

УДК 533.9:537.52(575.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И НЕОДИМА

Мамбетжанова Н.Н., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А.

*Кыргызский национальный университет имени Жусупа Баласагына, Бишкек,
e-mail: nurila.chem@mail.ru, anar_z@mail.ru*

Рассмотрена возможность использования гуминовых кислот в качестве полимерной матрицы – стабилизатора наночастиц. В работе гуминовые кислоты, выделенные в результате щелочной экстракции из бурого угля месторождения Кызыл-Кия, были в дальнейшем использованы в качестве стабилизирующей полимерной матрицы в реакциях *in situ* – синтеза для получения гуминовых композитов, содержащих наночастицы гидроксидов железа и неодима. В результате применения гуминовых кислот в качестве полимерной стабилизирующей матрицы были получены гуминовые наноматериалы, характеризующиеся полифункциональным составом, макромолекулярной природой и широким спектром физических и химических свойств за счет введения наночастиц в структуру полимерной матрицы. Так, была рассмотрена возможность варьирования условий синтеза для исследования воздействия последних на свойства полученных гуминовых композитов, содержащих наночастицы гидроксида железа и неодима, в частности рассматривалось влияние температуры, среды, продолжительности процесса на скорость образования, размер наночастиц в структуре композитов. Идентификация полученных образцов нанокompозитов была проведена с использованием методов ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии. Полученные данные по магнитным свойствам гуминовых композитов позволили заключить, что они являются ферритмагнетиками с сильно выраженными магнитными свойствами, что обуславливает их возможное применение в технике магнитной сепарации.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, наночастицы магнетита, наночастицы редкоземельных элементов, наночастицы гидроксида неодима, нанокompозиты, полимерные наносорбенты

STUDY OF PROPERTIES OF HUMIN COMPOSITES CONTAINING NANOPARTICLES OF IRON HYDROXIDES AND NEODYM

Mambetzhanova N.N., Kerimbaeva A.D., Zaripova A.A.

Kyrgyz National University J. Balasagyn, Bishkek, e-mail: anar_z@mail.ru, nurila.chem@mail.ru

The possibility of using humic acids as a polymer matrix – a stabiliser of nanoparticles is considered. In the work, the humic acids isolated by alkaline extraction from brown coal of the Kyzyl-Kia deposit were further used as a stabilizing polymer matrix *in situ* synthesis and aging reactions to obtain humic composites containing iron hydroxide and neodymium nanoparticles. As a result of the use of humic acids as a polymer stabilizing matrix, humic nanomaterials characterized by polyfunctional composition, macromolecular nature and a wide range of physical and chemical properties were obtained by introducing nanoparticles into the structure of the polymer matrix. Thus, the possibility of varying the synthesis conditions to study the effect of the latter on the properties of the obtained humic composites containing iron hydroxide nanoparticles and neodymium was considered, in particular the effect of temperature, medium, duration of the process on the formation rate, size of the nanoparticles in the structure of the composites was considered. The identification of the obtained nanocomposite samples was carried out using infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Messbauer spectroscopy. Obtained data on magnetic properties of humic composites made it possible to conclude that they are ferrimagnets with strongly expressed magnetic properties, which causes their possible application in magnetic separation technique.

Keywords: humic acids, magnetite nanoparticles, rare earth nanoparticles, neodymium hydroxide nanoparticles, nanocomposites, polymeric nanosorbents

Известно, что нанодисперсные системы, включающие в себя оксиды и гидроксиды металлов, стабилизированных различными полимерными матрицами, расширяют спектр новых перспективных функциональных материалов, в частности селективных сорбентов, магнито- и светочувствительных покрытий, композитов широкого спектра действия [1–3]. Следует отметить, что новые материалы, полученные в результате процесса стабилизации наночастиц и внедрения последних в структуру полимерной матрицы, характеризуются качественным расширением физико-химических свойств последних [4–6].

В этой связи особую актуальность приобретает вопрос поиска полимерных ста-

билизаторов наночастиц, так как при их синтезе большое затруднение вызывает вопрос стабилизации наночастиц, увеличение поверхностной энергии которых приводит к их быстрой агрегации, что в свою очередь может сопровождаться неравномерным распределением последних в структуре полимерного носителя [7–10].

Использование гуминовых кислот в качестве полимерного стабилизатора наночастиц представляется весьма актуальным, так как макромолекулярная природа и полифункциональный характер данного носителя, а также варьирование условий *in situ* – синтеза позволяет получать материалы, характеризующиеся хорошими се-

лективными, сорбционными, магнитными свойствами [11–13].

Цель исследования: получение гуминовых композитов, содержащих наночастицы гидроксида железа и неодима, с последующим изучением структурных и магнитных свойств последних.

