



УДК 54.057:544.452.14

HEMATITE SYNTHESIS BY MEANS OF CITRATE XEROGEL COMBUSTION AND ITS CHARACTERIZATION СИНТЕЗ ГЕМАТИТА ГОРЕНИЕМ ЦИТРАТНОГО КСЕРОГЕЛЯ И ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКА

Filatova N.V. / Филатова Н.В.

s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.

ORCID: 0000-0001-7552-3496

Kosenko N.F. / Косенко Н.Ф.

d.t.s., prof. / д.т.н., проф

ORCID: 0000-0001-8806-7530

Bugrova Yu.S. / Бугрова Ю.С.

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Sheremetev avn. 7, 153000**Ивановский государственный химико-технологический университет,**Иваново, Шереметевский просп., 7, 153000*

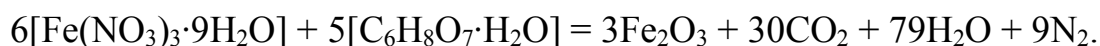
Аннотация. Исследован синтез гематита Fe_2O_3 горением ксерогеля, полученного из нитрата железа и лимонной кислоты, используемой в качестве топлива (восстановителя). На основании физико-химического исследования (рентгенофазный, энергодисперсионный анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия) сделан вывод о получении монофазного гематита.

Ключевые слова: гематит, $\alpha-Fe_2O_3$, синтез горением растворов, горение ксерогеля

Вступление. Гематит – термодинамически наиболее устойчивая тригональная модификация оксида железа ($\alpha-Fe_2O_3$), кристаллизующаяся по типу корунда. Эта форма является очень распространенной и находит широкое применение как железная руда, катализатор в производстве аммиака, полупроводник ($E_g=2.1$ eV), пигмент в технологии керамики, цветных цементов, пищевой краситель, в процессах фотоэлектрохимического разложения воды, удаления ионов тяжелых металлов и т.д. [1-4]. В связи с этим для получения гематита в виде чистого вещества или композита, содержащего гематит, с контролируемыми размерами и формой частиц используют многие современные способы: гидротермальный, золь-гель, пиролиз и проч. [5-8]. Доступный и эффективный метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS) также нашел применение для синтеза материалов, содержащих оксид железа [9-12].

В данной работе нами представлены данные по синтезу гематита $\alpha-Fe_2O_3$ горением ксерогеля, полученного из нитрата железа и лимонной кислоты.

Экспериментальная часть. В работе были использованы следующие химические реактивы: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации "ч.д.а.", лимонная кислота $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ($CH_2(COOH)C(OH)(COOH)CH_2COOH$) "ч." Компоненты брали в количествах, соответствующих стехиометрии восстановителя и окислителя в реакции:



Методика синтеза описана ранее [13].

ИК-спектры были получены на спектрометре Avatar 360-FT-IR (фирма "Nicolet"). Микрофотографии и данные элементного анализа получали на



сканирующем электронном микроскопе Vega 3 SBH.

Рентгенофазный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение: $\lambda=0,154051$ нм). Расшифровку дифрактограммы осуществляли по карточке JCPDS 33-0664.

Результаты и их обсуждение. Ксерогель представлял собой рыхлую массу красно-коричневого цвета. При нагревании на ксерогеле появились мелкие искры; процесс сопровождалось выделением светлого дыма. Температура начала горения: 395°C . По окончании процесса образовались слабо спеченные куски с цветовым градиентом от темно-серого до коричневого с металлическим отливом (рис. 1).

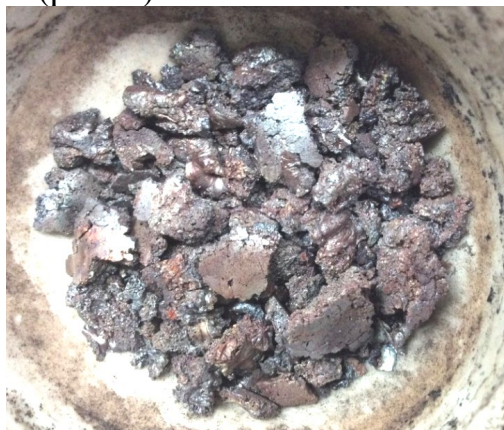


Рис. 1. Продукт горения нитрата железа с лимонной кислотой

Авторская разработка

При измельчении в ступке получен порошок коричневого цвета.

