

**СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА**
Гумин кислотасынын курамында темир жана кобальт оксиддердин нанобөлүкчөлөрү
бар болгон нанокөмпозиттердин синтези
**Synthesis of nanocomposites on the base of humic acids containing nanoparticles of iron and
cobalt oxides**

Аннотация: настоящее исследование посвящено получению нанокөмпозитов на основе гуминовых кислот, содержащих наночастицы оксидов железа и кобальта. Был проведен ряд экспериментов по получению нанокөмпозитов при разной температуре и влиянии природы щелочи на свойства получаемых нанокөмпозитов.

Аннотация: гумин кислотасынын курамында темир жана кобальт оксиддердин нанобөлүкчөлөрү бар болгон нанокөмпозиттердин синтездик жолун аныктадык. Эксперимент боюнча синтездик температурасын жана негиздин жаратылышын өзгөртүп, пайда болгон нанокөмпозиттердин касиеттерин изилдедик.

Annotation: the present study focuses on obtaining nanocomposites on the basis of humic acids containing nanoparticles of oxides of iron and cobalt. This was accomplished through a series of experiments for obtaining nanocomposites at different temperatures and the effect of nature of alkali on the properties of the resulting nanocomposites.

Негизгисөздөр: гумин кислоталар; магнит активдүү нанокөмпозиттер; магнетиттин нанобөлүкчөлөрү; гибридик нанокөмпозиттер

Ключевые слова: гуминовые кислоты; магнитоактивные нанокөмпозиты; наночастицы магнетита; гибридные нанокөмпозиты

Keywords: humic acids; magnet-active nanocomposites; nanoparticles of magnetite; hybrid nanocomposites.

Известно, что одним из перспективных методов получения наночастиц и их полимерных композитов является термическое превращение металломономеров, в ходе которых можно совместить формирование *in situ* высокодисперсных частиц металлов и их оксидов в структуре, стабилизирующей их полимерной матрицы. Агрегативная устойчивость наночастиц в полимерной матрице определяется возможностью пространственного расположения, фазовым распределением, электростатическими взаимодействиями [1-2]. В качестве полимерного носителя – стабилизатора могут быть использованы вещества, в частности, гуминовые кислоты. Так, гуминовые кислоты, проявляя протекторные свойства по отношению к тяжелым металлам и органическим токсикантам, одновременно могут выступать в качестве эффективных стабилизаторов для магнитоактивных наночастиц. Эти свойства гуминовых кислот позволяют использовать их в качестве стабилизаторов наночастиц для получения широкого спектра нанокөмпозитов [3-5]. Целью работы является получение нанокөмпозитов на основе гуминовых кислот, содержащих наночастицы оксидов железа и кобальта.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись нанокөмпозиты, полученные на основе гуминовых кислот.

Нативные гуминовые кислоты выделены из окисленного бурого угля месторождения Кара-Кече (Кыргызстан) в результате щелочной экстракции 1 % водным раствором NaOH при нагревании на водяной бане в течение 2 часов. Супернатант подкисляли до pH 2, используя 5 % HCl, с последующим центрифугированием. Осадок гуминовых кислот (ГК) собирали и сушили на воздухе до постоянного веса.

Получение магнитных частиц Fe₃O₄: высоко - дисперсный магнетит получали по следующей методике. Для этого соли железа, с соотношением Fe³⁺/Fe²⁺ = 1/3, смешивали в реакционном сосуде в инертной атмосфере. Затем при интенсивном перемешивании добавляли раствор щелочи. Для изучения качественных свойств получаемого продукта были использованы соли железа (нитраты, хлориды). Для создания инертной газовой среды использовали аргон.

Получение магнитных частиц CoFe_2O_4 : высоко - дисперсные наночастицы оксида железа и кобальта получали по следующей методике. Для этого соли железа и кобальта, с соотношением $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1/3$, смешивали в реакционном сосуде в инертной атмосфере. Затем при интенсивном перемешивании добавляли раствор щелочи. В качестве солей железа и кобальта использовали нитраты, сульфаты, хлориды.

Для изучения влияния природы щелочи на свойства образующихся наноконкомпозитов использовали растворы аммиака и гидроксида натрия различных концентраций.

Получение наноконкомпозита Fe_3O_4 - ГК и CoFe_2O_4 - ГК проводили с использованием метода совместной модификации (*insitu*), согласно которому гуминовые кислоты вводили в реакционную систему до образования наночастиц (40-60°C).