Материалы и методы исследования

В работе, при варьировании условий *in situ* – синтеза, были рассмотрены способы получения наночастиц гидроксида железа и неодима, с введением в реакционную систему гуминовых кислот в качестве стабилизирующей матрицы. Последние были выделены в результате щелочной экстракции из бурого угля месторождения Кызыл-Кия (рН 8,5, зольность – 10,5%).

Синтез кристаллогидрата $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: к смеси из 20 мл воды и 12 мл HCl (плотность 1,19 г/мл) в фарфоровой ступке постепенно добавляли 7,5 г железных опилок, при этом наблюдали интенсивное выделение водорода. После охлаждения раствор фильтровали и выпаривали, затем фильтрат охлаждали, отделяли полученные голубые кристаллы и сушили при 60 °С.

Синтез, в результате которого образуются фазо-чистые частицы α – FeOOH , может быть проведен с использованием двух методов: а) к 35 мл 25% раствора NH_4OH , при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки, медленно добавляли 6,25 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, температура реакции 50 °С, продолжительность процесса 40–50 мин; б) к 30 мл 0,1N раствора NaOH , при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки, медленно добавляли 4,75 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученную смесь нагревали до 60 °С и выдерживали в течение 1 ч.

Синтез $\text{Nd}(\text{OH})_3$ включал в себя две стадии: на первой стадии смесь, состоящая из 10 мл дистиллированной воды, 10 мл метанола, 5 мл неполярного растворителя (гептана) перемешивалась в течение 35 мин при 60–65 °С. Затем при постоянном перемешивании к данной смеси добавляли 5,75 г $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и выдерживали при данной температуре в течение 2 ч. На второй стадии к раствору, приготовленному по первой стадии, медленно приливали

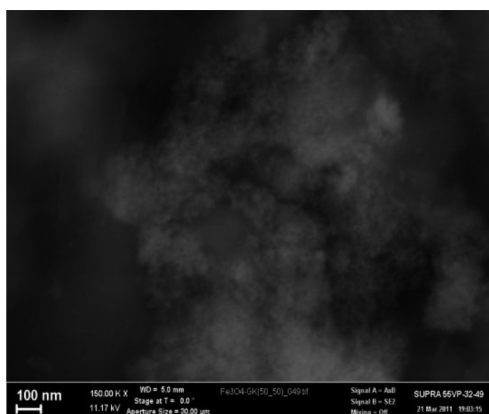
15 мл 0,1 N раствора NaOH , после чего продолжая помешивать, смесь выдерживали в течение еще 1 ч.

Для синтеза гуминовых композитов был использован метод совместной модификации *in situ*, который позволил провести ряд экспериментов с вариацией состава по частицам гидроксидов железа, неодима и гуминовых кислот. В результате подбора количественного соотношения гидроксида железа и неодима, природы осадителя ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NaOH}$), изменения температуры (40–60 °С) и продолжительности процесса, а также варьирования времени и скорости введения гуминовых кислот в реакционную смесь были получены серии образцов гуминовых композитов.

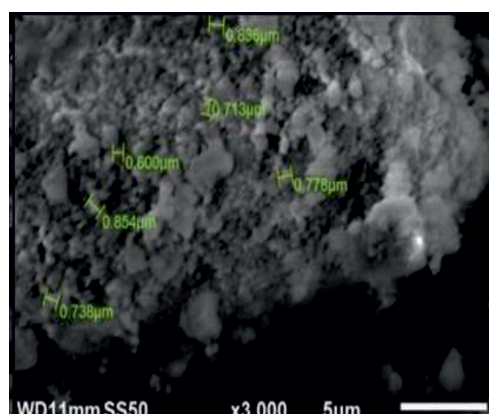
Идентификация полученных материалов была проведена с использованием сканирующей и туннельной микроскопии, электронной дифракции, мессбауэровской и ИК-спектроскопии.

Результаты исследования и их обсуждение

Гуминовые композиты, в результате проведения серии синтезов с использованием *in situ* метода были выделены в виде аморфно-кристаллического порошка темно-коричневого цвета. Анализ микрофотографий образцов композитов, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии, показал, что полученный продукт, в зависимости от условий синтеза, включает в себя крупные, неправильной формы частицы, размер которых варьируются в широких пределах от 20 до 150 нм (рис. 1). В результате полученный гуминовый композит с учетом его полимерной природы можно рассматривать как объемный макромолекулярный ассоциат «дендрито-подобной» структуры, характеризующийся появлением новых активных центров, за счет взаимодействия наночастиц гидроксидов железа и неодима с функциональными группами гуминовых кислот.



