

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05:546.02

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ФЕРРИТА КОБАЛЬТА, ВЕРМИКУЛИТА И РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

© 2020 г. Н. П. Шапкин<sup>а, \*</sup>, А. Е. Панасенко<sup>б</sup>, И. Г. Хальченко<sup>а</sup>, В. С. Печников<sup>а</sup>,  
В. Ю. Майоров<sup>б</sup>, Н. В. Маслова<sup>а</sup>, В. И. Разов<sup>а</sup>, Е. К. Папынов<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690091 Россия

<sup>б</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: npshapkin@gmail.com

Поступила в редакцию 27.04.2020 г.

После доработки 06.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Применение магнитных сорбентов перспективно в технологическом плане, так как позволяет удалять их после очистки стоков с помощью магнита. Золь-гель методом получены новые недорогие композитные сорбенты на основе феррита кобальта, вермикулита и щелочного гидролизата рисовой шелухи. В щелочной раствор гидролизата рисовой шелухи вводили суспензию наночастиц  $\text{Co}[\text{Fe}_2\text{O}_4]$  и нейтрализовали суспензией вермикулита в 12%-ной соляной кислоте. Полученные магнитные сорбенты исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК-, позитронной аннигиляционной спектроскопии. Физико-химические характеристики определяли по низкотемпературной адсорбции азота и в растворе при адсорбции красителя (метиленового голубого). Морфология композитов исследована с помощью растровой электронной микроскопии. Элементный анализ образцов и поверхности проводили с использованием энергодисперсионного флуоресцентного анализа. Исследовано магнитное насыщение, коэрцитивная сила образцов сорбентов в поле 2500 мТл. Частицы сорбента легко отделялись от раствора с помощью магнита. Сорбенты показали высокую адсорбционную способность красителя (метиленового голубого). Показано влияние природы феррилсиликоната натрия в виде темплата на магнитные свойства композитов.

*Ключевые слова:* магнитные сорбенты, силикатное покрытие, магнитное насыщение

DOI: 10.31857/S0044457X20100189

ВВЕДЕНИЕ

Получение эффективных сорбентов по отношению к загрязнителям различной природы (красители, тяжелые металлы, радионуклиды и др.) является весьма актуальной задачей. Сорбенты, обладающие магнитными свойствами, позволяют облегчить их отделение после адсорбции от элюата [1]. В работах [2, 3] рассмотрены методы получения и применение этих сорбентов для очистки биосферы. При этом, как правило, они используются в виде суспензии или гранул, что технологически выгодно и удобно для очистки водных объектов или поверхности суши. Для получения магнитных сорбентов используются наноразмерные ферриты металлов, которые обладают химической и термической устойчивостью и значительно отличаются от объемных магнитных материалов [4]. В работах [5–8] была использована кобальтовая шпинель, обладающая специфическим свойством – высокочастотной релаксацией суперпарамагнетик/ферромагнетик. Это свойство зависит от размера и состава частиц

[8]. Существует много методов получения частиц шпинели, таких как соосаждение, золь-гель, гидротермальный метод [9–11]. Для получения феррита кобальта использовали различные сурфактанты [11], олеиновую кислоту [12, 13], лимонную кислоту [14], полиакрилат [15], ацетилацетонаты металлов с лауриновой кислотой [16], олеиновой кислотой [17] и комплексы без сурфактанта [18].

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что природа различных сурфактантов оказывает незначительное влияние на размер частиц. В работах уделялось внимание агрегативной устойчивости частиц к температуре [18] и было показано, что при повышении температуры размер частиц возрастает. Известно [1, 17], что для получения магнитных композитных сорбентов используется оболочка для магнитного ядра из диоксида кремния на поверхности частиц шпинели, так она нетоксична, устойчива, обладает химической инертностью, т.е. является идеальным материалом для модифицирования поверхности частиц. При этом она обладает высокой сорбционной емкостью по метиленовому голубому.

В работе [1] магнитный сорбент был получен при гидролизе тетраэтоксисилана в присутствии феррита кобальта, в качестве темплата использовали додецилфенилсульфонат натрия. Образование оболочки из  $\text{SiO}_2$  оказывает стабилизирующее действие на агрегатную устойчивость частиц феррита кобальта. Феррит кобальта в этом случае получали при соосаждении нитратов металлов в присутствии  $\text{NaOH}$  [11].

Авторы [19, 20] использовали в качестве нового темплата коммерческую силоксан-акриловую эмульсию. Полученные сорбенты, где в качестве магнитной частицы использовали наночастицы магнетита и восстановленного железа, обладали высоким магнитным насыщением (133 эме/г) и низкой коэрцитивной силой (75 Э), величина которой свидетельствует о незначительном взаимодействии частиц за счет значительного экранирования оболочкой  $\text{SiO}_2$  поверхности ядра частиц. Сорбенты имели удельную поверхность  $47.3 \text{ м}^2/\text{г}$  и были достаточно эффективны в процессах сорбции урана(VI). Данный синтетический подход был также адаптирован исследователями для получения магнитных сорбентов на основе оксидов кобальта и их восстановленных форм, обладающих магнитным насыщением в пределах 142–250 эме/г при коэрцитивной силе не более 150 Э [21].

Магнитный сорбент, описанный в работе [17], также был получен гидролизом тетраэтоксисилана. Однако, в отличие от сорбента, полученного в работе [1], ядро-шпинель получали из стехиометрической смеси ацетилацетонатов железа(III) и кобальта(II) в среде гексадекандиола, олеиновой кислоты, олеинамина и бензилового эфира.

