

6. Solov'ev M. A., Bilan A. E., Golova L. V., Segalla A. G. // Tezisy dokladov V Vserossijskoj konferentsii «Keramika i kompozicionnye materialy». Syktyvkar, 20–27 ijunja, 2004 g.
7. Fizika segnetoelektricheskikh javlenij / G.A. Smolenskij, V.A. Bokov, V.A. Isupov i dr. L.: Nauka, 1985.
8. Jaffe B., Kuk U., Jaffe G. P'ezoelektricheskaja keramika. M.: Mir, 1974.

П. А. Катасонов, Р. А. Гарифуллин, В. П. Пронин

СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАГНЕТИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Представлены результаты рентгеноструктурного анализа, а также исследования на растровом электронном микроскопе синтетического дисперсного оксида железа, полученного плазмохимическим методом. Определены параметры кристаллической структуры, морфология и химический состав. Установлено, что основную массу полученного продукта составляет магнетит с небольшим количеством примесей адсорбционной природы.

Ключевые слова: магнетит, плазмохимический синтез, пористая структура, рентгеновский микроанализ.

P. Katasonov, R. Garifulin, V. Pronin

On structure and Chemical Composition of Magnetite Synthesized in Plasma-Chemical Process

The results of XRD analysis and SEM study of iron oxide powder synthesized in plasma-chemical process have been presented. The crystalloid structure, morphology and chemical composition of the particles have been characterized. It is found that the bulk material obtained is magnetite with some absorbed impurities.

Key words: Magnetite, plasma-chemical synthesis, porous structure, X-ray microanalysis.

Дисперсные оксиды железа, и магнетит в частности, относятся к классу материалов, представляющих большой практический интерес. Они являются перспективным материалом для изготовления сорбентов и катализаторов [4; 6]. Магнитные свойства обсуждаемых материалов обеспечивают им применение в приборостроении и в качестве магнитных носителей информации (магнитных пигментов) [8]. Анодная стойкость и высокая электропроводность магнетита позволяют использовать его в качестве электродов в разнообразных электрохимических процессах и в системах катодной защиты [3], а также при создании электрохимических накопителей электрической энергии [9].

Стандартной методикой синтеза дисперсных оксидов железа является совместное осаждение солей железа в щелочной среде [6]. Альтернативными методами, как правило, более сложными в исполнении, но более универсальными, являются микроэмульсионный, сонохимический, СВЧ-процесс, электрохимический, электроэрозионный и плазмохимический методы [1; 2; 5].

Привлекательность электрофизических процессов синтеза дисперсных оксидов железа обуславливается дешевизной и доступностью прекурсоров, а также широкими возможностями по автоматизации. В связи с этим в настоящей работе предпринято исследование структуры и химического состава магнетита, синтезируемого в плазмохимическом процессе.

Образец для исследования был синтезирован в соответствии с методикой, описанной в работе [2]. Полученный порошок отделялся от немагнитных загрязнителей, тщательно промывался дистиллированной водой и просушивался в сушильном шкафу при 120 °С до постоянства массы. Для отсева порошка на фракции по крупности применялся ситовой анализатор А-20. Для дальнейшего исследования была выбрана фракция 71–100 мкм, составляющая 80% массы полученного продукта.

Исследование структурных параметров и фазового состава порошкового образца оксида железа проводилось на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 в геометрии Брега — Брентано с использованием излучения CuK_α с пирографитовым монохроматором на вторичном пучке.

Микроскопические исследования образцов проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss Evo-40. Элементный состав образцов с разрешением по глубине определялся по методу электронно-зондового рентгеновского микроанализа. Регистрация спектра осуществлялась энергодисперсионным спектрометром Inca X-act.

Рентгеновская дифрактограмма образца, снятая при комнатной температуре, показана на рис. 1. В соответствии с полученными данными основной фазой исследуемого материала является магнетит Fe_3O_4 ($a = 8.3861 \text{ \AA}$) с незначительными включениями (менее 1%) гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a = 5.0430 \text{ \AA}$, $c = 13.7142 \text{ \AA}$). Размер области когерентного рассеяния составил 115 нм.

