

УДК 547.992.2 /54+547.992 (575.2) (04)

¹Жеримбаева А.Д.,
²Мамбетжанова Н.Н.,
²Зарипова А.А.

**Kerimbayeva A.D.,
Mambetjanova N.N.,
Zaripova A.A.**

¹ *Институт химии и фитотехнологии Национальной академии наук КР
Кыргыз Республикасынын Улуттук Илимдер Академиясынын
Химия жана фитотехнология институту*

² *Кыргызский Национальный университет им. Ж. Баласагына,
Факультет химии и химической технологии
Ж. Баласагын атындагы Кыргыз Улуттук университети,
Химия жана химиялык технология факультети*

¹ *Chemistry and Phytotechnology Institute of National Academy of Science*
² *J. Balasagyn Kyrgyz National University, Chemistry and Chemical Technology Department*

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГУМИНОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ

ГУМИНДИК-КОМПОЗИТТИК СИСТЕМАЛАРДЫН МАГНИТТИК СЫПАТТАРЫ

MAGNETIC CHARACTERISTICS OF HUMIC COMPOSITE SYSTEMS

Аннотация. На основе проведенных экспериментальных исследований и научно-практического обоснования их результатов можно показать, что варьирование условий синтеза (концентрация солей железа и гадолиния, природа осадителя, pH, температура) приводит к образованию смешанных ансамблей - агрегатов, состоящих из частиц оксидов и гидроксидов железа и гадолиния в структуре стабилизатора – гуминовых кислот. Показано, что при использовании метода химического соосаждения (в отличие от метода старения) в узком интервале pH наблюдается формирование ансамбля частиц, состоящих в основном из оксидов железа и гадолиния. Анализ магнитных характеристик синтезированных гуминовых композитных материалов показал, что общее количество спектральных наложений пропорционально количеству рефлексов и характеризуется фактором повторяемости. Это значение фактора для данных образцов гуминовых композитов описывает их минимальное количество, а значит, соответствует кристаллам со средней ячейкой.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, оксиды и гидроксиды железа и неодима, композиты, сорбенты

Аннотация. Жүргүзүлгөн эксперименттик изилдөөлөрдүн жана алардын натыйжаларын илимий-практикалык негизинде синтездин шарттарынын өзгөрүүсүнүн натыйжасында

(темирдин жана гадолинийдин туздарынын концентрациясы, тунгучтун табияты, рН, температура) стабилизатордун структурасында темирдин жана гадолинийдин оксиддеринин жана гидроксиддеринин нанобөлүкчөлөрүнөн турган аралаш ансамбль - агрегаттар пайда болоорун көрсөтүүгө болот. Химиялык чөкмө ыкмасы менен (эскирүү ыкмасынан айырмаланып) кыска рН интервалында негизинен темир жана гадолиний оксиддеринен турган бөлүкчөлөрдүн ансамблинин пайда болушу байкалат. Синтезделген гуминдик композиттик материалдардын магниттик мүнөздөмөлөрүн талдоо спектрдик катмарлардын жалпы саны рефлекстердин санына пропорционалдуу экендигин жана кайталануу фактору менен мүнөздөлөрүн көрсөттү. Гуминдик композит үлгүлөрүнүн маалыматтары үчүн бул фактордун мааниси алардын минималдуу санын сүрөттөйт, демек, орточо клетка менен кристаллдарга туура келет.

Негизги сөздөр: гумин кислоталары, темирдин жана неодимдин оксиддери жана гидроксиддери, композиттер, сорбенттер

Abstract. Based on the experimental studies, carried out in this work, and the scientific and practical justification of their results, it can be shown that varying of the synthesis conditions (such as concentration of iron and gadolinium salts, the nature of the precipitant, pH, temperature) results in the formation of mixed ensembles - aggregates consisting of nanoparticles of iron and gadolinium oxides and hydroxides in the structure stabilizer – humic acids. It has been shown that when using the chemical coprecipitation method (as opposed to the aging method) in a narrow pH range, the formation of an ensemble of particles consisting mainly of iron and gadolinium oxides is observed. Analysis of the magnetic characteristics of the synthesized humic composite materials showed that the total number of spectral overlaps is proportional to the number of reflections and is characterized by a repeatability factor. This factor value for these samples of humic composites describes their minimum amount, and therefore corresponds to crystals with an average cell.

Key words: humic acids, oxides and hydroxides of iron and neodymium, composites, sorbents.