В то же время получение магнитных сорбентов с использованием недорогих возобновляемых материалов, таких как природные алюмосиликаты [22, 23] и продукты переработки рисовой шелухи [24], является актуальной задачей. Ранее были получены эффективные сорбенты на основе вермикулита и гидролизата рисовой шелухи [25].

Цель настоящей работы – синтез и исследование магнитных, а также сорбционных свойств композитов, полученных нейтрализацией суспензии феррита кобальта в щелочном гидролизате рисовой шелухи раствором суспензии вермикулита в 12%-ной соляной кислоте. В одном из синтезов в качестве темплата использовали фенилсиликонат натрия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все коммерческие реактивы марки “х.ч.” были приобретены в ООО АО “Реахим” (Россия). Для создания оболочки из оксида кремния был использован вермикулит Ковдорского месторождения состава  $(\text{MgFe}_{0.8})\text{Ca}_{0.9}\text{Al}_{0.4}\text{Si}_3\text{O}_{11.7} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Синтез шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  проводили из 0.4 М (25 мл) раствора гексааквахлорида железа и 0.2 М раствора (25 мл) гексааквахлорида кобальта. Растворы сливали при перемешивании, добавляли 0.1 н раствор  $\text{NaOH}$  до pH 12. Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч, осадок отделяли центрифугированием, промывали деионизированной водой, ацетоном, сушили на воздухе при  $60^\circ\text{C}$ . По данным энергодисперсионного флуоресцентного анализа, динамическое соотношение  $\text{Co} : \text{Fe}$  составляет 1 : 1.9.

Полифенилсилоксан  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_n$  получали по методу [26] гидролизом фенилтрихлорсилана в смеси эфира и воды. Найдено: 21.2% кремния, 56.3% углерода; рассчитано: 21.7% кремния, 55.8% углерода.

**Синтез композита 1.** К 100 мл щелочного гидролизата рисовой шелухи, содержащего 9.5 г  $\text{SiO}_2$  и 20 г  $\text{NaOH}$ , приливали 400 мл суспензии 50 г вермикулита в 12%-ной соляной кислоте до нейтральной реакции. Выпавший темно-серый гель отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до исчезновения ионов хлора, сушили на воздухе и прокаливали при температуре до  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ .

**Синтез композита 2.** К 100 мл раствора щелочного гидролизата рисовой шелухи, содержащей 20 г  $\text{NaOH}$  и 9.5 г  $\text{SiO}_2$ , приливали 100 мл водной суспензии, содержащей 5 г  $\text{Co}[\text{Fe}_2\text{O}_4]$ , при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию нейтрализовали (pH 7–8) суспензией вермикулита в 12%-ной соляной кислоте (400 мл). Выделяли образовавшийся гель, высушивали, отмывали от  $\text{NaCl}$  и прокаливали при температуре до  $600^\circ\text{C}$ .

**Синтез композита 3.** К 50 мл раствора щелочного гидролизата рисовой шелухи, содержащей 10 г  $\text{NaOH}$  и 4.7 г  $\text{SiO}_2$ , приливали 100 мл водной суспензии, содержащей 5 г  $\text{Co}[\text{Fe}_2\text{O}_4]$ , при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию нейтрализовали (pH 7–7.5) суспензией вермикулита в 12%-ной соляной кислоте (200 мл). Выделяли образовавшийся гель, высушивали, отмывали от  $\text{NaCl}$  и прокаливали при температуре до  $600^\circ\text{C}$ .

**Синтез композита 4.** К раствору смеси 1.28 г (0.005 моль)  $\text{Co}(\text{acac})_2$  и 3.53 г (0.01 моль)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  в 30 мл толуола добавляли 1 г полифенилсилоксанолита  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}\text{Na})_n$  в 20 мл спирта. Раствор нагревали и приливали 100 мл раствора щелочного гидролизата рисовой шелухи при интенсивном перемешивании. Полученную эмульсию нейтрализовали (pH 7–8) суспензией вермикулита в 12%-ной соляной кислоте (400 мл). Выпавший серо-коричневый гель высушивали, отмывали от  $\text{NaCl}$  и прокаливали при температуре до  $600^\circ\text{C}$ .

Анализ поверхности образцов методом физической адсорбции азота осуществляли на анали-

**Таблица 1.** Данные позитронной аннигиляционной спектроскопии

№ композиата	$N_{ps}$	$N_{e^+}$	$R_{ps}$	$R_{e^+}$ л	$V_{ps}$	$V_{e^+}$	$V_{ps}$	$V_{e^+}$
	$\times 10^{20} \text{ l/cm}^3$		$\text{Å}$		отн. ед.		отн. ед.	
<b>1</b>	5.97	53.36	5.76	4.35	0.206	0.794	0.477	1.840
<b>2</b>	6.30	58.02	6.12	4.37	0.770	0.230	4.336	1.300
<b>3</b>	1.064	2.48	4.96	4.36	0.387	0.612	5.430	8.580
<b>4</b>	7.65	94.68	6.22	4.35	0.810	0.190	5.240	1.236

Примечание.  $N_{ps}$  – число аннигиляций позитрония Ps в  $1 \text{ cm}^3$ ;  $N_{e^+}$  – число аннигиляций позитрона  $e^+$  в  $1 \text{ cm}^3$ ;  $R_{ps}$  – радиус “ловушки” позитрония;  $R_{e^+}$  – радиус “ловушки” позитрона;  $V_{ps}$  – относительный объем, в котором происходит аннигиляция позитрония;  $V_{e^+}$  – относительный объем, в котором происходит аннигиляция позитрона;  $V_{ps}$ , отн. ед. – объем аннигиляции позитрония в  $1 \text{ cm}^3$ ;  $V_{e^+}$ , отн. ед. – объем аннигиляции позитрона в  $1 \text{ cm}^3$ .