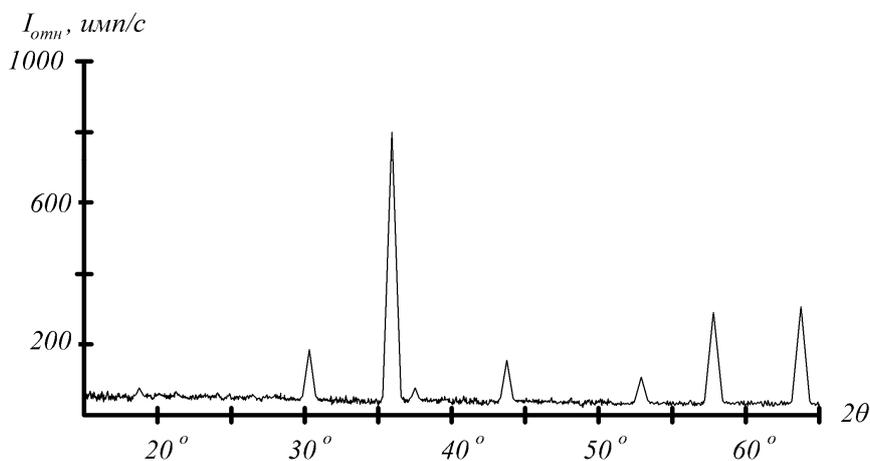


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца

РЭМ изображения, полученные в режиме регистрации вторичных электронов, приведены на рис. 2 и 3.

Частицы синтетического магнетита представляют собой практически идеальные сферы с гладкой поверхностью. На снимках, сделанных с увеличением $2 \cdot 10^4 \times$, обнаруживаются микротрещины, вызванные быстрым охлаждением частиц порошка в процессе конден-

саци. На поперечном сечении частиц видны в большом количестве внутренние поры и пустоты (рис. 4).