В настоящее время направление по получению новых функциональных материалов – катализаторов, сорбентов, покрытий и композитов – содержащих нанодисперсные системы на основе оксидов и гидроксидов металлов, является достаточно актуальным и перспективным [1 - 3]. Это обусловлено рядом причин: выявлено, что качественные изменения в механических, физико-химических и химических свойствах последних зависят в первую очередь от способа модификации, условий синтеза, а также размеров образующихся частиц [4, 5].

Большое внимание при этом уделяется подбору методов синтеза, так как процессы агрегации в ходе синтеза мешают получению систем с равномерной плотностью по всему объему композитов, обладающих высокой однородностью. Необходимым условием является поиск полимерного носителя – стабилизатора частиц для получения полимерных композитов [6].

В этой связи является интересным использование гуминовых кислот (ГК) как полимерного стабилизатора частиц. ГК характеризуются своей макромолекулярной природой и полифункциональностью, что позволяет применять данный полимер в качестве стабилизатора частиц [7, 8].

Целью работы является синтез гуминовых композитных материалов, содержащих частицы оксидов и гидроксидов железа и гадолиния, изучение влияния условий получения на распределение частиц по размерам и магнитных свойств последних.

Объекты и методы исследования

Для настоящего исследования были выбраны образцы гуминовых композитов, полученных на основе гуминовых материалов, содержащих наночастицы магнетита. Гуминовые материалы предварительно были выделены с использова-

нием щелочной экстракции из проб окисленного бурого угля месторождения Кызыл-Кия. Ранее в работах представлена физико-химическая характеристика и молекулярно-массовое распределение последних [9, 10].

Для получения гуминовых композитов были использованы методы химического соосаждения (*in situ*, *ex situ*), а также метод «старения» осадка с модификацией по стабилизатору.

Изучение характеристик полученных гуминовых композитных материалов провели с использованием методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и электронной дифракции.

Для получения микрофотографий образцов на просвет использовали туннельный электронный микроскоп (ТЭМ) Hitachi H-7000. Электронная дифракция образцов проводилась на приборе, снабженном W-катодом с ускоряющим потенциалом 100 кВ. Микроструктура данных материалов рассматривалась с использованием сканирующего микроскопа Hitachi 3500, а наноструктура – посредством электронного микроскопа высокого разрешения JEM 3010.

Результаты и обсуждение

В работе выявлено, что на размер и форму образующихся частиц большое влияние оказывают условия процесса окисления, что в конечном результате приводит к получению частиц, характеризующихся

разным фазовым составом, размером и формой.

Так, варьированием условий синтеза (концентрации солей железа и гадолиния, изменение природы аниона, температуры и pH), были получены образцы гуминовых композитов, которые содержали в своем составе частицы оксидов и гидроксидов железа и гадолиния: $\text{FeO}/\text{Gd}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{FeOOH}/\text{Gd}_2\text{O}_3$, а также их полимерные композитные системы на основе гуминовых кислот.

Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии показал существенные изменения размеров синтезированных частиц (табл. 1.). Учитывая метод и условия получения частиц, можно отметить и изменения в кристаллической структуре частиц для разных оксидных и гидроксидных форм металлов (железа и гадолиния).

Дисперсная структура зольей наночастиц FeOOH , Fe^3O_4 , FeO и Gd^{2+}O_3 была рассмотрена с использованием лазерного излучения и магнитного поля, которая показана на рисунках 1 - 2.

Сопоставительный анализ полученных модальных значений гидродинамических диаметров наночастиц, соотнесенных к общему объему частиц, показывает уменьшение в серии последовательных измерений: для измерений 1, 2 и 3 – соответственно 32, 7 нм, 28,2 нм и 18,4 нм.

Таблица 1. - Данные просвечивающей электронной микроскопии для синтезированных частиц гидроксидов железа, оксидов железа и гадолиния

№	Распределение частиц по размерам
1	частицы игольчатой формы 20-120 нм (α - FeOOH)
2	частицы игольчатой формы 10 - 150 нм (γ – FeOOH)
3	частицы игольчатой формы 70-100 нм (α - FeOOH/ Gd_2O_3)
4	кубические кристаллы, 40 - 80 нм (Fe_3O_4 / Gd_2O_3)
5	кубические кристаллы, 45-70 нм (Fe_3O_4 , FeO/ Gd_2O_3)

Исследование магнитных параметров продуктов синтеза (in situ и ex situ) показало,

что данные образцы характеризуются частичным смещением магнитных параметров (таблица 2., рис. 3.).

