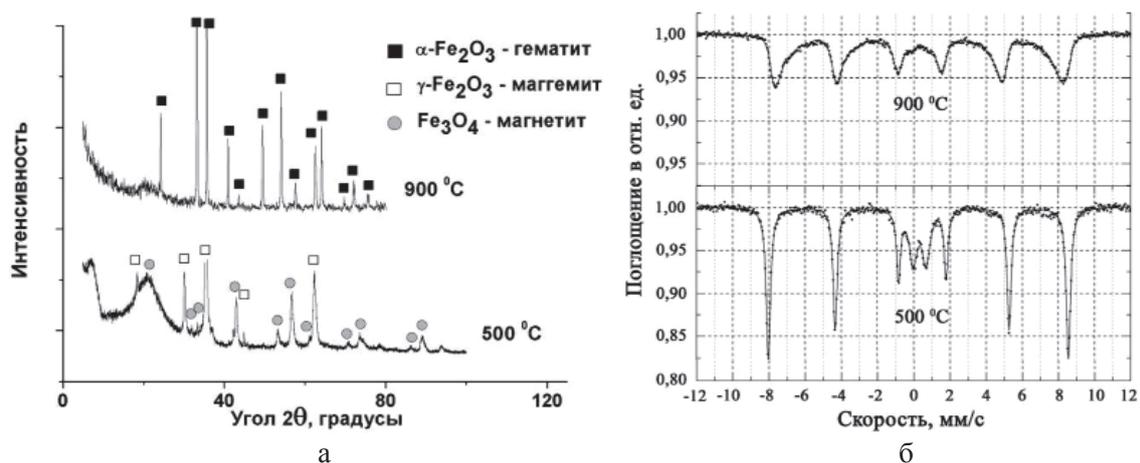


Рис. 2. Фазовый анализ материалов на основе оксидов железа, полученных темплатным золь-гель синтезом при температурах прокаливания 500 и 900 °С: а – рентгенофазовый анализ; б – Мёссбауэровская спектроскопия

Окисление оксидов железа до гематита при высокотемпературной обработке подтверждается результатами Мессбауэровской спектроскопии, где спектр образца, прокаленного при 900 °С, имеет центральный дублет и секстет (рис. 2, б). Параметры центрального дублета соответствуют гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а секстет соответствует его магнитоупорядоченной фазе. Количественное соотношение твердых фаз в образце, обработанном при более низкой температуре 500 °С, следующее: магнетит (~60%), маггемит (~23%), присутствуют фаза гематита (~12%) и незначительное количество гетита, что отражено на ЯГР-спектре в виде центрального дублета (~5%) (рис. 2, б).

Структурные характеристики материалов значительно отличаются. Образцы, полученные при 900 °С, характеризуются низкой величиной удельной поверхности (6,2 м²/г), в отличие от оксидов железа, прокаленных при 500 °С (47,3 м²/г) (рис. 3).

Исходя из данных сканирующей электронной микроскопии, эффект искажения пористой структуры в оксидном материале и ее разрушение объясняется очевидным ростом кристаллов при фазовых переходах магнетит – гематит (рис. 3, б и в). Очевид-

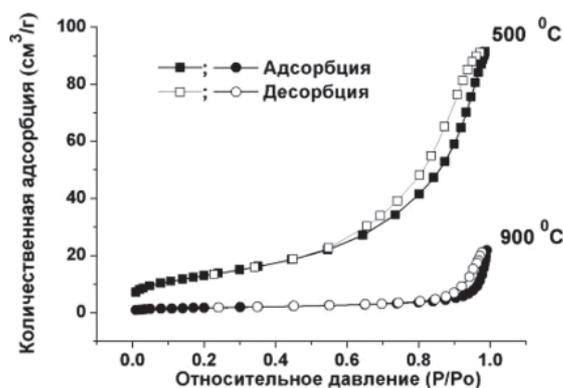
но, что высокие температуры интенсифицируют процессы деструкции пористой системы в твердом теле с образованием непористых оксидных макрофаз.