заторе ASAP 2020 MP Micrometric GmbH (США). Размер пор и их объем определяли с помощью ртутного поромера Autopore4 Micrometrics (США). Адсорбцию красителя метиленового голубого исследовали при  $25^\circ\text{C}$  из водного 0.01%-ного раствора красителя с определением оптической плотности на спектрофотометре Unico-120 (США) до и после адсорбции. Инфракрасные спектры записывали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum-1000 (США) в таблетках KBr. Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия),  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны  $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$ , диапазон углов съемки  $10^\circ$ – $80^\circ$ , шаг сканирования  $0.02^\circ$ , скорость регистрации спектров  $5 \text{ град/мин}$ . Микроструктуру поверхности композитов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss Ultra 55 (Германия) с катодом на полевой эмиссии (ускоряющее напряжение  $1$ – $5 \text{ кВ}$ , ток пучка  $I \approx 100 \text{ pA}$ ) и энергодисперсионным анализатором поверхности Bruker (Германия).

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) давно применяется при исследовании конденсированного состояния вещества [27, 28]. Измерения времен жизни и интенсивности аннигиляций позитронов проводили на спектрометре быстро-быстрых задержанных совпадений при помощи сцинтилляционных пластических детекторов размером  $\text{Ø } 25 \times 15 \text{ мм}$  и ФЭУ 87 на базе анализатора Nokia-LP-4840 (Япония). Временное разрешение спектрометра  $2\tau_0$  составляет  $270 \text{ пс}$  для источника  $^{60}\text{Co}$  при 30%-ной ширине энергетического “окна”. Для измерения времен жизни позитронов в исследуемых объектах использовали циклотронный источник  $^{44}\text{Tl}$  с активностью  $10$ – $15 \text{ мкКю}$ . Обработку временных спектров проводили с помощью программы PALEIT. Экспериментальные данные позитронной аннигиляционной спектроскопии приведены в табл. 1. Для нахождения концентрации дефектов и связанного с ними свободного объема  $V_f$  применяли формулу:

$$V_f(e^+, ps) = \frac{V_{(e^+, ps)} R_{(e^+, ps)}^2}{3D}, \quad (1)$$

где  $R_{ps}$  – радиус “ловушки” позитрония,  $R_{e^+}$  – радиус “ловушки” позитрона,  $V_{ps}$  – объем аннигиляции позитрония,  $V_{e^+}$  – объем аннигиляции позитрона,  $D$  – скорость диффузии.

Данные, рассчитанные по формуле (1), приведены в табл. 1. Таким образом, используя вышеприведенную формулу, можно рассчитать долю объема образцов, приходящуюся на свободный объем. Удельный свободный объем  $V_{уд}$  находили по формуле:

$$V_{уд}, \text{ Å}^3 = \frac{V_{ps} \times 10^{24}}{(V_{ps} + V_{e^+})N_{ps}}, \quad (2)$$

где  $V_{ps}$  – объем аннигиляции позитрония,  $V_{e^+}$  – объем аннигиляции позитрона,  $N_{ps}$  – число аннигиляций позитрония.

Магнитные исследования проводили на лабораторном вибромагнитометре VSM, входящем в станцию по измерению физических свойств вещества (PPMS) фирмы Quantum Design (США), а также на LakeShore 7401 VSM (США). Краткое описание прибора: укрепленный на кварцевом держателе образец совершает гармонические колебания с частотой  $32 \text{ Гц}$  относительно двух измерительных катушек, включенных встречно последовательно, что позволяет удвоить полезный сигнал и компенсировать сигнал помехи. Образец колеблется в кварцевой печи, позволяющей проводить измерения магнитного момента при любой температуре образца от комнатной до  $900^\circ\text{C}$ . Печь помещена в водяную рубашку охлаждения, на которой размещены измерительные катушки. Все эти детали находятся внутри намагничивающего соленоида. Сигнал измерительных катушек усиливается широкополосным каскадом усиления и двумя каскадами на частотах  $31$  и  $34 \text{ Гц}$ . Это обеспечивает независимость коэффициента

**Таблица 2.** Элементный анализ композитов 1–4, %

№ композита	C	Si	Fe	Co	Mg	Al	Si/Fe
1	2.4	52.5	5.4	–	12.8	13.6	19.5
2	1.5	51.9	11.2	2.9	10.2	12.0	9.2
3	2.1	29.6	17.1	6.7	24.1	12.9	3.6
4	0.8	38.0	8.7	2.7	23.8	13.3	8.7

**Таблица 3.** Элементный анализ поверхности композитов 1–4, %

№ композита	C	Si	Fe	Co	Al	Mg	Si/Fe	Fe/Co
1	4.06	32.0	7.5	–	5.5	8.6	8.5	–
2	22.1	10.8	5.8	1.8	3.8	6.7	3.7	3.4
3	21.0	10.1	10.2	4.9	3.4	7.4	2.0	2.2
4	4.5	19.7	4.7	1.9	5.2	10.8	8.3	2.6

усиления от небольших изменений рабочей частоты 32 Гц. Усиленный сигнал выпрямляется и подается на самописец. Цена деления самописца по магнитному моменту  $5.98 \times 10^{-10}$  Ам<sup>2</sup>. Намагничивающий соленоид снабжен регулируемыми источниками постоянных и переменных токов для получения магнитных полей до 2500 мТл. Перед измерением магнитных характеристик образцы взвешивали с точностью до десятых миллиграмма для подсчета числа атомов железа и магнитного момента, приходящегося на один атом железа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все композиты были получены нейтрализацией щелочного гидролизата рисовой шелухи суспензией вермикулита в 12%-ной соляной кислоте. По методике [25], в качестве темплата для композитов 2, 3 использовали готовую суспензию шпинели в соотношении к оксиду кремния 1 : 1 и 1 : 2. Полученные композиты прогревали при 200°C и прокаливали при температуре 600°C. Данные элементного анализа для исходных композитов 1–4 приведены в табл. 2.

