

УДК 549.057 : 546.72-31

Б.М. Мицюк, Н.В. Гузь, В.А. Куц

Институт магнетизма НАН и МОН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, бульв. Вернадского, 36-б
E-mail : ostar@imag.kiev.ua

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА СИНТЕЗ МАГНЕТИТА

Разработан новый метод синтеза магнетита в процессе органотермальной обработки гематита в присутствии органических реагентов разной природы (бензол, толуол, гексан, этиловый спирт, ацетон, уксусная кислота, амид муравьиной кислоты). Показано, что оптимальная для фазового превращения гематита в магнетит в присутствии бензола температура — 450—500, для ледяной уксусной кислоты — 300—340 °С, в водосодержащих растворах этилового спирта она составляет 300—340, в растворах ацетона — 340—400 °С. Установлено, что наличие воды в реакционной среде не влияет на температуру фазового перехода гематит — магнетит. Обнаружено, что магнетит успешно образуется также при органотермальной обработке вюстита в бензоле.

Введение. Магнетит в последнее время широко применяется в науке и технике как компонент феррожидкостей, катализаторов, биомедицинских препаратов, в печати, в устройствах для магнитной записи [2, 3, 9]. В связи с этим разработаны различные методы синтеза магнетита. Следует выделить два направления: восстановление исходного гематита в разных *PT* условиях в присутствии водорода, оксидов углерода, металлического железа [1, 4, 6, 8, 10] и химический синтез магнетита путем соосаждения солей разновалентного железа в щелочных водных растворах органических производных аммония [9, 13] или путем термического разложения органометаллических соединений железа [11, 12].

Цель этой работы — разработка нового метода синтеза магнетита путем органотермальной обработки гематита в присутствии органических соединений разного типа. Этот метод позволит в перспективе получать монофазные нано- и микрокристаллы магнетита заданных размеров относительно простым и надежным способом. При этом размеры кристаллов магнетита будут определяться размерами исходных кристаллов гематита (или других оксидов железа), поскольку процесс реконструктивных

фазовых превращений происходит в твердой фазе без переноса вещества через раствор. Синтезированные таким способом кристаллы магнетита могут найти широкое применение в технике и при разработке медицинских препаратов.

Экспериментальная часть. Опыты проведены при температуре 300—500 °С и давлении насыщенных паров органических реагентов и воды (в отдельных опытах) в автоклавах, изготовленных из жаропрочной стали ЭИ-437Б, с внутренним рабочим объемом около 12 см³. В качестве органических реагентов были использованы бензол, толуол, гексан, этиловый спирт, ацетон, уксусная кислота и амид муравьиной кислоты. Гематит был синтезирован методом осаждения гидроксида железа из истинных водных растворов азотнокислого железа Fe(NO₃)₃ при обработке его раствором гидроксида аммония NH₄OH [5]. Полученный золь-гель при старении в нейтральной среде с последующим нагреванием в течение 12 ч при температуре около 70 °С превращался в кристаллы гематита размером 1—5 мкм. Синтезированные образцы проанализированы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK_α, напряжение на трубке 30 кВ при токе на трубке 20 мА, скорость снятия 2°/мин).

© Б.М. МИЦЮК, Н.В. ГУЗЬ, В.А. КУЦ, 2011

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение. Полученные результаты исследований приведены в табл. 1–4. Как следует из табл. 1, в которой представлены результаты синтеза магнетита при органотермальной обработке гематита в присутствии бензола в реакционной камере, исходная фаза гематита оставалась неизменной в области температуры 340–400 °С при объеме бензола от 0,5 до 1,5 мл. Однако увеличение объема бензола до 2,0 мл и продолжительности эксперимента от 14 до 24 ч при температуре 400 °С привело к частичному фазовому превращению гематита в магнетит (опыт 7, табл. 1), а повышение температуры до 450 °С даже при меньшем количестве бензола и меньшей продолжительности опыта ускорило превращение гематита в магнетит (опыт 8, табл. 1). Полное фазовое превращение в магнетит происходит при температуре около 500 °С даже в опытах с меньшими продолжительностью и содержанием бензола.