При оценке каталитических свойств полученных материалов, где основополагающим процессом являлась реакция Фентона [5], на примере жидкофазного окисления тиазинового красителя (метиленового синего) [4] было показано, что преобладание гематитовой фазы и отсутствие пористой структуры в образце, полученном термообработкой при 900 °С, негативно сказывается на его каталитической способности, так как скорость окисления красителя весьма мала (рис. 4, крив. 1) по сравнению с образцом, синтезированным при 500 °С (крив. 3). Процесс окисления метиленового синего интенсифицируется при 50 °С (крив. 2 и 4).

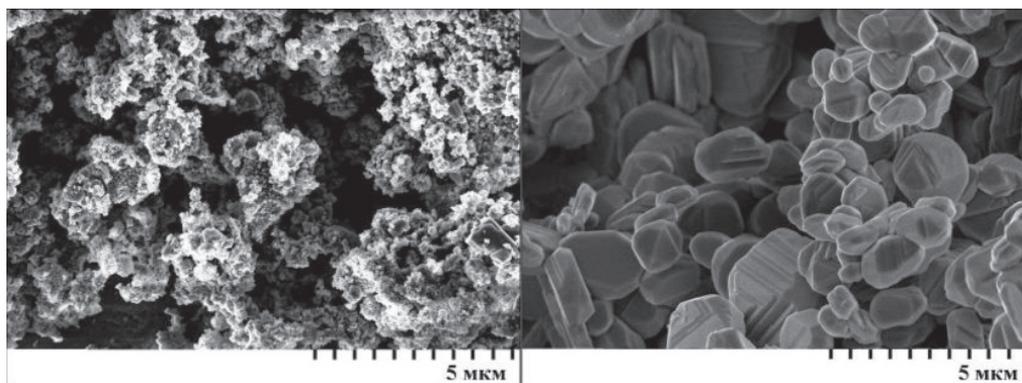
Магнитные характеристики оценивали по величине намагниченности образцов в условиях изменения температуры и магнитного поля. Согласно полученным данным, вид температурной зависимости намагниченности образца оксида железа, полученного прокаливанием при 500 °С, свидетельствует о том, что образец состоит

из двух ферримагнитных фаз (рис. 5, а). Сопоставление литературных и экспериментальных данных по намагниченности позволяет предположить, что образец состоит из магнетита (Fe_3O_4) с температурой Кюри 575–585 °С (848–858 К) и яkobсита (или гер-

цинита) [6, 10] с температурой Кюри 300 °С (573 К). Полученные при 300 и 3 К полевые зависимости намагниченности данного образца показали, что данный материал относится к магнито жестким системам ($H_C > 20 \text{ Э}$) (рис. 5, а).



а



б

в

Рис. 3. Результаты анализа структурных характеристик: а – низкотемпературная сорбция азота, сканирующая электронная микроскопия материалов на основе оксидов железа, полученных при температурах прокаливания 500 °С (б) и 900 °С (в)