Синтез композитов 2 и 3 отличается соотношением Si/Fe – частиц шпинели и кремния в смеси гидролизата рисовой шелухи и суспензии вермикулита. Данные табл. 2 показывают, что в конечных продуктах это соотношение несколько нарушается. Соотношение Si/Fe для композита 2 к Si/Fe для композита 3 равно  $9.2/3.6 = 2.55$ .

При проведении растровой электронной микроскопии одновременно выполняли количественный анализ поверхности с помощью энергодисперсионного анализа (табл. 3).

Сравнивая содержание элементов в композитах 2–4 (табл. 2) с данными элементного анализа поверхности этих образцов (табл. 3), можно обратить внимание на то, что во всех случаях значительно увеличивается количество углерода на поверхности и уменьшается содержание остальных элементов, при этом соотношение последних меняется незначительно. Можно сделать вывод, что большая часть железа и кобальта находится внутри частиц, а атомы кремния находятся на поверхности, так как в шелухе риса они связаны с углеродом через кислород (Si–O–C).

Данные ИК-спектроскопии композитов 1, 3, 4 приведены на рис. 1. Наблюдаются полосы поглощения при 470–400 и 600–500 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям Fe–O и Co–O соответственно в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении [29]. Полосы поглощения в области 1100–900 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям связи Si–O–Si. В том случае, когда соотношение Si/Fe < 6, область 1100–900 см<sup>-1</sup> становится размытой, что свидетельствует о наличии большого числа фрагментов Si–O–M [30]. Присутствие этих полос подтверждает образование пространственной сетки SiO<sub>2</sub>. Слабые пики в области 3600–3200 см<sup>-1</sup> отвечают наличию связи Si–OH или адсорбированной воды [31]. На рис. 2 представлены данные РФА композитов 1–4.

Композит 1, полученный нейтрализацией щелочного гидролизата рисовой шелухи суспензией вермикулита в 12%-ной HCl, после прокаливания имеет несколько фаз: основная фаза – силикат иллит, минорные фазы – парагонит и шабазит. При получении композита 2 шпинель на дифрактограмме не наблюдается (рис. 2, кривая б). В том случае, когда соотношение Si/Fe = 3.6, т.е. увеличивается содержание шпинели, на дифрактограмме отчетливо наблюдаются отражения, отвечающие кобальтовой шпинели при 43°, 47.5° (рис. 2, кривая в). Для композита 4 отражения, отвечающие шпинели, не наблюдаются, композит состоит из силиката – флогопита. Однако, согласно данным анализа, в образце присутствуют и железо, и кобальт (табл. 2). По-видимому, в этих условиях образование шпинели протекает с получением аморфной фазы.

Исследовали адсорбционные свойства композитов 1–4 при адсорбции жидкого азота и метилового голубого, а также из данных ПАС рассчитали объемы “ловушек” позитрона ( $V_{e^+}$ ) и позитрония ( $V_{ps}$ ).

При переходе от исходного композита 1 к композиту 2 резко падают удельная поверхность и удельный объем (табл. 4), причем увеличение содержания шпинели в образце 3 приводит к уменьшению величины удельной поверхности в 6.5 раз, а внутреннего объема в 2 раза. Получение компо-

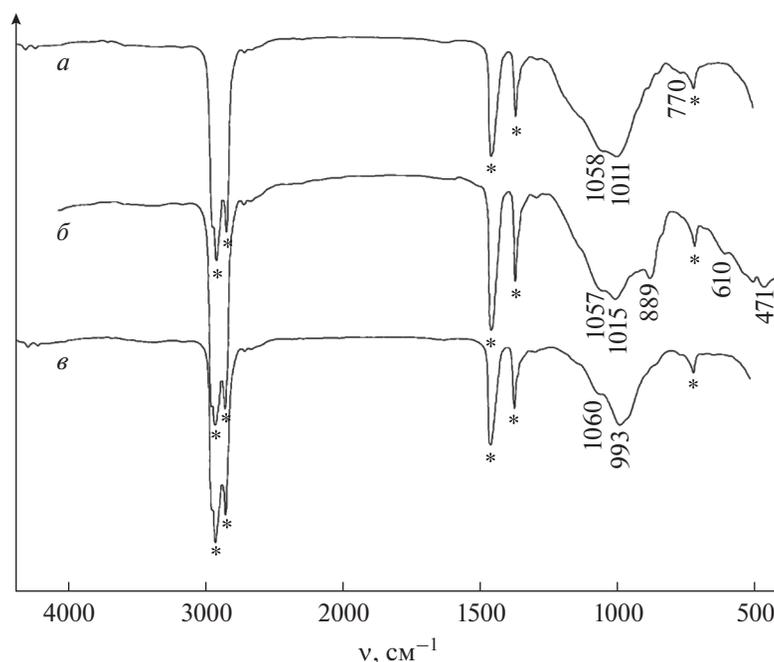


Рис. 1. ИК-спектры композитов: 1 (а), 2 (б), 3 (в); звездочкой отмечены области поглощения связей вазелина.