а)

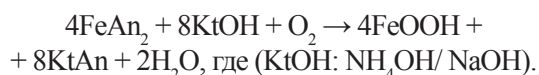


б)

Рис. 1. СЭМ-микрофотографии аморфно-кристаллических гуминовых композитов, содержащих наночастицы: а) гидроксида железа; б) гидроксидов железа и неодима

Окисление соединений Fe (II) протекает в гомогенных условиях при $pH < 1$. Следует отметить, что повышение $pH > 2$ сопровождается появлением в системе осадков продуктов гидролиза Fe (III) и система становится гетерогенной. Состав, образующихся соединений Fe (III) зависит не только от pH , но и от таких параметров, как природа исходной соли железа (II), концентрация окисляемой фазы, соотношения OH^-/Fe^{2+} , скорость окисления, температура.

В работе было выявлено, что проведение синтеза в слабощелочной среде, при использовании раствора NH_4OH , сопровождалось образованием смешанных по природе, наночастиц: как α – $FeOOH$, так и Fe_3O_4 . Тогда как использование раствора $NaOH$ для создания сильнощелочной среды позволило проводить синтез, в результате которого были выделены фазово-чистые частицы α – $FeOOH$. В общем виде эту реакцию можно показать следующей схемой:

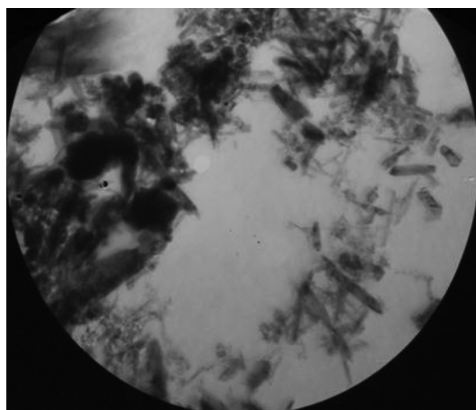


Изучение формы и размеров синтезированных частиц α - $FeOOH$ показало, что в зависимости от условий синтеза (pH раствора, концентрации солей, продолжительности синтеза) они представляют собой собранные в пучки пластины, состоящие из отдельных кристаллитов, величина которых колеблется в широких пределах (рис. 2).

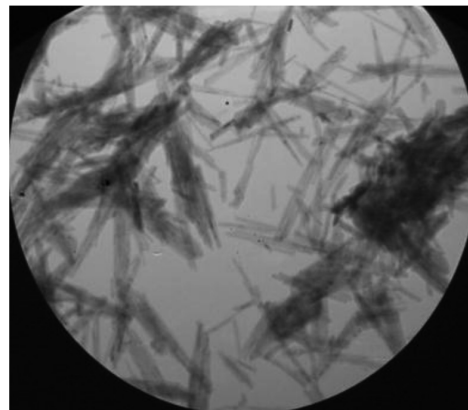
Так как размер и форма образующихся наночастиц определяются условиями *in situ* синтеза, то использование гуминовых кислот в качестве стабилизирующей матрицы позволяет связывать зарождающиеся наночастицы, в результате чего в структуре композита формируются активные центры за счет электростатического взаимодействия ионов железа и неодима с реакционными группами гуминовых кислот. Возможно, сильно развитая поверхность наноразмерных частиц, стабилизированная объемом полимерного носителя, приводит к усилению активности этих центров, что в конечном итоге может выражаться в усилении сорбционных или магнитных свойств композитов.

Анализ ИК-спектров нанокompозитов показал, что они характеризуются постоянным набором полос поглощения, характерных для гуминовых кислот (рис. 3). В частности, наблюдаемая широкая полоса поглощения в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям OH -групп, связанных межмолекулярными водородными связями. Следует отметить, что в этой же области могут обладать заметным поглощением группы NH в различных положениях. Выявлено ослабление полосы колебаний карбонила карбоксильной группы в области при $1640\text{--}1730\text{ см}^{-1}$. Поглощение при $1520\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ является характеристическим для амидных групп и относится к деформационным или смешанным колебаниям OCN и NH . Так, широкая полоса поглощения при $1440\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям $C-H$ в CH_3 - и $=CH_2$ группах. Присутствие гидроксильных (спиртовых) групп в структуре полимерного композита подтверждается поглощением в области $1010\text{--}1030\text{ см}^{-1}$. Поглощения в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям карбоксилатов в комплексах, характеризуют образование координационных узлов с участием наночастиц на поверхности и в объеме композитов.

В частности, наблюдаемая широкая полоса поглощения в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям OH -групп, связанных межмолекулярными водородными связями. Следует отметить, что в этой же области могут обладать заметным поглощением группы NH в различных положениях. Выявлено ослабление полосы колебаний карбонила карбоксильной группы в области при $1640\text{--}1730\text{ см}^{-1}$. Поглощение при $1520\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ является характеристическим для амидных групп и относится к деформационным или смешанным колебаниям OCN и NH . Так, широкая полоса поглощения при $1440\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям $C-H$ в CH_3 - и $=CH_2$ группах. Присутствие гидроксильных (спиртовых) групп в структуре полимерного композита подтверждается поглощением в области $1010\text{--}1030\text{ см}^{-1}$. Поглощения в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям карбоксилатов в комплексах, характеризуют образование координационных узлов с участием наночастиц на поверхности и в объеме композитов.