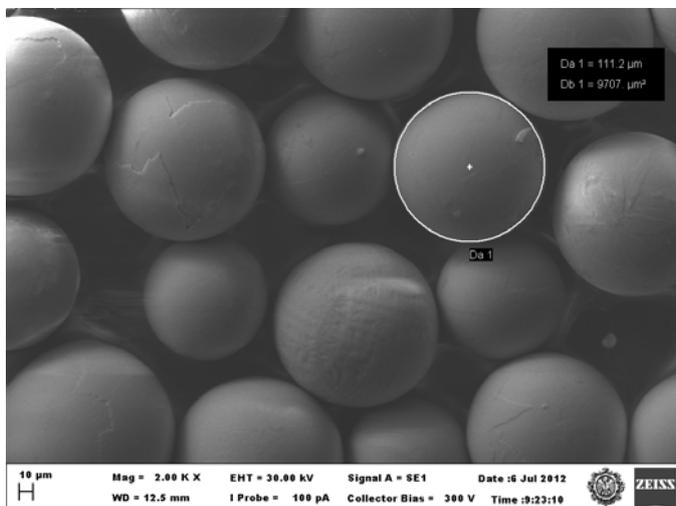


Рис. 2. РЭМ изображение образца во вторичных электронах, увеличение 2000^X

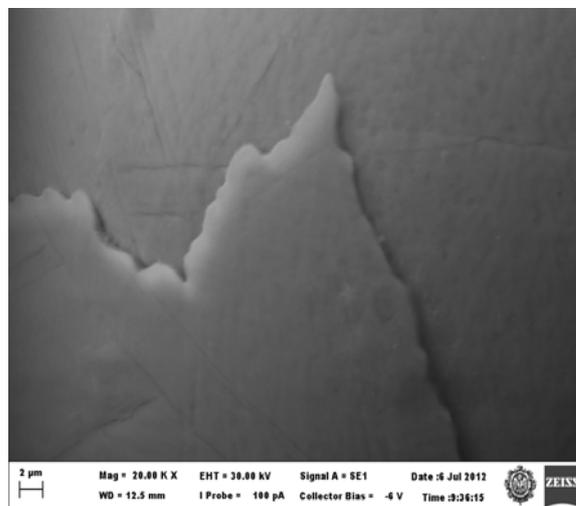


Рис. 3. РЭМ изображение образца во вторичных электронах, увеличение 20000^X

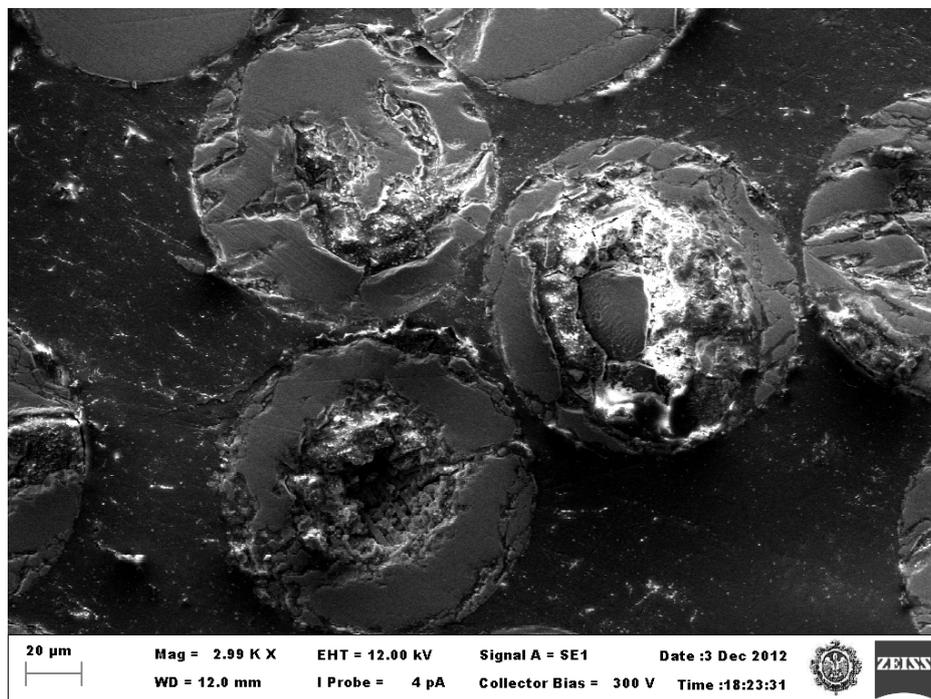


Рис. 4. РЭМ изображение сечения образца во вторичных электронах, увеличение 3000^X

Изображения, полученные в режиме регистрации отражённых электронов (рис. 5), несут качественную информацию о химическом составе частиц. На рис. 5 видны неодно-

родности поверхности по Z (атомному номеру). Они проявляются существенно ярче при энергии пучка 10 кэВ, что свидетельствует об их приповерхностной природе.

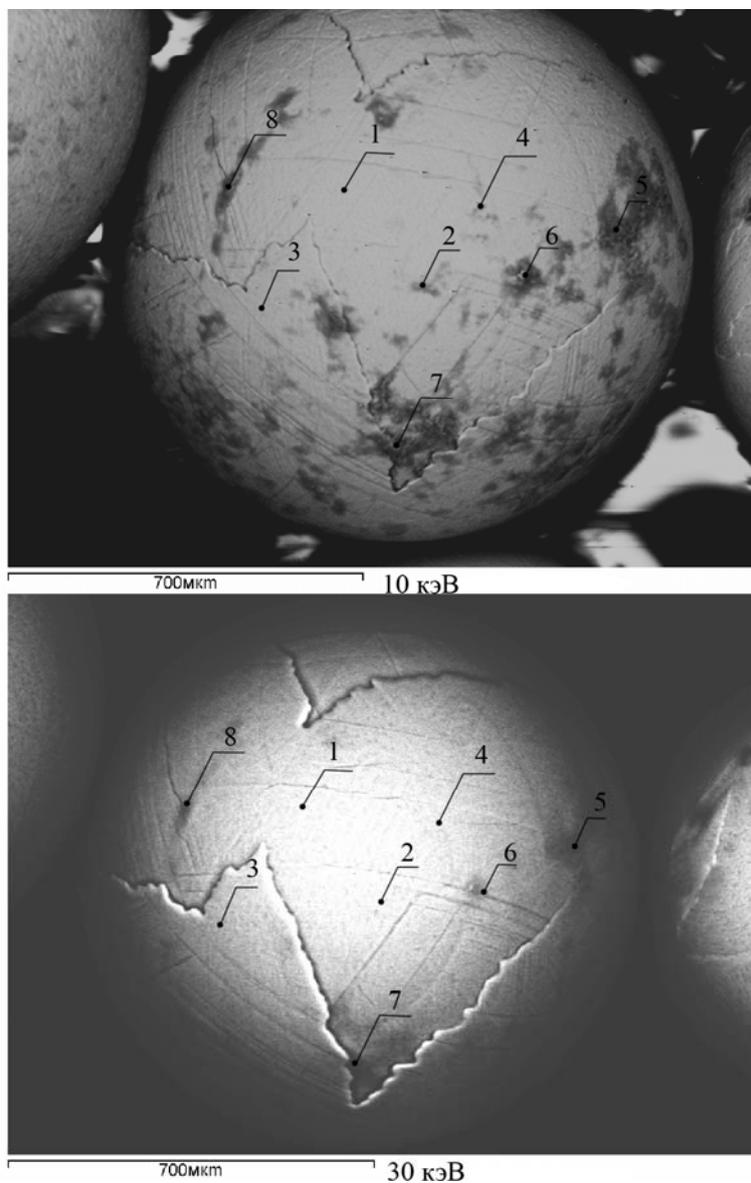


Рис. 5. РЭМ изображение образца в отражённых электронах с указанием зон анализа, увеличение 5000^{\times}