зита 4 с использованием фенилсиликоната снижает удельную площадь поверхности композита 4 (табл. 4) в 16.7 раз, а внутренний объем в 4.2 раза по сравнению с композитом 1, при этом размер пор меняется незначительно. Максимальная сорбция метиленового голубого при концентрации раствора 500 мг/л последовательно снижается при уменьшении удельной поверхности и внутреннего объема (табл. 4, рис. 3).

Сравнение композитов 2 и 4 позволяет сделать вывод, что при близком значении отношения Si/Fe сорбционные характеристики зависят в большей степени от структуры композитов (рис. 2), которая получается при использовании темплата (фенилсилоксана) при образовании шпинели для композита 4. В этом случае полимерная природа

темплата оказывает влияние на структуру поверхности (рис. 2, кривая з).

На рис. 4 представлены данные растровой электронной микроскопии композитов 2 и 3.

Поверхность композита 1, которая образовалась при нейтрализации щелочного гидролизата рисовой шелухи суспензией вермикулита в 12%-ной HCl, представляет собой плоскости крупных кристаллов вермикулита, покрытые конгломератами оксидов кремния и металлов со средним размером от 100 до 800 нм. Кристалличность поверхностных конгломератов значительно снижена по сравнению с исходным вермикулитом [28], что также подтверждается данными РФА (рис. 2, кривая а). Таким образом, произошла частичная эксфолиация вермикулита. Морфология поверх-

Таблица 4. Физико-химические характеристики композитов 1–4

№ композита	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{уд}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}$ , нм	$V_{ps}$ , Å <sup>3</sup>	$V_{e^+}$ , Å <sup>3</sup>	$a_{max}$ , мг/г по метиленовому голубому	Si/Fe на поверхности
1	162.0	0.34	7–8	345.0	148.8	215.0	19.5
2	82.1	0.32	8–10	1222.0	39.6	155.0	9.2
3	25.0	0.17	6–8	3637.2	2467.7	120.5	3.6
4	9.7	0.08	6–8	1058.8	20.1	105.8	8.7

Примечание.  $S_{уд}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;  $V_{уд}$  – удельный объем пор, см<sup>3</sup>/г;  $d_{пор}$  – диаметр пор, нм;  $V_{ps}$  – объем “ловушки” позитрония, Å<sup>3</sup>;  $V_{e^+}$  – объем ловушки позитрона, Å<sup>3</sup>;  $a_{max}$  – величина максимальной сорбции, мг/г.

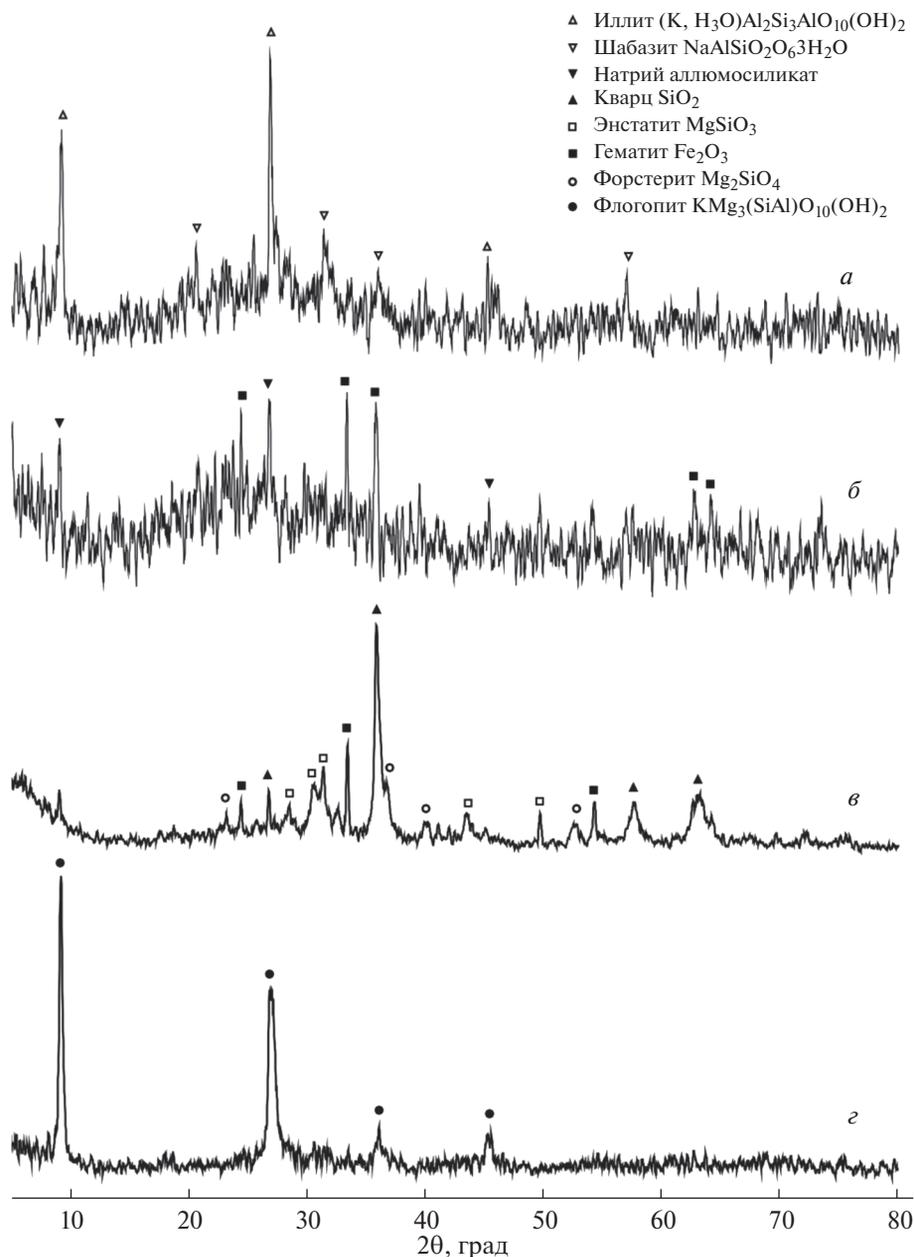


Рис. 2. Дифрактограммы композитов: 1 (а), 2 (б), 3 (в) 4 (г).