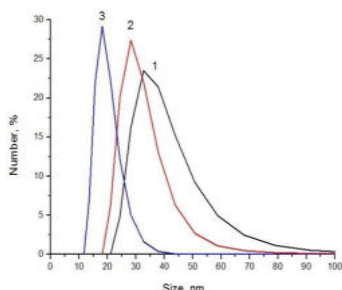


Рис.1. – Кривые зависимости природы коллоидных растворов от дисперсной структуры: наночастицы Fe_3O_4 (1), FeO/Gd_2O_3 (2 и 3 – номер распределения в последовательной серии измерений)

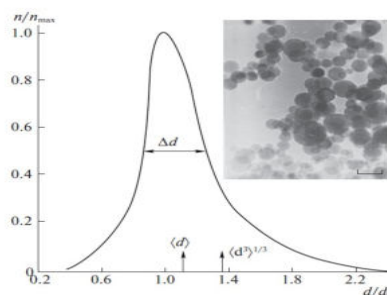


Рис.2. - Кривая распределения частиц оксида гадолиния, полученных при химическом соосаждении

Выявлено, что температура Кюри для синтезированных частиц достигает незначительных величин. Это изменение,

возможно, обусловлено тем, что в результате синтеза происходит образование смешанных по металлам частиц, что и

Таблица 2. – Параметры магнитных смещений синтезированных частиц оксида железа и гадолиния, стабилизированных гуминовыми кислотами

x	T_C , К	M_s , эме/Г	$N = M_s / \mu_{Fe\ 304}$
0.1	730	27.3	7.257×10^{20}
0.15	865	25.9	6.724×10^{20}

показывает смещение температур. Свой вклад в большей степени вносит железо, так как для гадолиния эти значения температур достаточны велики. Поэтому при введении оксида гадолиния за счёт варьирования времени и pH реакционной системы, приводящем к последующему увеличению его концентрации в структуре синтезированных частиц, наблюдается уменьшение удельной намагниченности образцов, а также незначительное уменьшение температуры Кюри (рис. 4 - 5).

Известно, что агрегация, состоящая из ансамблей частиц, чаще всего описывается

общим магнитным моментом, который представляет собой суммарное воздействие однодоменных малых наночастиц. Поэтому были получены и рассмотрены кривые намагничивания, характеризующиеся суперпарамагнитным характером, в которых малые однодоменные частицы ($R < 15$ нм) формируют магнитный момент ансамбля частиц (рис.6.).

Выявлено, что в результате внедрения частиц оксида гадолиния наблюдается изменение магнитных свойств композитных систем, а именно уменьшение полного магнитного момента агрегата-ансамбля.

Такое изменение магнитных свойств объясняется прежде всего большим различием в радиусах ионов Fe^{3+} и Gd^{3+} .

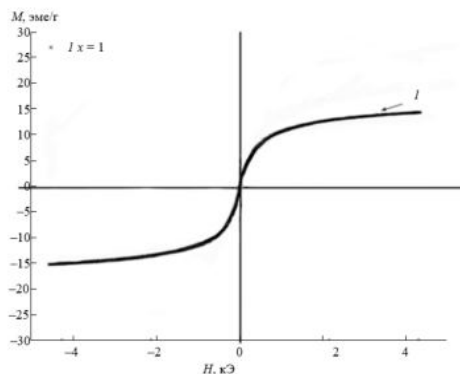


Рис. 4. - Кривые намагничивания гуминовых композитов, содержащих наночастицы оксидов железа

появление критического напряжения в структуре образующихся частиц наблюдается в больших агрегатах. Это подтверждается изучением магнитных свойств синтезированных композитов на основе гуминовых кислот методом Мессбауэровской спектроскопии (рис. 6 - 7).

Согласно теоретическим основам метода Мессбауэровской спектроскопии, взаимодействие атомного ядра с магнитным полем можно описать как результат магнитного сверхтонкого взаимодействия, создаваемого электронами в свободных атомах, молекулах или твердых телах. Чаще всего эта величина описывает

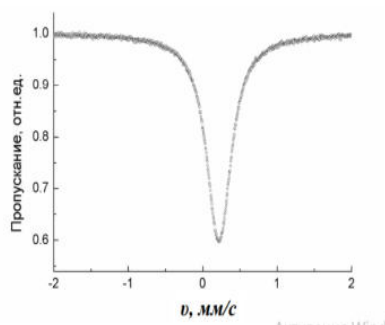


Рис. 6. - Мессбауэровский спектр композита, содержащего наночастицы оксида железа, в геометрии «на плоскости»

Более того, получение оксида гадолиния в системе с оксидом железа происходит именно в малых наночастицах, так как