Количественный анализ химического состава проводился в нескольких точках в сильно- и слабоконтрастных областях. Вариация значений энергии пучка электронов позволила получить данные о химическом составе с разрешением по глубине.

Для ориентировочной оценки полной длины пробега электронов в исследуемом материале применялась формула Канайя — Окаяма [7]:

$$R = 0.0276 \cdot E^{1.67} \left(\frac{A}{Z^{0.889} \cdot \rho} \right). \quad (1)$$

Здесь E — энергия электронов, кэВ; A — молярная масса, г/моль; ρ — плотность вещества, г/см³; R — длина пробега, мкм.

Таким образом, ориентировочное значение глубины анализа составило 5 и 30 мкм для пучков электронов с энергиями 10 и 30 кэВ соответственно.

Результаты локального исследования состава дисперсного магнетита на примере одной из частиц представлены в таблице, расположение зон анализа показано на рис. 5.

Химический состав областей образца, слабоконтрастных в отражённых электронах

Энергия пучка, кэВ	Зона анализа	Fe, % ат.	O, % ат.	Mg, % ат.	Mn, % ат.	Si, % ат.	Ca, % ат.	Cu, % ат.	Zn, % ат.
10	1	40.42	59.01	0.57	-	-	-	-	-
	2	40.19	58.09	1.72	-	-	-	-	-
	3	41.82	57.46	0.38	0.35	-	-	-	-
	4	41.03	57.30	1.67	-	-	-	-	-
	5	1.06	79.81	0.41	-	0.21	18.51	-	-
	6	31.52	56.02	10.15	-	2.32	-	-	-
	7	32.32	56.65	7.13	0.39	2.24	-	0.84	0.43
	8	26.74	65.65	5.12	0.47	1.36	-	0.51	0.18
30	1	42.76	55.78	0.52	-	-	-	-	-
	2	42.85	56.24	0.63	0.28	-	-	-	-
	3	43.95	55.87	-	0.18	-	-	-	-
	4	42.97	56.17	0.57	0.30	-	-	-	-
	5	12.80	75.45	0.91	0.12	0.20	10.52	-	-
	6	31.67	55.44	11.16	0.25	1.17	-	0.17	0.15
	7	34.72	56.23	7.54	0.31	0.96	-	0.14	0.10
	8	27.70	70.83	0.81	0.30	0.36	-	-	-

Согласно полученным данным, малококонтрастные области имеют химический состав типа Fe_xO_y , при этом у поверхности отношение $x:y$ составляет 2:3 и увеличивается с глубиной. При энергии пучка 30 кэВ это соотношение достигает 3:4, что соответствует стехиометрическому составу магнетита.

Установлено, что основными примесями слабококонтрастных областей являются Mg и Mn. В пределах одной и той же пробы концентрации примесей несколько варьируются, однако все эти изменения укладываются в один частотный интервал.

Полученные данные для малококонтрастных участков указывают на неизоморфное вхождение примесей в матрицу основного материала.

В сильнококонтрастных областях помимо атомов железа и кислорода присутствуют атомы Ca, Mg, Mn, Cu, Zn и Si. Вариации в содержании указанных включений значительны и характеризуются полимодальным распределением. Соотношение Fe:O в сильнококонтрастных областях значительно отличается от стехиометрической композиции оксида железа.

На основании результатов измерения был сделан вывод об адсорбционном характере обнаруженных примесей.

Микроанализ сечения частиц порошка позволил определить химический состав в толще материала. Примеси в толще материала отсутствуют или же их концентрация значительно ниже пределов обнаружения применяемой аппаратуры.

Итак, в нашей работе проведено исследование структуры и химического состава дисперсного оксида железа, синтезируемого в плазмохимическом процессе. Дифрактометрические измерения показали, что основной объём синтезируемого продукта представляет собой тонкокристаллический магнетит. Электронно-микроскопические исследования позволили изучить морфологические особенности отдельных частиц порошка, в частности, определить их геометрическую форму, а также установить наличие в исследуемом материале развитой системы пор.