ности композита 2 значительно отличается от морфологии исходного композита 1. В этом случае частично сохранилась структура вермикулита (рис. 4а). В структуре поверхности композита 3 (рис. 4б) наблюдаются отдельные кристаллы, покрытые оксидами кремния и оксидами металлов, при этом степень кристалличности снижена (рис. 2, кривая в). Для композита 4 морфология поверхности близка к морфологии поверхности композита 2 и степень кристалличности, по данным РФА, выше (рис. 2, кривая г), чем композита 3 (рис. 2, кривая в). Более высокая степень кри-

сталличности композитов 2 и 4 также подтверждается данными ПАС (табл. 3). Для этих композитов размеры “ловушек” позитрона имеют низкие значения (20–39 Å<sup>3</sup>), что отвечает объему дефектов кристаллических областей, равных 30 Å<sup>3</sup> [32].

Были проведены магнитные исследования композитов 2–4. На рис. 5 представлены кривые намагничивания при комнатной температуре и напряженности магнитного поля 2500 мТл. Исходя из кривых намагничивания были получены величины магнитного насыщения ( $M_s$ ), остаточной

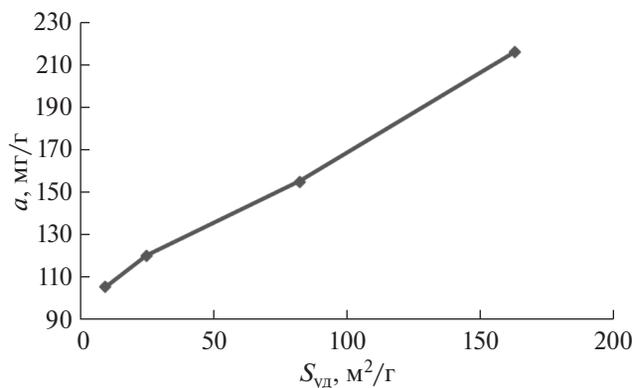


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции метиленового голубого от удельной поверхности композитов 1–4.

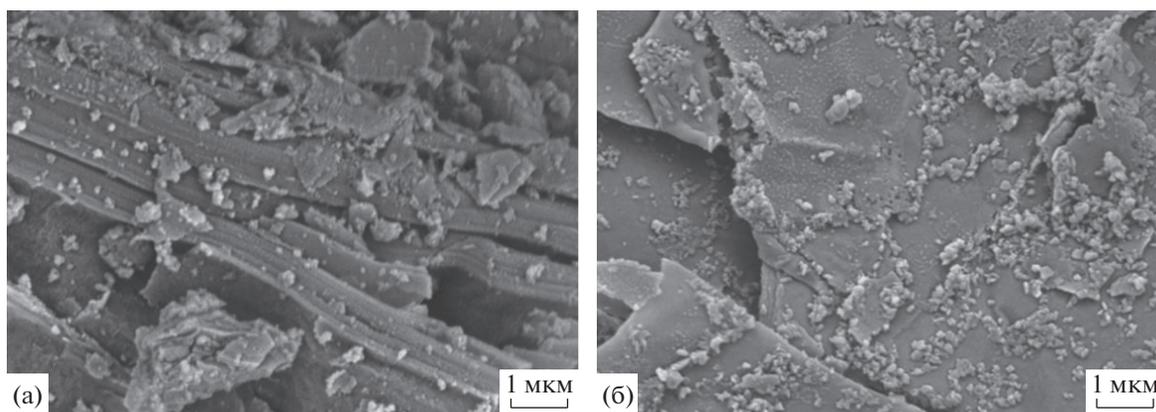


Рис. 4. Данные растровой электронной микроскопии композитов: 2 (а), 3 (б).

намагниченности ( $M_R$ ) и коэрцитивной силы ( $H$ ). Полученные данные приведены в табл. 5.

Наблюдается прямая зависимость величин намагничивания и магнитного насыщения от величины свободного объема областей с разупорядоченной структурой  $V_{ps}$  (рис. 6).