а)



б)

Рис. 2. Микрофотографии частиц в образцах гидроксидов железа, полученных окислением в разных средах при использовании растворов: а) NH_4OH , б) $NaOH$

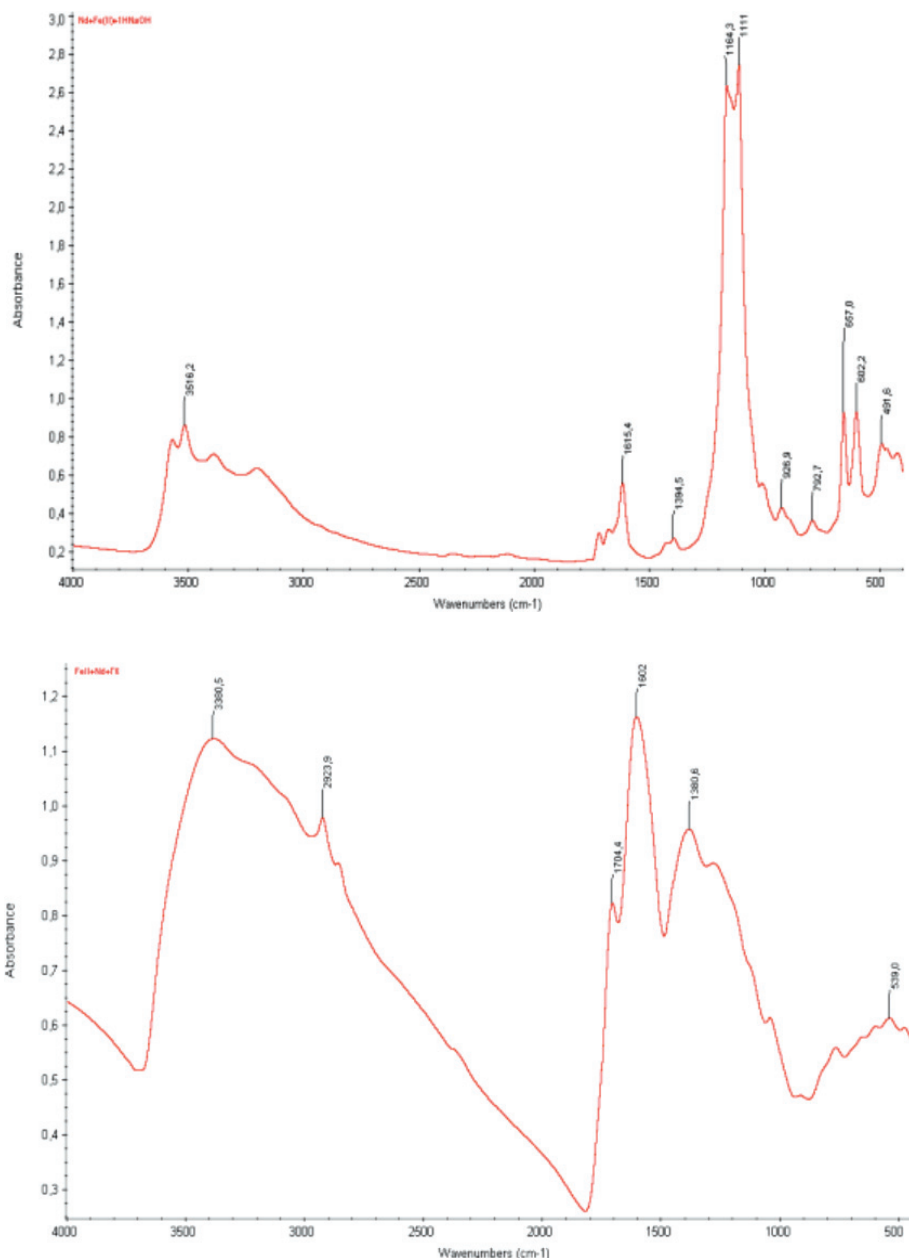


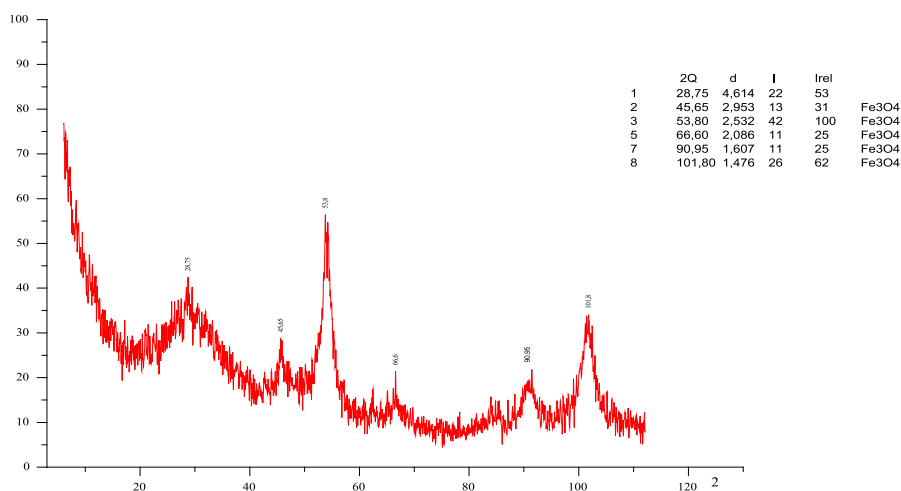
Рис. 3. ИК-спектры гуминовых композитов, содержащих наночастицы гидроксидов железа и неодима

Изучение электронных дифрактограмм гуминовых композитов, полученных при разных условиях синтеза, показало, что при воздействии раствора аммиака на соли железа при температурах 55–60 °С, без введения в реакцию систему солей неодима, приводит к образованию продуктов, основная фаза которых в структуре полимерного носителя представлена магнетитом Fe_3O_4 (рис. 4).