Исследование химического состава показало, что периферийный слой частиц представлен оксидом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, кроме того, были обнаружены примеси адсорбционной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранчиков А. Е. Твердофазный сонохимический синтез неорганических материалов // Сборник тезисов докладов III Школы-конференции молодых учёных по химической синергетике. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова. 2006. С. 49–53.
2. Башкиров Ш. Ш., Валиев Р. А., Гайсин Ф. М., Романов Е. С., Шакиров Ю. И. Свойства мелкодисперсного порошка оксидов железа, получаемого плазмохимическим способом // Тезисы докл. Всесоюз. конфер. «Прикладная мессбауэровская спектроскопия» (Казань, 11–15 июня, 1990). Казань, 1990. С. 27.
3. Зорин А. И., Никитенко Е. А., Ханкин Э. Ш., Коровников С. А. Применение магнетита для анодных заземлителей систем катодной защиты // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1972. №12. С. 10–12.
4. Линников О. Д., Родина И.В., Шевченко В. Г., Ермаков А. А. и др. Сорбция шестивалентного хрома из водного раствора наноразмерным магнетитом // Вода: химия и экология. 2011. № 5. С. 68–75.
5. Петрова О. С., Чеканова А. Е., Гудилин Е. А., Зайцев Д. Д. и др. Синтез и характеристика мезопористых наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Альтернативная энергетика и экология: Международный научный журнал. 2007. № 1 (45). С. 70–73.
6. Cornell R. M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Second edition // Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. P. 683.
7. Kanaya K. Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. 1972. Vol. 5. 43. P. 43–58.
8. Miyake S., Kinomura N., Suzuki T., Suwa T. Fabrication of spherical magnetite particles by the flame fusion method // Journal of Materials Science. 1999. Vol. 34. № 12. P. 2921–2928.
9. Pang S. C., Khoh W. H., Chin S. F. Nanoparticulate magnetite thin films as electrode material for the fabrication of electrochemical capacitors // Journal of Materials Science. 2010. Vol. 45. № 20. P. 5598–5604.

REFERENCES

1. Baranchikov A. E. Tverdogfaznyj sonohimicheskij sintez neorganicheskikh materialov // Sbornik tezisov dokladov III Shkoly-konferentsii molodyh uchjonyh po himicheskoi sinergetike. M.: MGU im. M. V. Lomonosova. 2006. S. 49–53.
2. Bashkirov Sh. Sh., Valiev R. A., Gajsin F. M., Romanov E. S., Shakirov Ju. I. Svoystva melkodispersnogo poroshka oksidov zheleza, poluchaemogo plazmohimicheskim sposobom // Tezic. dokl. Vsesojuzn. konfr. «Prikladnaja messbaujerovskaja spektroskopija» (Kazan', 11–15 ijunja, 1990). 1990. S. 27.
3. Zorin A. I., Nikitenko E. A., Hankin Je. Sh., Korovnikov S. A. Primenenie magnetita dlja anodnyh zazemlitlej sistem katodnoj zawity // Korrozija i zashchita v neftegazovoj promyshlennosti. 1972. №12. S. 10–12.
4. Linnikov O. D., Rodina I.V., Shevchenko V. G., Ermakov A. A. I dr. Sorbtsija shestivalentnogo hroma iz vodnogo rastvora nanorazmernym magnetitom // Voda: himija i jekologija. 2011. № 5. S. 68–75.

5. Petrova O. S., Chekanova A. E., Gudilin E. A., Zajtsev D. D. *et al.* Sintez i harakterizatsija mezoporiistyh nanochastic γ -Fe₂O₃ // *Al'ternativnaja jenergetika i jekologija: Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal*. 2007. № 1 (45). S. 70–73.

6. Cornell R. M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Second edition // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. P. 683.

7. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. 1972. Vol. 5. 43. P. 43–58.

8. Miyake S., Kinomura N., Suzuki T., Suwa T. Fabrication of spherical magnetite particles by the flame fusion method // *Journal of Materials Science*. 1999. Vol. 34. № 12. P. 2921–2928.

9. Pang S. C., Khoh W. H., Chin S. F. Nanoparticulate magnetite thin films as electrode material for the fabrication of electrochemical capacitors // *Journal of Materials Science*. 2010. Vol. 45. № 20. P. 5598–5604.