Необходимо отметить, что при загрузке в реакционную камеру в отдельных контейнерах гематита и вюстита в присутствии 2,0 мл бензола при температуре 500 °С и продолжительности опыта 44 ч в обоих контейнерах образовался магнетит. Это свидетельствует о

том, что одновременно происходили два процесса: частичное восстановление ионов трехвалентного железа в гематите и частичное окисление ионов двухвалентного железа в вюстите с образованием в обоих случаях магнетита. При этом источником кислорода, необходимого для формирования магнетитовой структуры в закисном оксиде вюстита, мог служить кислород гематита. В опыте, в котором исходным материалом был вюстит без примесей гематита, практически в тех же условиях (температура 500 °С, продолжительность опыта 22 ч в присутствии 1,5 мл бензола) конечной фазой был магнетит. Дефицит кислорода, который при этом возникает, компенсируется восстановлением части ионов железа до атомарного состояния. Полученные данные свидетельствуют о том, что в заданных органотермальных условиях в присутствии бензола устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие, что способствует образованию магнетита, в структуре которого присутствуют ионы двух- и трехвалентного железа. Атомно-молекулярный механизм этих процессов в каждом частном случае будет определяться природой органического реагента.

Магнетит из исходного гематита был получен также и в присутствии 2,0 мл толуола (гомолога бензола) в опыте продолжительностью 46 ч, проведенном при температуре 500 °С. Аналогично магнетит был синтезирован и в присутствии 1,5 мл насыщенного углеводоро-

Таблица 1. Влияние бензола на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита (по данным рентгенофазового анализа продуктов реакции)

Table 1. Influence of benzene on magnetite synthesis in the process of thermal treatment of hematite (from data of X-ray phase analysis of products of reaction)

Номер опыта	Условия проведения опыта		
	Объем реагента, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
<i>Гематит</i>			
1	1,0	340	18
2	1,5	340	18
3	0,5	400	7
4	0,5	400	14
5	1,5	400	7
6	1,5	400	14
<i>Гематит + магнетит</i>			
7	2,0	400	24
<i>Магнетит + гематит</i>			
8	1,4	450	19
<i>Магнетит</i>			
9	0,5	500	21
10	1,5	500	6

Таблица 2. Влияние этилового спирта на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита (по данным рентгенофазового анализа продуктов реакции)

Table 2. Influence of ethanol on magnetite synthesis in the process of thermal treatment of hematite (from data of X-ray phase analysis of products of reaction)

Номер опыта	Условия проведения опыта		
	Объем реагента, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
<i>Гематит + магнетит</i>			
1	1,5	300	44
<i>Магнетит</i>			
2	1,5	340	18
3	1,5	340	20
4	1,5	400	7
5	1,5	400	1
6	1,0	400	2

да гексана C_6H_{12} в опытах продолжительностью 13 ч при температуре 450 °С и продолжительностью 22 ч при температуре 500 °С.

Следовательно, оптимальная для фазового превращения гематита (и вюстита) в магнетит в присутствии бензола, толуола, гексана температура — около 500 °С. Процесс трансформации кристаллов оксидов железа в магнетит носит исключительно органотермальный характер и происходит в углеводородной среде при полном отсутствии воды в реакционной смеси.

В то же время в присутствии этилового спирта фазовый переход гематита в магнетит происходит при более низкой температуре (табл. 2). Уже при температуре 300 °С наблюдается превращение части гематита в магнетит в присутствии 1,5 мл спирта в опыте продолжительностью 44 ч. При повышении температуры всего на 40 °С происходит полная трансформация гематита в магнетит уже через 18 ч. При температуре 400 °С процесс завершается всего за 1–2 ч, несмотря на снижение количества спирта в реакторе. Необходимо отметить, что процесс фазовых превращений в этом случае имеет как органотермальный, так и частично гидротермальный характер, поскольку спирт-ректификат содержит

обычно не менее 4 % воды. Поэтому следует считать, что имеет место органо-гидротермальное фазовое превращение оксидов железа.