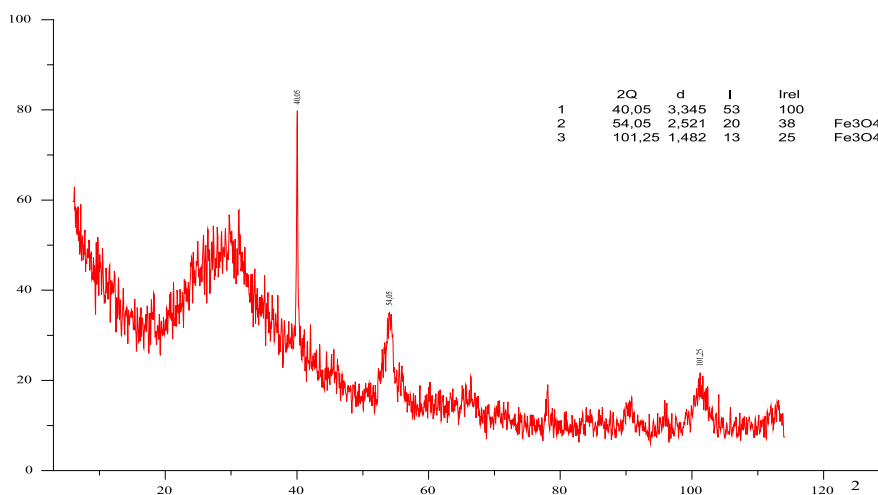
В синтезе наночастиц и гуминовых нанокомпозитов при изменении раствора аммиака на раствор гидроксида натрия при

постоянстве температуры приводит к образованию наночастиц гидроксида железа и неодима в структуре полимерной матрицы (рис. 5).

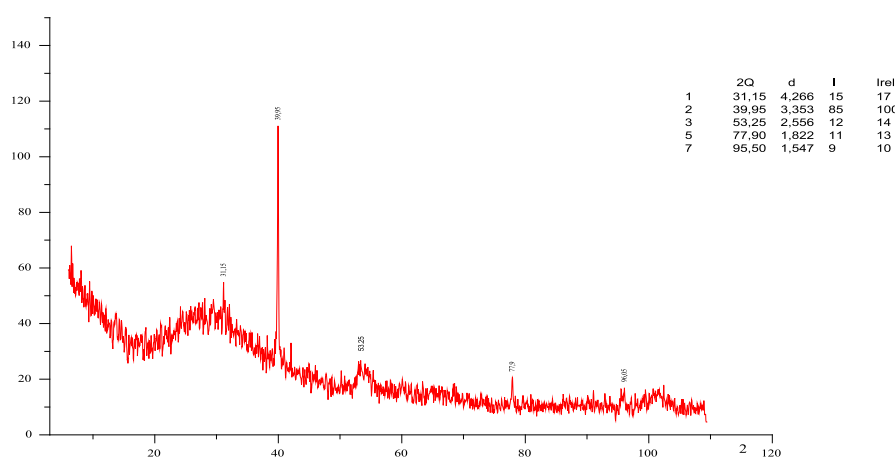
В этой связи выявлено, что фазовый состав, размер и форма образующихся частиц в значительной мере зависят от условий окисления. В частности, варьирование условий синтеза позволяет получать гуминовые композиты, содержащие различный состав образующихся частиц гидроксидов железа и неодима в структуре гуминовых кислот.