ИК-спектр (рис. 2) показывает, что продукт горения содержит значительное количество свободной и адсорбированной воды (валентные колебания $3417\text{--}3449\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1633\text{ см}^{-1}$). При этом ионы железа координируют вокруг себя молекулы воды с различной прочностью связи, о чем свидетельствует мультиплетный характер основной полосы поглощения ($3417\text{--}3449\text{ см}^{-1}$). Полоса при $\sim 1390\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей N – O. Отчетливо проявляются полосы, характерные для колебаний Fe-O (542 и 466 см^{-1}).

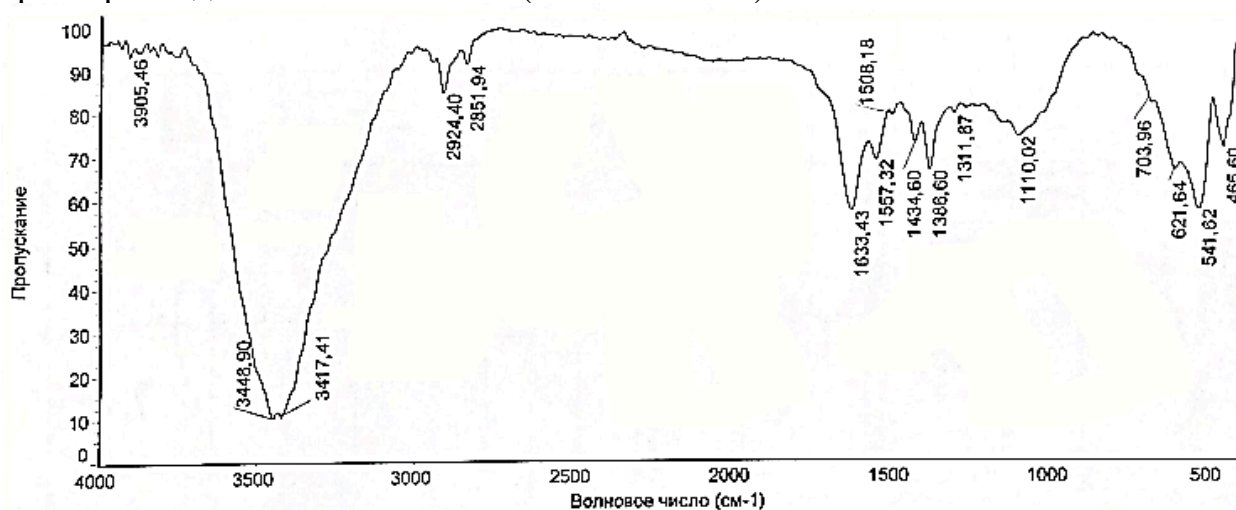


Рис. 2. ИК-спектр продукта горения нитрата железа с лимонной кислотой

Авторская разработка

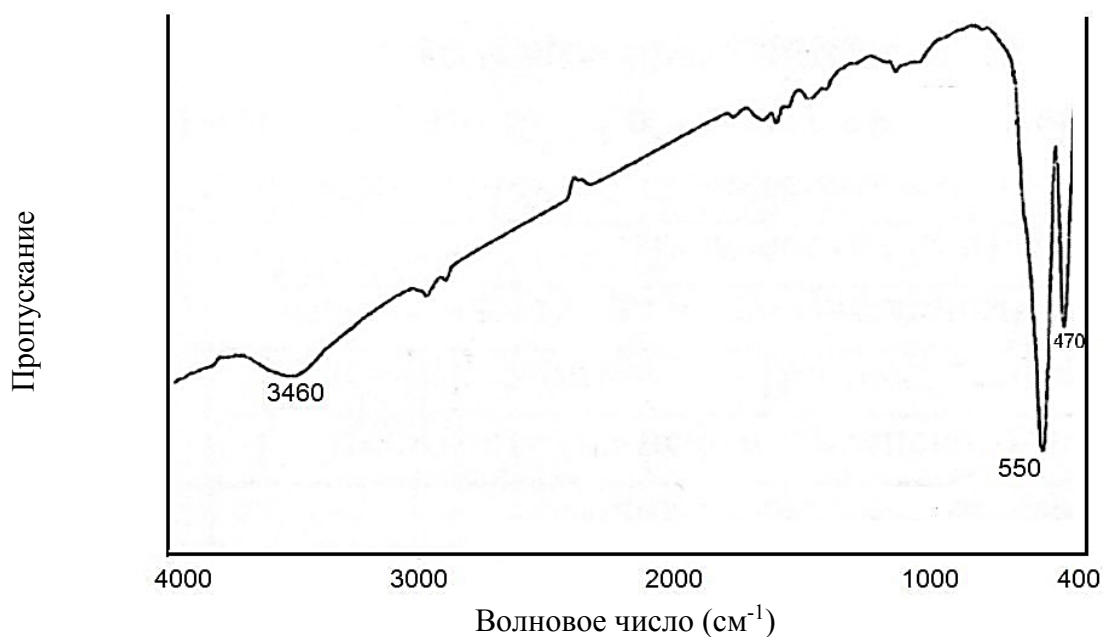


Рис.3. FTIR-спектр гематита после обжига (800 °С)

Авторская разработка

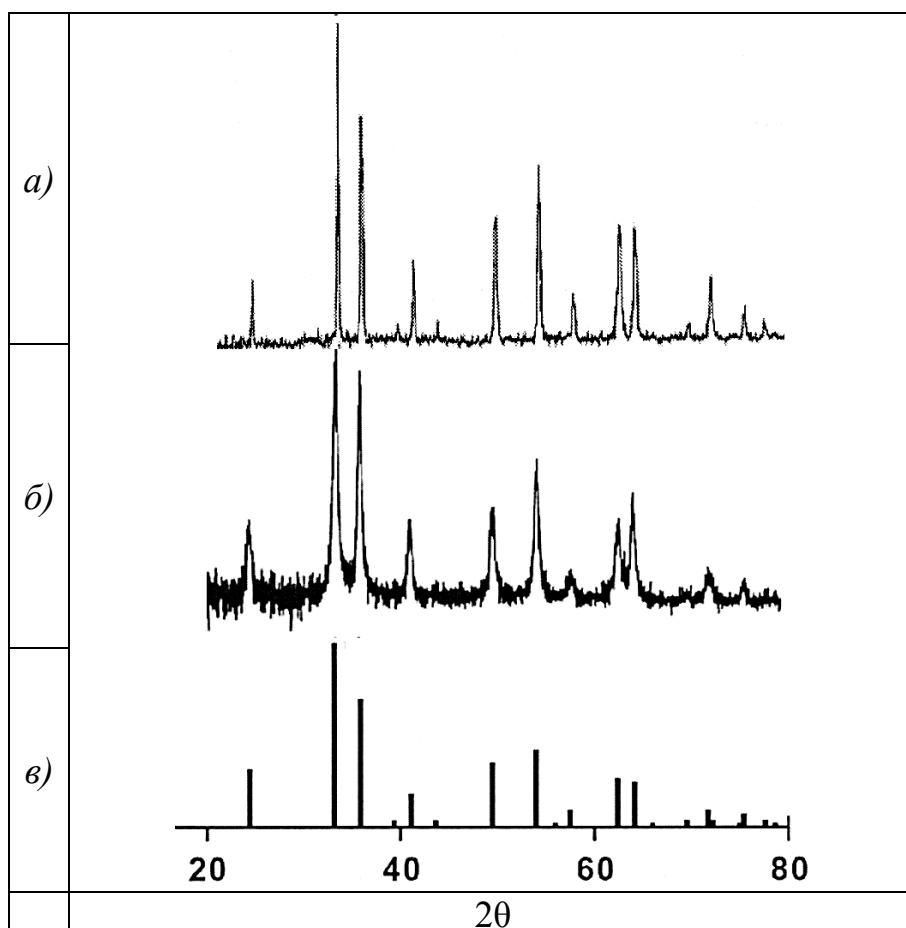


Рис. 4. Дифрактограмма продукта горения нитрата железа и лимонной кислоты после отжига при 800 °С (а), без отжига (б). Для сравнения представлена штрих-диаграмма (в) для гематита (JCPDS 33-0664).