В присутствии чистого ацетона в реакционной смеси магнетит синтезируется при температуре 340 °С (табл. 3), а полный фазовый переход гематита в магнетит происходит при температуре 400 °С в опыте продолжительностью около 1 ч. При этой температуре реакция успешно завершается при содержании ацетона в реакционной камере 0,5–1,5 мл.

Для выяснения влияния воды на скорость фазовых превращений гематит — магнетит нами были использованы в качестве реакционной среды смеси ацетона с водой в объемных соотношениях 2 : 1 и содержанием воды около 30 % (опыт 7, табл. 3) и 1 : 1 при содержании воды около 50 % (опыт 8, табл. 3), а также смесь ацетона с этиловым спиртом в соотношении 1 : 2 (опыт 6, табл. 3). Опыты проводились в одинаковых условиях: температура 400 °С, объем органического реагента 1,5 мл и продолжительность 20 ч.

Оказалось, что независимо от содержания воды реакция во всех трех случаях завершалась полным фазовым переходом гематита в магнетит. Показано, что присутствие воды в смеси даже в количестве 50 % (опыт 8, табл. 3) не тормозит реакцию превращения гематит — магнетит, хотя в чистой воде гематит при этих условиях остается стабильным и не трансформируется в магнетит даже при температуре 1050 °С [7]. Следовательно, основной фактор успешного синтеза магнетита при термальной

Таблица 3. Влияние ацетона и его смесей с этиловым спиртом и водой на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита (по данным рентгенофазового анализа продуктов реакции)

Table 3. Influence of acetone and its mixtures with ethanol and water on magnetite synthesis in the process of thermal treatment of hematite (from data of X-ray phase analysis of products of reaction)

Номер опыта	Условия проведения опыта			
	Реагент	Объем реагента, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
<i>Гематит</i>				
1	Ацетон	1,5	300	44
<i>Гематит + магнетит</i>				
2	"	1,5	340	20
<i>Магнетит</i>				
3	"	1,5	400	1
4	"	1,0	400	20
5	"	0,5	400	23
6	Ацетон/этиловый спирт (1 : 2)	1,5	400	20
7	Ацетон/вода (2 : 1)	1,5	400	20
8	" (1 : 1)	1,5	400	20

Таблица 4. Влияние уксусной кислоты на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита (по данным рентгенофазового анализа продуктов реакции)

Table 4. Influence of acetic acid on magnetite synthesis in the process of thermal treatment of hematite (from data of X-ray phase analysis of products of reaction)

Номер опыта	Условия проведения опыта		
	Объем реагента, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
<i>Гематит + магнетит</i>			
1	1,5	300	44
3	1,0	400	1
<i>Магнетит</i>			
2	1,5	340	20
4	1,3	400	23
5	1,0	400	20

обработке гематита — присутствие в реакционной среде органических реагентов, благоприятствующих восстановлению части трехвалентного железа гематита до двухвалентного состояния в процессе формирования магнетитовой структуры.

Кроме того, было изучено также влияние безводной уксусной кислоты на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита в зависимости от температуры и продолжительности экспериментов (табл. 4). Опыты проводились в отсутствие воды, как и в случае с бензолом, однако температура фазовых превращений в уксусной кислоте была намного ниже, чем в бензоле. Так, присутствие уксусной кислоты в реакции способствовало образованию магнетита в продолжительных опытах уже при температуре 300 °С (опыт 1, табл. 4). Полное превращение гематита в магнетит наблюдается при температуре 340 °С в опыте продолжительностью 20 ч, хотя оно не заканчивается и при температуре 400 °С в кратковременном опыте продолжительностью 1 ч даже если содержание уксусной кислоты составляет 1,0 мл (опыт 3, табл. 4). Однако увеличение продолжительности опытов до 20 и 23 ч приводит к полному завершению реакции независимо от количества реагента.