a)



б)



в)

Рис. 4. Электронные дифрактограммы наночастиц Fe_3O_4 (а), нанокompозита Fe_3O_4 -ГК, полученного методом химического соосаждения *in situ* (б) и нанокompозита Fe_3O_4 -ГК, полученного механохимическим методом (в)

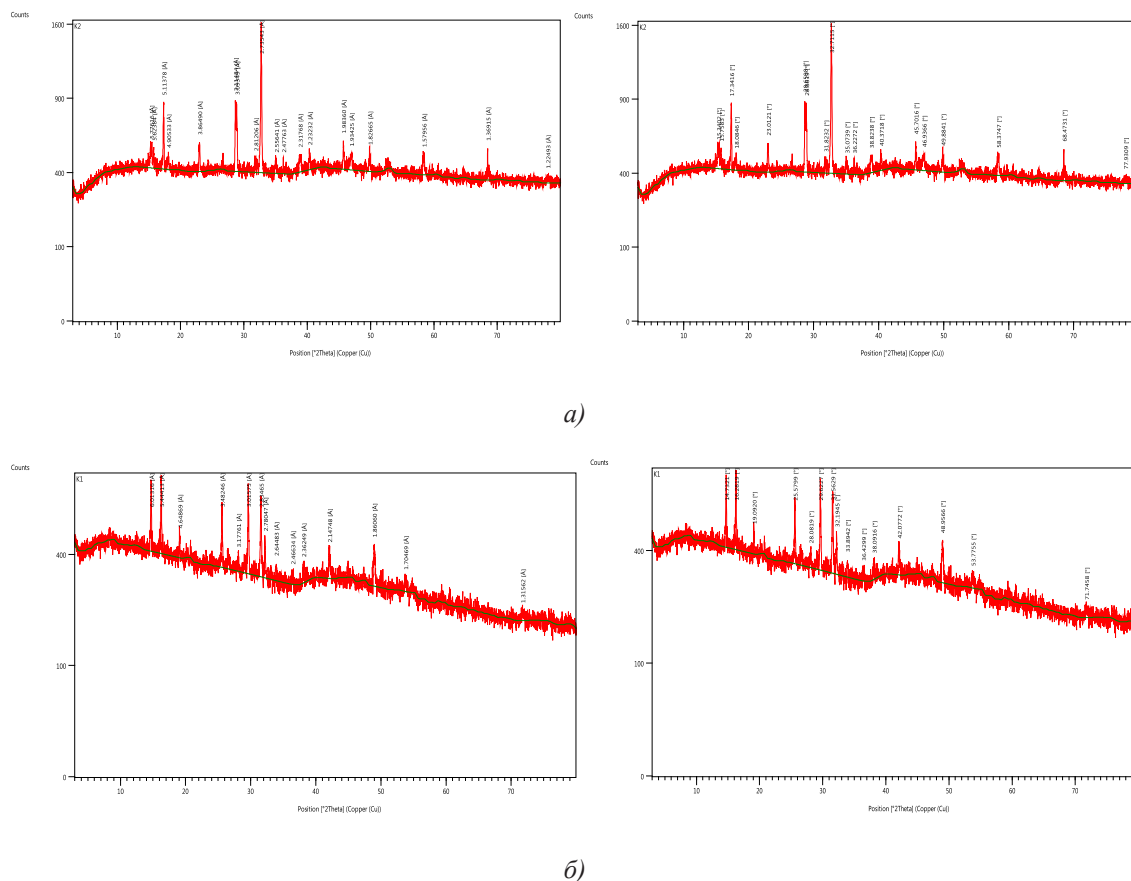


Рис. 5. Рентгенограмма образцов гуминовых композитов, синтезированных при разных условиях синтеза, с учетом межплоскостного расстояния и углового смещения:
а) Fe^{2+}/Fe^{3+} -ГК, б) $Nd+Fe(II)$ -ГК

Известно, что повышение температуры или уменьшение размера наночастиц в структуре нанокompозита характеризуется изменением величины магнитного поля на ядре, приводящее к уширению линий магнитной сверхтонкой структуры в мессбауэровских спектрах. Этот процесс сопровождается смещением линий и появлением немагнитной компоненты в центре спектра.

Анализ мессбауэровских спектров наночастиц, нанокompозита на основе гуминовых кислот показывает, что суперпарамагнетизм исследуемых образцов проявляется в размытии линий сверхтонкой структуры с последующим их уширением и слиянием в центре спектра (рис. 6).

Выявлено, что с увеличением частоты релаксации растет центральная парамагнитная компонента спектра. В результате, вначале возникает подобие широкого квадрупольного спектра, который затем сужается в одну компоненту.