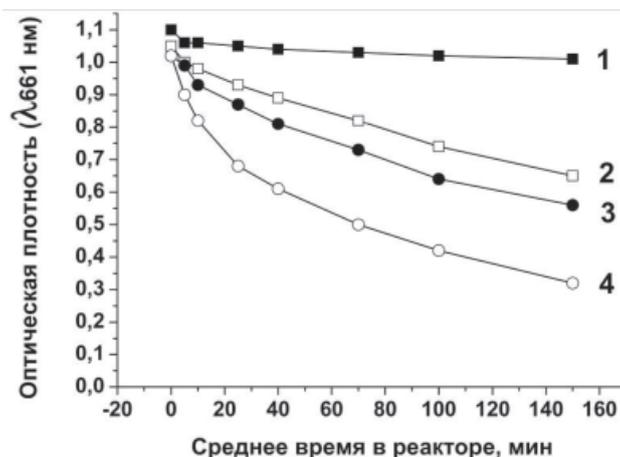
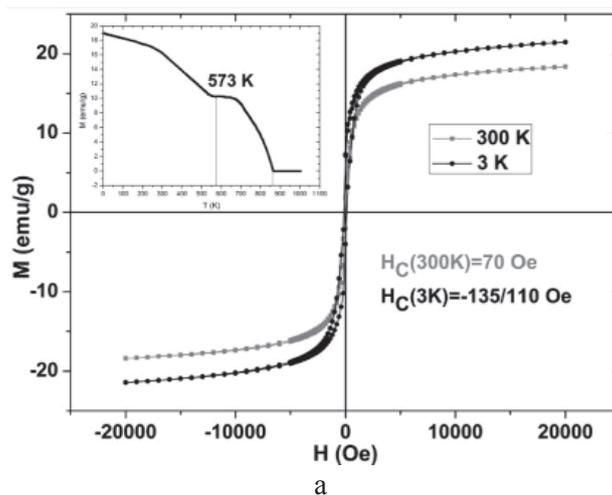
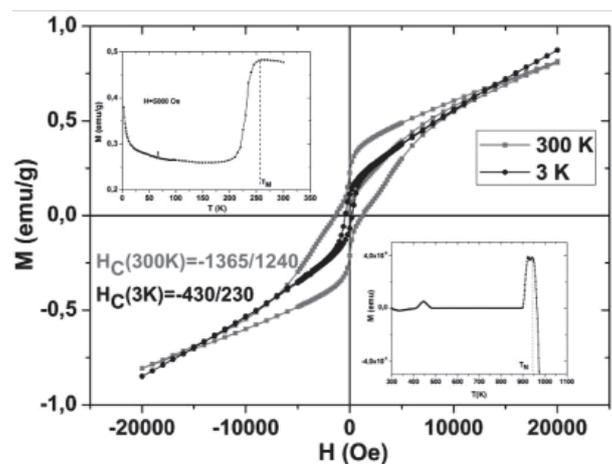


Рис. 4. Каталитическое окисление метиленового синего в присутствии пористых оксидов железа полученных при различных температурах прокаливания: 1 – 900 °С; 2 – окисление при 50 °С образца (1); 3 – 500 °С; 4 – окисление при 50 °С образца (2)



а



б

Рис. 5. Температурные и полевые зависимости (вставки) намагниченности пористых оксидов железа, полученных при различных температурах прокаливания: а – 500 °С; б – 900 °С

Совершенно иначе обстоит дело с оксидом железа, полученным при 900 °С, где на температурных зависимостях намагниченности образца оксида железа, прокаленного при 900 °С можно выделить две характерные точки $T \approx 940$ и $T \approx 256$ К (рис. 5, б). Эти температуры практически совпадают с температурой Нееля 948 К (675 °С) и температурой Морина 263 К (–10 °С) для гематита. Однако вид температурной зависимости ниже 300 К свидетельствует о том, что в данном образце присутствует неидентифицированная ферро- или ферримагнитная фаза. Полевые зависимости намагниченности данного образца при 300 и 3 К свидетельствуют о наличии достаточно высокой коэрцитивной силы у данного образца 1300 Э при 300 К и 300 Э при 3 К. Сдвиг петли гистерезиса при 3 К в область отри-

цательных полей свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа антиферромагнетик/ферро- ферримагнетик.

Заключение

Представленный в настоящей работе способ темплатного синтеза, основанный на применении коллоидного темплата типа «ядро-оболочка», обеспечивает получение пористых магнитных материалов на основе оксидов железа с эффективными каталитическими свойствами. Определено влияние температуры на формирование фазового состава, организацию пористой структуры и эффективность свойств синтезированных оксидных систем. Показано, что низкотемпературная окислительная обработка (~500 °С), позволяет формировать материалы со смешанным составом твердой фазы (γ - Fe_2O_3 маггемит, Fe_3O_4 – магнетит), без-

дефектной пористой структурой (средний размер пор соизмерим с размером темплата ~160 нм), высокой скоростью жидкофазного каталитического окисления и относящиеся к типу магнито жестких систем ($H_c > 20$ Э), что не достигается при высокотемпературном синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ, контракт № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013 между ОАО «Дальневосточный завод «Звезда» и Министерством науки и образования РФ.