При использовании ацетилацетонатов кобальта и железа(III) (композит 4) величины остаточного намагничивания и магнитного насыщения имеют наименьшие значения. В то же время введение готовой шпинели кобальта увеличивает на порядок эти характеристики (табл. 4, 5), и зависят они от соотношения кремния и железа на поверхности (табл. 3): чем больше на поверхности железа, тем выше величина намагничивания (табл. 3, 5). По данным [33], изменение коэрцитивной силы связано с изменением величины поверхностной анизотропии, изменяющейся в зависимости от степени взаимодействия частиц, которая, в свою очередь, зависит от размера частиц. В работе [17] наибольшее значение коэрцитивной силы найдено для образца, имеющего наибольший размер частицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием вермикулита, рисовой шелухи и феррита кобальта получены магнитные композиты, являющиеся сорбентами. Сравнение данных элементного анализа в общей массе композитов и на их поверхности позволяет сделать вывод, что поверхность большей части частиц шпинели имеет силикатное покрытие. Согласно данным электронной микроскопии, при образовании композита происходит покрытие пластинчатых кристаллов вермикулита наночастицами кобальтовой шпинели в оболочке оксида кремния из рисовой шелухи. Поэтому для композитов, полученных на основе вермикулита и рисовой шелухи, в меньшей степени играет роль размер частиц, а в большей степени — величина удельной поверхности и внутренний объем, найденные по данным позитронной аннигиляционной спектроскопии. Необходимо отметить, что наблюдается обратная зависимость между коэрцитивной силой и объемом неупорядоченной области ( $V_{ps}$ ) сорбента. Это свидетельствует о том, что с увеличением объема неупорядоченной области ( $V_{ps}$ ) сорбент является более рыхлым и вза-

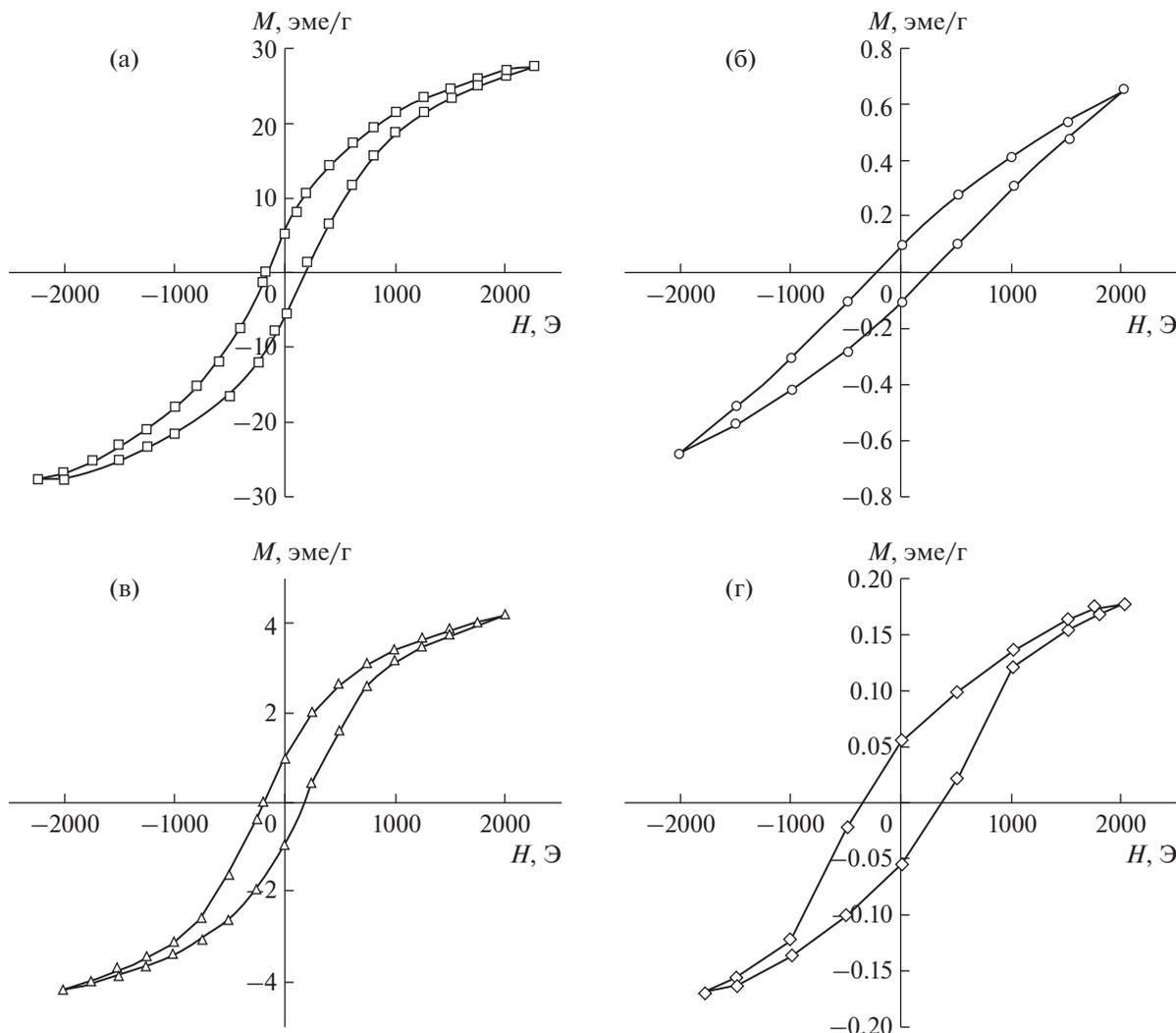


Рис. 5. Кривые намагничивания кобальтовой шпинели (а) и композитов 2 (б), 3 (в), 4 (г).

имодействие магнитных наночастиц ослабевает. Магнитные композиты показали высокую адсорбционную активность по отношению к метиленовому голубому.