Авторская разработка



Термогравиметрический анализ показал, что вода из оксида, полученного по реакции с участием воды, полностью удаляется при 750-800 °С. Это же подтверждает и FTIR-спектр (рис. 3): содержание воды незначительно; нитрат-анионы удалены полностью; наиболее ярко проявляются полосы (~550 и 470 см⁻¹), характерные для оксида железа (III).

По дифрактограмме продукта горения (рис. 4) видно, что он хорошо закристаллизован и без отжига (*б*). Высокотемпературная обработка повышает упорядоченность кристаллической решетки гематита (*а*). Все основные пики отвечают именно α -Fe₂O₃, т.е. продукт является достаточно мономинеральным.

На рис. 5 представлены данные энергодисперсионного анализа продукта.

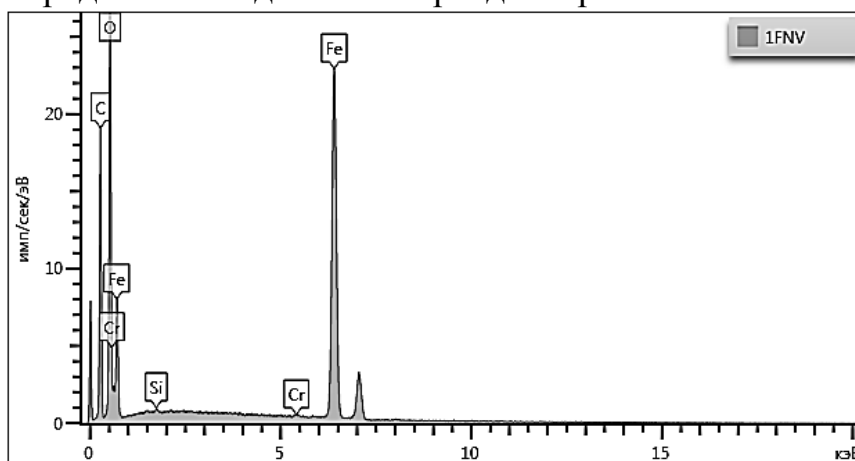


Рис. 5. Энергодисперсионный анализ продукта, полученного горением нитрата железа с лимонной кислотой после прокаливания при 500°С

Авторская разработка

СЭМ-изображение полученного продукта горения (рис. 6) показывает, что микродисперсные частицы порошка имеют преимущественно изометрическую форму с размером 20-60 мкм.

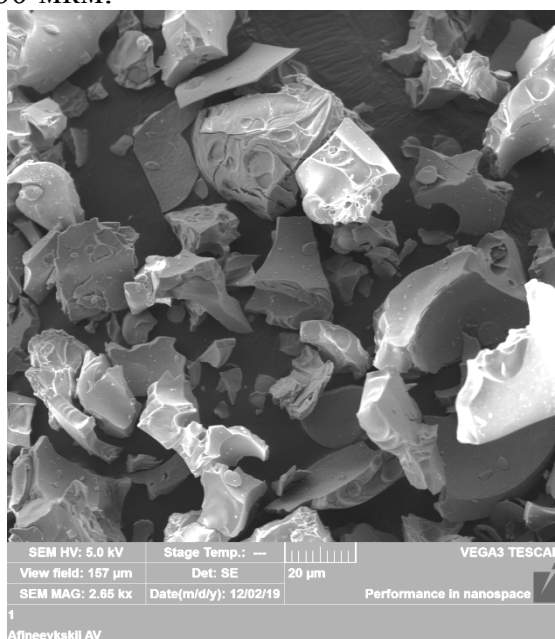


Рис. 6. СЭМ-изображение продукта горения нитрата железа с лимонной кислотой после прокаливания при 500°С

Авторская разработка



Заклучение и выводы.