Известно, что для характеристики магнитных свойств материалов, в частности их температурной зависимости намагни-

ченности, рассматриваются следующие виды измерений: а) охлаждение в нулевом магнитном поле – ZFC, когда исследуемый образец охлаждается в отсутствии магнитного поля, после чего через некоторое время включается магнитное поле с одновременным увеличением температуры; б) охлаждение в ненулевом магнитном поле (FC). В этой связи, для оценки нелинейности магнитных свойств наночастиц и нанокompозитов на основе гуминовых кислот, проведен анализ кривых намагниченности при наложении периодического внешнего магнитного поля (рис. 7).

Заключение

В работе, в результате использования гуминовых кислот в качестве полимерной стабилизирующей матрицы, были получены гуминовые композиты, характеризующиеся полифункциональным составом, макромолекулярной природой и широким спектром физических и химических свойств за счет введения наночастиц в структуру полимерной матрицы.

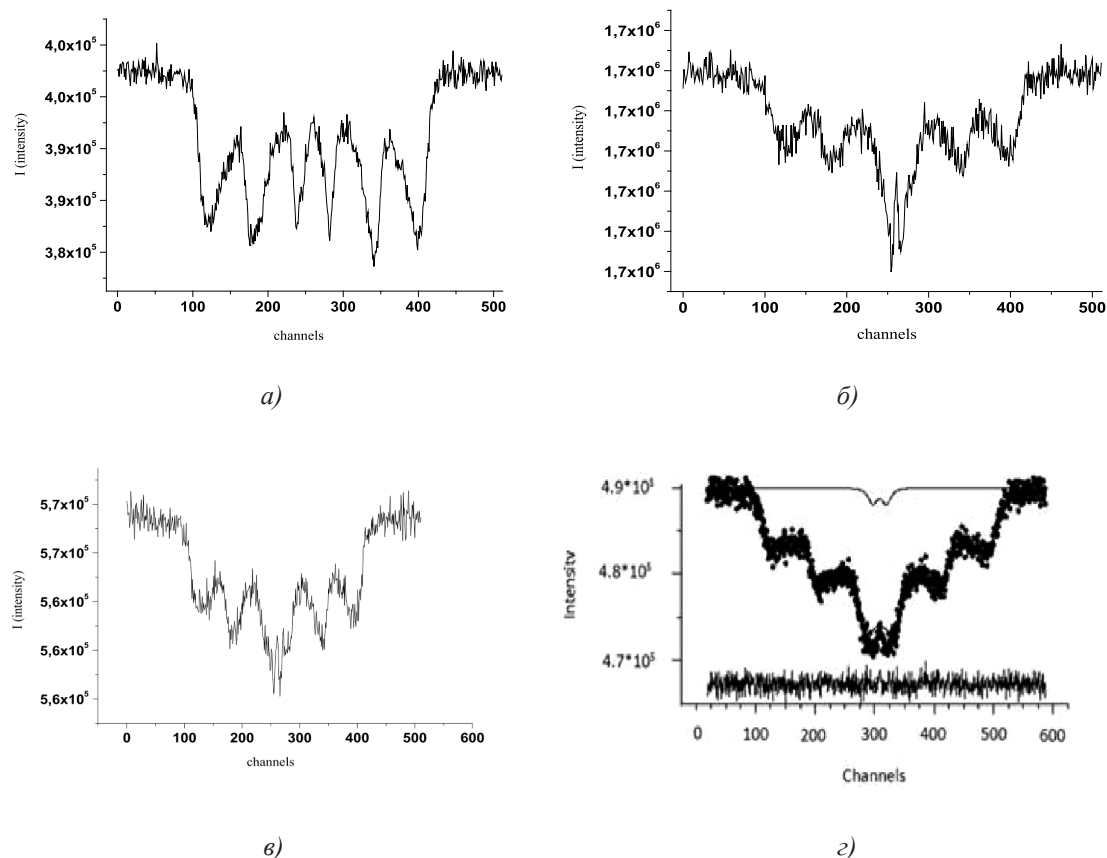


Рис. 6. Мессбауэровские спектры наночастиц Fe_3O_4 (а), гуминового нанокompозита, полученного методом химического соосаждения *in situ* (б), гуминового нанокompозита, полученного механохимическим методом (в) и гибридного гуминового нанокompозита, полученного методом химического соосаждения *in situ* (г)