Список литературы

1. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов / Изд-во «Эломор». – СПб: ООО «Техномедия», 2007. – 255 с.
2. Ambashta R.D., Sillanpaa M. Water purification using magnetic assistance: A review // Journal of Hazardous Materials – 2010. – Vol. 180. – P. 38–49.
3. Binns C., Medical Applications of Magnetic Nanoparticles // Frontiers of Nanoscience. – 2014. – Vol. 6. – P. 217–258
4. Castro C.S., Guerreiro M.C., Oliveira L.C.A., Goncalves M., Anastacio A.S., Nazzarro M. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. // Appl Catal A – 2009. – Vol. 367 – P. 53–58
5. Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // J. Chem. Soc. – 1894. – Vol. 65(65). – P. 899–911.
6. Golla-Schindler Ute, O'Neill Hugh St.C., Putnis Andrew Direct observation of spinodal decomposition in the magnetite-hercynite system by susceptibility measurements and transmission electron microscopy // American Mineralogist. – 2005. – Vol. 90. – P. 1278–1283
7. Guo S., Zhang G., Wang J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism // Journal of Colloid and Interface Science. – 2014. – Vol. 433, – P. 1–8.
8. Li L.L., Chu Y., Liu Y., Dong L.H., Template-free synthesis and photocatalytic properties of novel Fe₂O₃ hollow spheres // Physical Chemistry C. – 2007 – Vol. 111. – P. 2123–2127.
9. Papynov E.K., Mayorov V.Yu., Palamarchuk M.S., Bratskaya S.Yu., Avramenko V.A., Sol-gel synthesis of porous inorganic materials using «core-shell» latex particles as templates // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2013. – Vol. 68. – P. 374–386.

10. Pratt A. Environmental Applications of Magnetic Nanoparticles // Frontiers of Nanoscience. – 2014. –Vol. 6, – P. 259–307

References

1. Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M., Shilova O.A. Osnovi zol-gel tekhnologii nanokompozitov / Elmor St.Peterburg: Tekhnomedija 2007. 255 p.
2. Ambashta R.D., Sillanpaa M. Water purification using magnetic assistance: A review // Journal of Hazardous Materials 2010. Vol. 180. pp. 38–49.
3. Binns C., Medical Applications of Magnetic Nanoparticles // Frontiers of Nanoscience. 2014. Vol. 6. pp. 217–258.
4. Castro C.S., Guerreiro M.C., Oliveira L.C.A., Goncalves M., Anastacio A.S., Nazzarro M. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. // Appl Catal A 2009. Vol. 367 pp. 53–58.
5. Fenton H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // J. Chem. Soc. 1894. Vol. 65(65). pp. 899–911.
6. Golla-Schindler Ute, O'Neill Hugh St.C., Putnis Andrew Direct observation of spinodal decomposition in the magnetite-hercynite system by susceptibility measurements and transmission electron microscopy // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. pp. 1278–1283.
7. Guo S., Zhang G., Wang J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism // Journal of Colloid and Interface Science. 2014. Vol. 433, pp. 1–8.
8. Li L.L., Chu Y., Liu Y., Dong L.H., Template-free synthesis and photocatalytic properties of novel Fe₂O₃ hollow spheres // Physical Chemistry C. 2007 Vol. 111. pp. 2123–2127.
9. Papynov E.K., Mayorov V.Yu., Palamarchuk M.S., Bratskaya S.Yu., Avramenko V.A., Sol-gel synthesis of porous inorganic materials using «core-shell» latex particles as templates // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2013. Vol. 68. pp. 374–386.
10. Pratt A. Environmental Applications of Magnetic Nanoparticles // Frontiers of Nanoscience. 2014. Vol. 6, pp. 259–307.

Рецензенты:

Медков М.А., д.х.н., зав. лабораторией переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН, г. Владивосток;
Гордиенко П.С., д.т.н., зав. лабораторией защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН, г. Владивосток.
Работа поступила в редакцию 17.10.2014.