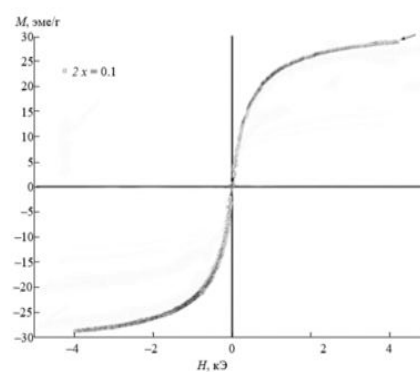


Рис. 5. - Кривые намагничивания гуминовых композитов, содержащих наночастицы оксидов гадолиния

силу магнитного поля-сверхтонкое магнитное поле ($H_{ст}$) и зависит от особенностей электронной структуры исследуемого образца. Поэтому общее влияние магнитного поля описывается изменением магнитного взаимодействия, что приводит к вырождению по магнитному квантовому числу и характеризуется расщеплением ядерного состояния на $(2I + 1)$ эквидистантных уровнях. Данный эффект (Зеемановское расщепление) предполагает описание процесса расщепления в результате полного снятия вырождения по спину под действием магнитного поля, в частности ядерного или электронного.

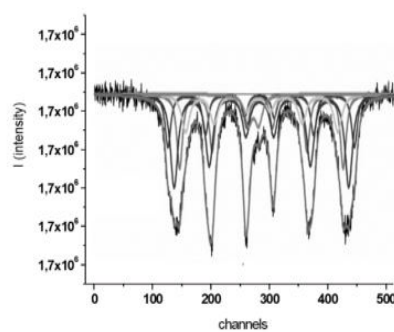


Рис. 7. - Мессбауэровские спектры композитов, содержащих частицы оксида железа и гадолиния

На основе проведенных экспериментальных исследований и научно-практического обоснования их результатов можно показать, что варьирование условий синтеза (рН, температура, концентрация солей железа и гадолиния) приводит к образованию смешанных ансамблей - агрегатов, состоящих из наночастиц оксидов и гидроксидов железа и гадолиния в структуре гуминового стабилизатора. Показано, что при использовании метода химического соосаждения (в отличие от метода старения) в узком интервале рН наблюдается формирование ансамбля частиц, состоящих в основном из оксидов

железа и гадолиния. Выявлено, что различие радиусов ионов Fe^{3+} и Gd^{3+} в ходе замещения, вероятно, вызывает критическое напряжение в структуре, что выражается изменением магнитных моментов получаемых композитов. Анализ магнитных характеристик синтезированных гуминовых композитов показал, что общее количество спектральных наложений пропорционально количеству рефлексов и характеризуется фактором повторяемости. Это значение фактора для данных образцов гуминовых композитов описывает их минимальное количество, а значит, соответствует кристаллам со средней ячейкой.

Литература

1. *D. Kong u L. D. Wilson*, «Structural Study of Cellulose-Iron Oxide Composite Materials», *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2018, 6, 65-77.
2. *A. Akbarzadeh, M. Samiei, u S. Davaran*, «Magnetic nanoparticles : preparation , physical properties , and applications in biomedicine», *Nanoscale Research Letters* 2012, 7, 134-144.
3. *Z. Liu*, «Effects of major parameters of nanoparticles on their physical and chemical properties and recent application of nanodrug delivery system in targeted chemotherapy», *International Journal of Nanomedicine* 2017,12 8483–8493.
4. *E. M. Hotze, T. Phenrat, u G. V. Lowry*, «Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment», *J. Environ. Qual.*, 2010, 39/6, 1909–1924.
5. *Л.С. Бондаренко, П.В. Учанов, Н.Г. Чистякова, В.А. Терехова, К.А. Кыдралиева*. Влияние гуминовых кислот на модификацию биоактивности магнитных наночастиц. *Токсикологический вестник*. 2020; 1, 54-60.
6. *H. Wang, A. S. Adeleye, Y. Huang, F. Li, u A. A. Keller*, «Heteroaggregation of nanoparticles with biocolloids and geocolloids», *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, 226, 24–36.
7. *N. P. F. Goncalves*. «Humic acid coated magnetic particles as highly efficient heterogeneous photo-Fenton materials for wastewater treatments», *Chem. Eng. J.*, 2019, 390, 105-115
8. *J. Vaskov, M. Stup, M. Vidov, D. Zatko, u L. Vasko*, «Therapeutic Efficiency of Humic Acids in Intoxications», 2023, *Life*, 13, 11–23
9. *Мамбетжанова Н.Н., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А.* «Получение полимерных композитных премиксов на основе продуктов комплексной переработки природных материалов», / Сборник материалы международной научно-практической конференции «Биологизация землепользования: почва, технологии, продукция» // МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 2023, 143-149
10. *Мамбетжанова Н.Н., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А.* «Исследование свойств гуминовых композитов, содержащих наночастицы гидроксидов железа и неодима» *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, Москва, 2019, 207-215