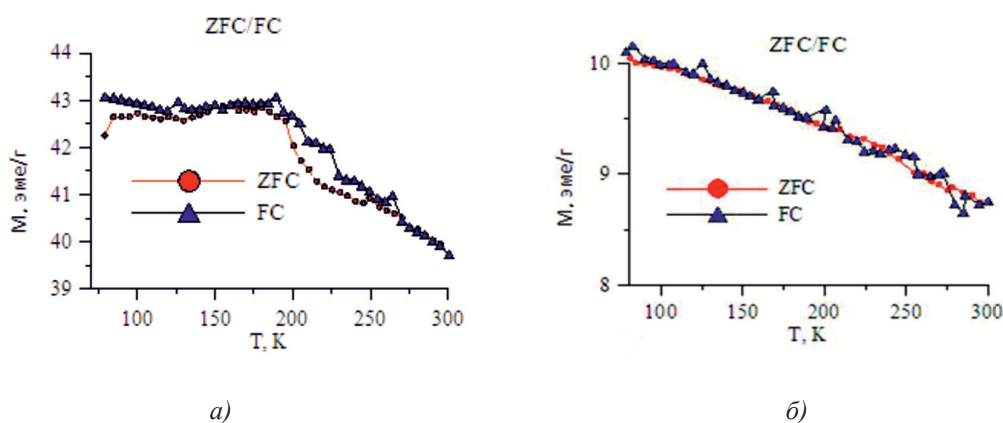


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности магнетита – (а), нанокompозита Fe_3O_4 -ГК – (б) (охлаждение в нулевом магнитном поле (ZFC), охлаждение в ненулевом магнитном поле (FC))

Полученные данные по температурной зависимости намагниченности гуминовых композитов позволили заключить, что они характеризуются выраженными магнитными свойствами, обусловленными возник-

новением объемных, поверхностных сил и крутящихся моментов, которые можно использовать в моделировании и создании управляемых движений для применения их в технике магнитной сепарации.

Список литературы

1. Joseph Govan, Yurii K. Gun'ko. Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts. *Nanomaterial Journal* (April 2014). P. 222–242. DOI: 10.3390/nano4020222.
2. Bashar Issa, Ihab M. Obaidat, Borhan A. Albiss, and Yousef Haik. Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedical Applications. *Int. J. Mol. Sci.* 14 (November 2013). P. 21266–21305. DOI: 10.3390/ijms141121266.
3. Avilov A.S., Gubin S.P., Zaporozhets M.A. Electron crystallography as an informative method for studying the structure of nanoparticles. *Crystallogr. Rep.* 2013. Vol. 58. № 6. P. 788–804. DOI: 10.1134/S1063774513060059.
4. Yang K. et al. FeS nanoplates as a multifunctional nanotheranostic for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy. *Biomaterials.* 2015. Vol. 38. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2014.10.052.
5. Chuev M.A. Macroscopic quantum effects observed in Mössbauer spectra of antiferromagnetic nanoparticles. *Hyperfine Interact.* 2014. Vol. 226. № 1–3. P. 111–122. DOI: 10.1007/s10751-013-0923-5.
6. Chuev M.A. On the thermodynamics of antiferromagnetic nanoparticles by example of Mössbauer spectroscopy. *JETP Lett.* 2012. Vol. 95. № 6. P. 295–301. DOI: 10.1134/S0021364012060033.
7. Shekofteh-Gohari M., Habibi-Yangjeh A. Ternary ZnO/Ag₃VO₄/Fe₃O₄ nanocomposites: Novel magnetically separable photocatalyst for efficiently degradation of dye pollutants under visible-light irradiation. *Solid State Sci.* 48 (2015). P. 177–185.
8. Linh P.H. et al. Magnetic fluid based on Fe₃O₄ nanoparticles: Preparation and hyperthermia application. *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. Vol. 187. № 1. P. 012069. DOI: 10.1088/1742-6596/187/1/012069.
9. Zhang H.W., Liu Y., Sun S.H. Synthesis and assembly of magnetic nanoparticles for information and energy storage applications. *Front. Phys. China.* 2010. Vol. 5. № 4. P. 347–356. DOI: 10.1007/s11467-010-0104-9.
10. Антонов А.Н., Новакова А.А., Гендлер Т.С. Влияние поверхностно-активных веществ на процесс кристаллизации и магнитные свойства наночастиц гетита // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2012. № 2. С. 82–84.
11. Pourmortazavi S.M., Rahimi-Nasrabadi M., Ganjali M.R., Sadeghpour Karimi M., Norouzi P., Faridbod F. Facile and Effective Synthesis of Praseodymium Tungstate Nanoparticles through an Optimized Procedure and Investigation of Photocatalytic Activity, *Open Chem.* 15 (2017) P. 129–138. DOI: 10.1515/chem-2017-0014.
12. Pomogailo A.D., Kydralievа K.A., Zaripova A.A., Muratov V.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I. Magnetoactive humics based nanocomposites. *Macromolecule Symposia.* 2011. Vol. 304. P. 18–23. DOI: 10.1002/masy.201150603.
13. Jorobekova S.J., Zaripova A.A., Kerimbaeva A.D., Mambetjanova N.N. The sorption of set metal ions by magnet-active humic nanocomposites // Наука, техника и образование. 2017. № 4 (34). С. 11–15.