Получение наноконкомпозита Fe_3O_4 - ГК и CoFe_2O_4 - ГК (*exsitu*): темные продукты реакции после промывания разбавлялись дистиллированной водой (около 50 мл). Затем в систему вводили необходимое количество гумата (5-10 г). Реакционная система перемешивалась при 25°C, в течение 1 часа. Полученный наноконкомпозит помещали в эксикатор с P_2O_5 на два дня, после этого продукт сушили в вакууме при 40°C.

Характеристика образцов проводилась на туннельном электронном микроскопе (ТЭМ) (HitachiH-7000). Электронная дифракция образцов изучалась на приборе, снабженном W-катодом с ускоряющим потенциалом 100 Кв. Микроструктура анализировалась на сканирующем микроскопе (Hitachi 3500), а наноструктура определялась с использованием электронного микроскопа высокого разрешения (JEM 3010).

Исследование образцов проводилось сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) или СЭМ совместно с энергией - рассеивающей рентгеновской спектроскопией (ЭРС) на JSM-6300, OXFORD- спектрометре. Подготовка образцов к СЭМ и ЭРС проводилась следующим образом: одну каплю, суспензии каждого образца в ТГФ вносили в алюминиевый контейнер, сушили и затем накрывали тонким слоем золотой фольги до исследования.

Главными магнитными характеристиками материалов являются: коэрцитивная сила H_c (А/м), остаточная намагниченность насыщения J_s (А/м) и максимальная намагниченность J_{max} (А/м).

Результаты и обсуждение

В работе были использованы образцы гуминовых кислот, выделенных из окисленного бурого угля месторождения Кара-Кече. Все образцы были охарактеризованы и подготовлены.

На основании экспериментальных данных физико-химическая характеристика гуминовых кислот показана в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика гуминовых кислот

К, %	Зола А, %	Влага W, %	Элементный состав, %					Содерж. функцион. групп, мг- экв/г	
			сС	Н	N	S	оО	-COOH	-OH
0	5,05	8,85	60,65	2,98	1,65	0,39	34,33	4,65	2,87

Нативные гуминовые материалы: для получения магнито - активных наноконкомпозитов использовали гумат натрия (бурый уголь месторождения Кызыл-Кия, рН 9.5, зольность-12%). Были проведены 6 серий экспериментов для получения наноконкомпозита, состава: магнитные частицы Fe_3O_4 - ГК, CoFe_2O_4 - ГК.

Показано, что синтез наноконкомпозитов с использованием метода совместной модификации *insitu* может быть проведен при температурах 40-60°C вместо комнатной, а также гуминовые кислоты могут быть введены в реакционную систему до образования наночастиц с последующим удалением избытка NH_4OH или NaOH .

Изучение трансмиссионной электронной микроскопией нанокompозита, полученного химическим соосаждением (*insitu uexsitu*) показало, что в обоих случаях хорошо проявляется распределение однородных наночастиц в структуре макромолекулярной матрицы.

На СЭМ-микрофотографии образца сорбента, полученной на сканирующем электронном микроскопе, видно, что в целом нанокompозит как ассоциат обуславливает объемный характер процессов ионного обмена и связывания ионов металлов. В связи с таким строением ассоциата и объемным характером сорбции, физически обоснованным следует считать дискретное расположение активных центров за счет электростатических связей ионов железа и кобальта с реакционными группами ГК в объеме макромолекулы ГК.

Выявлено, что наночастицы Fe_3O_4 и $CoFe_2O_4$ имеют сферическую форму, при этом диаметр частиц достигает 7-20 нм. Не наблюдается резкого отличия между размером и формами наночастиц, полученными разными методами (рис.1).

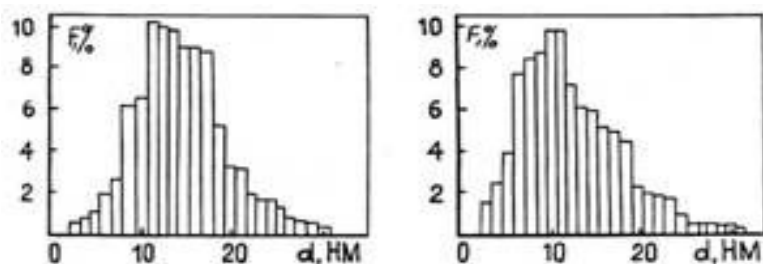


Рис.1. Нормированные гистограммы распределения частиц по размерам

Выявлено, что намагниченность насыщения Fe-Co содержащих нанокompозитов достигает максимального значения при содержании Co 25-35 ат.%. Использование этих двух металлов при смешивании позволяет

оптимизировать физико-химические свойства получаемых нанокompозитов, в частности, магнитные свойства. Предложенный метод синтеза позволяет предотвратить диффузию кобальта внутрь частиц и, тем самым, сохранить коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса порошка, равный величине, определенной для исходного порошка. Более того, в ходе кобальтирования наблюдается увеличение остаточной намагниченности, что повышает диспергируемость магнитного порошка, способствует улучшению температурной и временной стабильности, снижению коэффициента и улучшению ориентации.