Методом горения ксерогеля из нитрата железа (окислителя) и лимонной кислоты (восстановителя) получен гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде хорошо закристаллизованного однофазного микродисперсного порошка (20-60 мкм). Вода и нитрат-ионы практически полностью удаляются из продукта горения в процессе обжига при 750-800 °С.

Литература:

1. Iron oxides: From nature to applications / Ed. D. Faivre. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2016. P. 1-5.
2. Sivula, K. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach / K. Sivula [et al] // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 7436-7444. DOI:10.1021/ja101564f.
3. Wang, G. Facile synthesis and characterization of iron oxide semiconductor nanowires for gas sensing application / G. Wang [et al] // J. Phys. Chem. 2008. C 112. P. 15220-15225. DOI: 10.1021/jp803869e.
4. Shipley, H. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion / H. Shipley, K. Engates, V. Grover // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. Vol. 20. P. 1727-1736. DOI: 10.1007/s11356-012-0984-z.
5. Sinha, M.K. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of iron oxide powders of diverse morphologies from spent pickle liquor / M.K. Sinha [et al] // Powder Technol. 2015. Vol. 276. P. 214-221. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.02.006
6. Yuanting, W. Preparation and characterization of single-phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by Pechini method / W. Yuanting, W. Xiufeng // Mater. Lett. 2011. Vol. P. 2062-2065.
7. Hassanjani-Roshan, A. Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization / A. Hassanjani-Roshan, M.R. Vaezi, Z. Rajabali // Particuology. 2011. Vol. 9. N. 1. P. 95-99.
8. Ozcelik, V.K. Synthesis and characterization of iron oxide particles using spray pyrolysis technique / V.K. Ozcelik, C. Ergun // Cer. Intern. 2015. Vol. 41. N. 2. P. 1994-2005. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.103
9. Сенниковская, А.М. Композиционные материалы на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные методом горения растворов / А.М. Сенниковская, С.А. Кириллова // Изв. СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2015. № 5. С. 84-89.
10. Попков, В.И. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия YFeO_5 в условиях глицин-нитратного горения / В.И. Попков, О.В. Альмяшева // Ж. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 2. С. 185-189.
11. Paraschiv, C. Synthesis of nanosized bismuth ferrite (BiFeO_3) by a combustion method starting from $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – glycine or urea systems / C. Paraschiv, B. Jurca, A. Ianculescu // J. Therm. Analys. Calorim. 2008. Vol. 94. P. 411-416. DOI:10.1007/s10973-008-9145-5
12. Manukyan, Kh.V. Bernstein G.H., Porod W., Roslyakov S.I., Mukasyan A.S. Ultrasmall $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnetic nanoparticles with high magnetization



prepared by template-assisted combustion process / Kh.V. Manukyan [et al] // J. Phys. Chem. 2014. Vol. C 118. N. 29. P. 16264–16271. DOI: 10.1021/jp504733r

13. Филатова, Н.В. Синтез цинковой шпинели методом горения цитратного ксерогеля / Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, А.Д. Васильева // Научный взгляд в будущее. 2020 Выпуск 16. Том 1. С. 47-52. DOI: 10.30888/2415-7538.2020-16-01

Abstract.

Introduction. Hematite is one the most important and widely distributed oxides. In this paper, α -Fe₂O₃ synthesis by the combustion of xerogel obtained from iron nitrate and citric acid was studied.

Main text. Hematite in the form of micropowder (20-60 μ m) was synthesized. Some data on physical and chemical methods was analyzed.

Summary and Conclusions. The combustion product contained required oxide (α -Fe₂O₃) in the form of well-crystalized substance from XRD data. Water and nitrate-ions were practically fully removed during burning under 750-800 °C.

Key words: hematite, α -Fe₂O₃, solution combustion synthesis, xerogel combustion

Статья отправлена: 13.04.2020 г.

© Филатова Н.В.