Необходимо отметить, что магнетит был успешно синтезирован также в присутствии в реакционной среде 1,4 мл амида муравьиной кислоты HCONH_2 при температуре 400 °С и продолжительности опыта 21 ч.

Таким образом, оптимальная для фазового превращения гематита в магнетит в безводных чисто органотермальных условиях в присутствии углеводородов бензола и гексана температура — 450—500, а для безводной уксусной кислоты — 300—340 °С. В опытах, проведенных в органотермальных условиях в присутствии небольшого и умеренного количества воды в реакционной смеси в этиловом спирте, она составляла 300—340, а в ацетоне и в водно-спиртовых его растворах — 340—400 °С. Наличие большого количества воды в смесях с ацетоном в реакционной среде не влияет на температуру фазового перехода гематит — магнетит, хотя в чистой воде в указанном интервале температуры гематит вполне устойчив. Следовательно, необходимое условие успешного синтеза магнетита из исходного гематита — присутствие органических реагентов,

которые при нагревании в закрытом автоклаве распадаются за счет пиролиза и восстанавливают часть ионов трехвалентного железа в гематите, способствуя тем самым его трансформации в магнетит.

Выводы. 1. Разработан новый метод синтеза микрокристаллов магнетита на базе кристаллов гематита в присутствии органических реагентов разной природы (бензол, толуол, гексан, этиловый спирт, ацетон, уксусная кислота, амид муравьиной кислоты) в органотермальных условиях в автоклавной технике. Установлены оптимальные режимы синтеза фазово-чистых микрокристаллов магнетита в зависимости от природы реагента.

2. Установлено, что оптимальная для фазового превращения гематита в магнетит в чисто органотермальных условиях в присутствии углеводородов бензола и гексана в реакционной камере автоклава температура — 450—500, для водяной уксусной кислоты — 300—340 °С.

3. Показано, что для синтеза магнетита в водных растворах этилового спирта оптимальная температура 300—340, а в растворах ацетона — 340—400 °С. Наличие воды в достаточном количестве (около 30 и 50 об. % в растворах ацетона) в реакционной среде не влияет на температуру фазового перехода гематит — магнетит. Основной фактор успешного синтеза магнетита — присутствие органических реагентов, которые в температурных условиях опытов служат восстановителями ионов трехвалентного железа в структуре гематита.

4. Установлено, что магнетит успешно образуется также при органотермальной обработке в бензоле вюстита, в котором ионы железа двухвалентны. При этом в условиях проведенных опытов устанавливается окислительно-восстановительное равновесие, способствующее окислению двухвалентных ионов железа с формированием магнетитовой структуры и образованием атомарного железа.

Эта работа стала возможной благодаря постановке задачи и непосредственному участию в решении ряда проблемных вопросов эксперимента известного ученого в области экспериментальной минералогии доктора геол.-минерал. наук, профессора Георгия Тихоновича Остапенко. Светлой его памяти авторы посвящают эту статью.