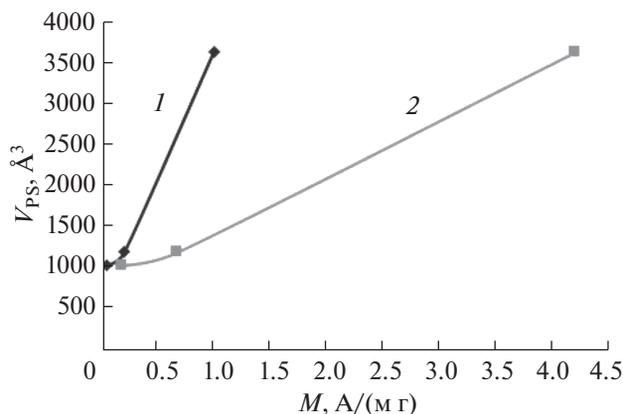
ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

Таблица 5. Магнитные характеристики шпинели и композитов 2–4

Шпинель и № композита	$D$ , нм	$M_S$ , А/(м г)	$M_R$ , А/(м г)	$H$ , Э	$V_{ps}$ , Å <sup>3</sup>	$V_{e^+}$ , Å <sup>3</sup>
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32.0	38.0	5.0	180.0	345.0	148.8
2	111.0	0.67	0.2	250.0	1222.0	39.6
3	467.0	4.20	1.0	160.0	3647.2	2467.7
4	312.5	0.18	0.05	310.0	1058.8	20.1

Примечание.  $D$  – диаметр частиц, нм;  $M_S$  – магнитное насыщение (общее), А/(м г);  $M_R$  – остаточная намагниченность, А/(м г);  $H$  – коэрцитивная сила, Э;  $V_{ps}$  – объем ловушки позитрония, Å<sup>3</sup>;  $V_{e^+}$  – объем ловушки позитрона, Å<sup>3</sup>.



**Рис. 6.** Зависимость величин магнитного насыщения  $M_R$  (1) и намагничивания  $M_S$  (2) от величины свободного объема областей с разупорядоченной структурой  $V_{ps}$  для композитов 4, 2 и 3.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li Z., Wang J., Li M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S003602361712.056>
- Agafonova A.V., Grishina E.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1641. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130023>
- Kropacheva T.N., Antonova A.S., Kornev V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 2. P. 150. <https://doi.org/10.1134/S0036023617020103>
- Nappini S., Magnano E., Bondino F. et al. // J. Phys. Chem. 2015. № 19. P. 25529. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04910>
- Salunkhe A.B., Khot V.M., Thorat N.D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 264. P. 598. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.073>
- Liu F., Laurent S., Fattahi H. et al. // Nanomedicine. 2011. V. 6. № 3. P. 519. <https://doi.org/10.2217/nnm.11.16>
- Fu Y., Chen H., Sun X., Wang X. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 111. P. 280. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.009>
- Song Q., Zhang Z.J. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 6164. <https://doi.org/10.1021/ja049931r>
- Kang J., Lee H., Kim Y.N. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. № 1. P. 376. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-376>
- Pedra P.P., Filho J.L., Silva P., Lima R.J.S. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. № 5. P. 4943. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12098>
- Wu W., He Q., Jiang C. // Nanoscale Res. Lett. 2008. № 3. P. 397. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
- Mumtaz A., Maaz K., Janjua B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 313. № 2. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.01.007>
- Maaz K., Mumtaz A., Hasanain S.K., Ceylan A. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 308. № 2. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>
- Dunn T.H., Jacobo S.E., Bercoff P.G. // J. Alloys Compd. 2016. № 8. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.223>
- Swatsitang E., Phokha S., Hunpratub S. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 664. P. 792. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.230>
- Song N., Gu Sh., Wu Q. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 451. P. 793. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.12.019>
- Daboin V., Briceño S., Suarez J., Gonzalez G. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 451. P. 502. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.043>
- El-Okr M.M., Salem M.A., Salim M.S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. № 7. P. 920. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.069>
- Papynov E.K., Portnyagin A.S., Cherednichenko A.I. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 468. № 1. P. 67. <https://doi.org/10.1134/S001250161605002X>
- Papynov E.K., Tkachenko I.A., Maiorov V.Yu. et al. // Radiochem. 2019. V. 61. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S1066362219010053>
- Papynov E.K., Drankov A.N., Tkachenko I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 820. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060157>
- Shapkin N.P., Khalchenko I.G., Shkuratov A.L. // Water Pract. Technol. 2017. V. 12. № 1. P. 117. <https://doi.org/10.2166/wpt.2017.013>
- Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Khal'chenko I.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1209. <https://doi.org/10.1134/S0036023617090121>

24. *Panasenko A.E., Gerasimenko A.V., Sloboduk A.B. et al.* // *Silicon*. 2019. V. 11. № 2. P. 1099.  
<https://doi.org/10.1007/s12633-018-9898-9>
25. *Шапкин Н.П., Леонтьев Л.Б., Панасенко А.Е. и др.* Пат. РФ № 2612294 // Бюл. изобр. 2017. №7.
26. *Prado L.A.S., Radovanovic F., Pastore H.O. et al.* // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 1580.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000501\)38:9<1580::AID-POLA22>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000501)38:9<1580::AID-POLA22>3.0.CO;2-7)
27. *Brandt N.B.* // *Appl. Phys.* 1977. V. 5. P. 1.
28. *Шапкин Н.П., Майоров В.Ю., Леонтьев Л.Б. и др.* // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 6. С. 798.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X14060155>
29. *Briceno S., Bramer-Escamilla W., Silva P. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. P. 2926.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.04.051>
30. *Беляченко А.Н., Завин Б.Г., Шубика Е.С. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 9. P. 1912.
31. *Cannas C., Musinu A., Ardu A. et al.* // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. № 11. P. 3353.  
<https://doi.org/10.1021/cm903837g>
32. *Онищук В.А., Пудов В.С., Шантарович В.П., Ясуна Л.Д.* // *Высокомогл. соединения.* 1982. Т. 24. № 12. С. 2579.
33. *Dimitrov D.A., Wysin G.M.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 3077.