Изучение магнитных свойств магнетита Fe_3O_4 и нанокompозита Fe_3O_4 -ГК показало, что в слабых магнитных полях просматриваются две кривые намагничивания, соответствующие разным начальным состояниям, отличающимся противоположным направлением магнитного момента (рис. 2).

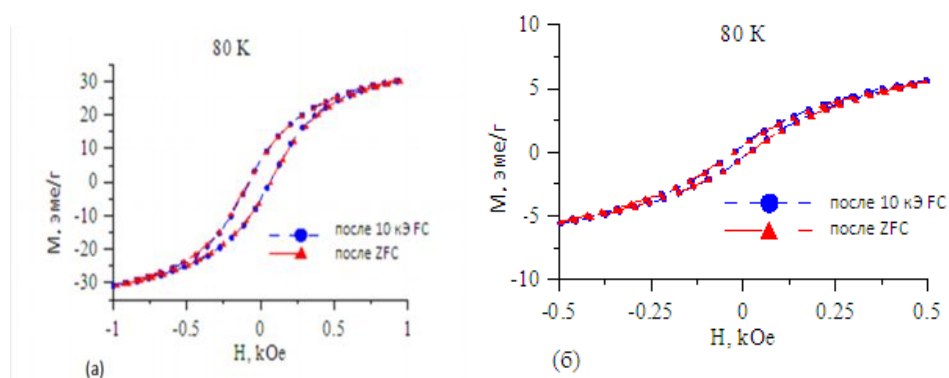


Рис. 2. Кривые гистерезиса магнетита Fe_3O_4 - (а), нанокompозита Fe_3O_4 -ГК - (б), полученные при $T = 80$ К: после охлаждения при $H_{ext} = 10$ кЭ и $H_{ext} = 0$ кЭ.

Кривые гистерезиса нанокompозита $CoFe_2O_4$ -ГК записаны при 300 К и представляют собой замкнутые линии, симметричные относительно системы координат (рис. 5). Форма кривых доказывает ферромагнитный характер материала, позволяющий использовать его для магнитного разделения.

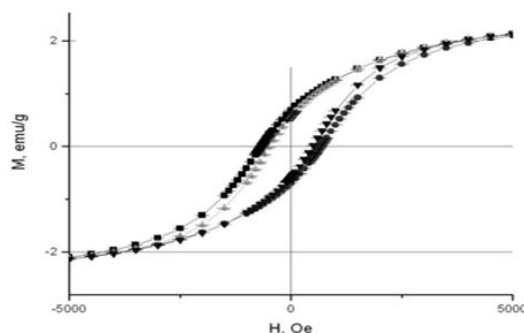


Рис. 3. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов, содержащих наночастицы кобальта при температурах 20 и 300К

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что наночастицы, стабилизированные на поверхности гуминовых кислот, сохраняют основные свойства, характерные для однодоменных магнитных наночастиц. Показано, что в зависимости от метода стабилизации получаются разные по свойствам нанокомпозиты. Выявлено, что в ходе кобальтирования наблюдается повышение остаточной намагниченности, что повышает диспергируемость магнитного порошка, способствуя улучшению температурной и временной стабильности.

Литература

1. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах/ А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. М.: Химия, 2000. -672 с.
2. Pomogailo, A.D. Magnetoactivehumics-basednanocomposites/ A.D. Pomogailo, K.A. Kydralieva, A.A. Zaripova, V.S. Muratov, G.I. Dzhardimalieva, S.I. Pomogailo, N.D. Golubeva, Sh.J. Jorobekova // MacromoleculeSymposia. - 2011. -№ 304. -P.18-23
3. Li, S.P. Development of humics-based de-toxicants of complex effect/ S.P. Li, A.A. Zaripova, K.A. Kydralieva, Sh. J. Jorobekova // ИзвестияНАНКР. – 2009. -№4. -P. 22-39.
4. Frimmel, F.H., Christman F.H. (Eds.) Humic Substances and their Role in the Environment, Frimmel, R.F. John Willey&Sons, 1988. -P.68-81.
5. Jorobekova, Sh.J., ZaripovaA.A., Ionites and ionites complexes of metals on the basis of humic acids, Bishkek, (1994), -121 P.