1. *Alcala M.D., Criado J.M., Real C. et al.* Synthesis of nanocrystalline magnetite by mechanical alloying of iron and hematite // *J. Mater. Sci.* — 2004. — **39**. — P. 2365—2370.
2. *Bocanegra-Dias A., Mohallem N.D.S., Sinisterra R.D.* Preparation of a ferrofluid using cyclodextrin and magnetite // *J. Braz. Chem. Soc.* — 2001. — **14**, No 6. — P. 1—11.
3. *Breitzer J., Lisensky G.* Synthesis of aqueous ferrofluid // *J. Chem. Educ.* — 1999. — **76**. — P. 943—948.
4. *Endom A., Hedden K., Lenmann G.* Reduction of hematite with hydrogen // *Arch. Eisenh. u. St. — 1964.* — **35**. — P. 577—584.
5. *Fischer W.R., Schwertmann U.* The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide // *Clays and Clay Miner.* — 1975. — **23**, No 1. — P. 33—37.
6. *Kawaski E., Sanscrainte J., Walsh T.J.* Kinetics of reduction of iron oxide with carbon monoxide and hydrogen // *Amer. Inst. Chem. Eng.* — 1962. — **8**. — P. 48—52.
7. *Kolb E.D., Caporaso A.J., Laudise R.F.* Hydrothermal growth of hematite and magnetite // *J. Cryst. Growth.* — 1973. — **19**. — P. 242—246.
8. *Matthews A.* Magnetite formation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal conditions // *Amer. Miner.* — 1976. — **61**. — P. 927—932.
9. *Mendoza M.E., Donado F., Silva R., Perez M.A.* Magnetite microcrystals for magneto-rheological fluids // *J. Phys. and Chem. Solids.* — 2005. — **66**. — P. 927—931.
10. *Nabi G., Lu W.K.* Reduction kinetics of hematite to magnetite in hydrogen water vapour mixtures // *Trans. Metall. Soc. Amer. Inst. Mech. Eng.* — 1968. — **242**. — P. 2471—2477.
11. *Roca A.G., Morales M.P., Serna C.J.* Synthesis of monodispersed magnetite particles from different organometallic precursors // *IEEE Trans. Magn.* — 2006. — **42**, No 10. — P. 3025—3029.
12. *Sun S., Zend H.* Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2002. — **124**, No 28. — P. 8204—8205.
13. *Tang J., Myets M., Bosnick K.A., Brus L.E.* Magnetite Fe₃O₄ nanocrystals : spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics // *J. Phys. Chem. B.* — 2003. — **107**, No 30. — P. 7501—7506.

Поступила 10.02.2011

Б.М. Мицюк, Н.В. Гузь, В.О. Куц

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ НА СИНТЕЗ МАГНЕТИТУ

Розроблено новий метод синтезу магнетиту в процесі органотермальної обробки гематиту в присутності органічних реагентів різної природи (бензол, толуол, гексан, етиловий спирт, ацетон, оцтова кислота, амід мурашиної кислоти). Показано, що оптимальною для фазового перетворення гематиту в магнетит у присутності бензолу є температура 450—500, для льодяної оцтової кислоти — 300—340 °С, у водовмісних розчинах етилового спирту — 300—340, в розчинах ацетону — 340—400 °С. Встановлено, що присутність води в реакційному середовищі не впливає на температуру фазового переходу гематит — магнетит. Виявлено, що магнетит успішно утворюється також внаслідок органотермальної обробки вюститу в бензолі.

В.М. Mitsyuk, N.V. Guz, V.A. Kuts

EFFECT OF THE NATURE OF ORGANIC REAGENTS ON MAGNETITE SYNTHESIS

The authors have developed a new method of magnetite synthesis in the process of organo-thermal treatment of hematite in the presence of various organic reagents such as benzene, toluene, hexane, ethanol, acetone, acetic acid and amido-formic acid, and determined the optimum physico-chemical conditions of magnetite phase-pure microcrystals synthesis with the dimensions similar to those of the initial hematite crystals (1—5 μm).

The optimal temperature for hematite — magnetite phase transformation under water-free organo-thermal conditions in the presence of benzene is 450—500 °C and of glacial acetic acid is 300—340 °C. In water-containing ethanol solutions, the optimal temperature is 300—340 °C and in acetone solutions — 340—400 °C. Presence of sufficiently large amounts of water (about 30 and 50 % mixed with acetone) in the reaction medium does not influence the temperature of hematite — magnetite phase transformation. Consequently, the main condition of successful synthesis of magnetite is the presence of organic reagents — reducers of ferric iron ions in the hematite structure.

It was also determined that magnetite is successfully formed in the process of organo-thermal treatment of wustite benzene containing ferrous ions. It indicates that under the experimental conditions, the oxid-redox equilibrium is established promoting partial oxidation of ferrous ions and formation of the magnetite structure.