

Список использованных источников

1. Секачева А.Ю., Рунина К.И., Синтез люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов твердофазным методом// Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 4(227). – С. 80–82
2. Рахимов Р.Х., Ермаков В. П., Рахимов М.Р., Фононный механизм преобразования в керамических материалах, // Computational nanotechnology. – 2017. – № 4. – С. 21–35.
3. Рахимов Р. Патент США № US 6,200,501 B1, 13.03.2001

УДК 544.163'165:541.

В.В. Паньков¹, А.С. Тимоненкова¹, К.М. Зубко¹, Т.Г. Шутова²

¹Белорусский государственный университет,

²Институт химии новых материалов, НАН РБ
. Минск Беларусь

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА Fe₃O₄/ ФУМАРАТ АЛЮМИНИЯ

Аннотация. Методом мягкой химии проведён синтез магнитного композита Fe₃O₄/Al-Fumarate. Проанализирован фазовый состав, магнитные свойства и влагопоглощение в зависимости от соотношения компонентов в композите.

V.V. Pankov¹, A.S. Timonenkova¹, K. M. Zubko¹, T.G. Shutova²

Belarusian State University

Institute of Materials Science NAN RB

Minsk, Belarus

SYNTHESIS AND STUDY OF THE Fe₃O₄/ALUMINUM FUMARATE COMPOSITE PROPERTIES

Abstract. The Fe₃O₄/Al-Fumarate magnetic composite was synthesized using the mild chemistry method. The phase composition, magnetic properties and moisture absorption were analyzed depending on the ratio of composite components.

Введение

Металлоорганические каркасы (MOFs) привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам, включая высокую пористость, большую площадь поверхности и легко перестраиваемый каркас. Эти особые свойства желательны во многих приложениях, таких как адсорбция, катализ, доставка лекарств и хранение газа. MOF фумарат алюминия (Al-фум.) обладает хорошей водостойкостью и может адсорбировать органические соединения под воздействием УФ-излучения. Эксперименты по адсорбции и хранению газов показали, что Al-фум. также демонстрирует высокие показатели поглощения CO_2 и CH_4 . Вместе с тем сорбенты должны хорошо регенерироваться для повторного использования. Поэтому присутствие магнитной фазы в сорбенте помогает быстро и легко отделять твердую фазу от раствора, и введение дополнительно магнитных наночастиц улучшает качество сорбента [1]. Комбинации MOF и магнитных наночастицы композита имеют очевидные преимущества в разделении и имеют потенциал для широкого применения.

Методы исследования

Для получения дисперсии магнетита готовили водные растворы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Полученный общий раствор солей железа добавили к раствору гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке, постоянно контролируя $\text{pH} \approx 11$. Для синтеза магнитных композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1}:x$ на основе фумарата алюминия выбран подход, при котором структура MOF будет формироваться на магнетите с небольшими размерами частицами (~30 нм). Для получения фумарата алюминия готовили растворы сульфата алюминия, фумаровой кислоты и гидроксида натрия. Далее, путем смешивания растворов, получали суспензию магнетита, с различным соотношением масс магнетита и фумарата алюминия. Для этого раствор гидроксида натрия, прилили к раствору фумарата алюминия и к полученному раствору добавили дисперсию магнетита. Смесь прибавляли к раствору сульфата алюминия при постоянном перемешивании. Выпавший коричневатый осадок отделили и промыли с использованием водоструйного насоса. Полученный осадок сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе 24 ч, затем в вакуумном сушильном шкафу при $130\text{ }^\circ\text{C}$ 24 ч.

ИК-спектроскопия для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1}:x$ была выполнена на приборе Tensor 27 ("Bruker", США) с таблетками KBr. Сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 использовали для характеристики морфологии образцов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на

рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с излучением $\text{Co K}\alpha 1$ ($\alpha = 1,79021^\circ \text{\AA}$). Поглощение воды измеряли с помощью анализатора влажности МАХ 50 Radwag. Для определения массовой доли магнетита в композитах использовали известную методику определения общего железа с о-фенантролином.

Результаты и обсуждение

Показано, что массовые доли магнетита в частицах композита, определенные анализом с о-фенантролином и рассчитанные по соотношению удельных намагниченностей насыщения композитов и магнетита, хорошо согласуются друг с другом (таблица 1). Экспериментальные значения соотношения компонентов в композитах оказались примерно на 30 % ниже теоретически задаваемой доли магнетита, поскольку в расчетах не учитывалась вода, поглощаемая композитами на основе Al-фум в условиях реальных температуры окружающей среды и относительной влажности. Водопоглощение, в рассматриваемом случае, как было установлено, может достигать 0,35 г/г композита.

Таблица 1 - Состав и магнитные свойства композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-фум}$.

Состав 1:х	ω , г/г			$T_{\text{Кюри}}$, К	Намагниченность, emu/г
	Теория	Эксперимент			
		Анализ с о-фенантролином	Анализ по намагниченности		
Fe_3O_4	1.00	0.980	1.000	810	23.0
1:1	0.50	0.342	0.326	805	7.5
1:5	0.17	0.114	0.109	800	2.5
1:10	0.09	0.057	0.057	760	1.3
1:20	0.05	0.039	0.035	750	0.8
1:50	0.02	0.013	0.011	730	0.3

Спектры рентгеновской дифракции композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-фум}$ представлены на рис. 1.

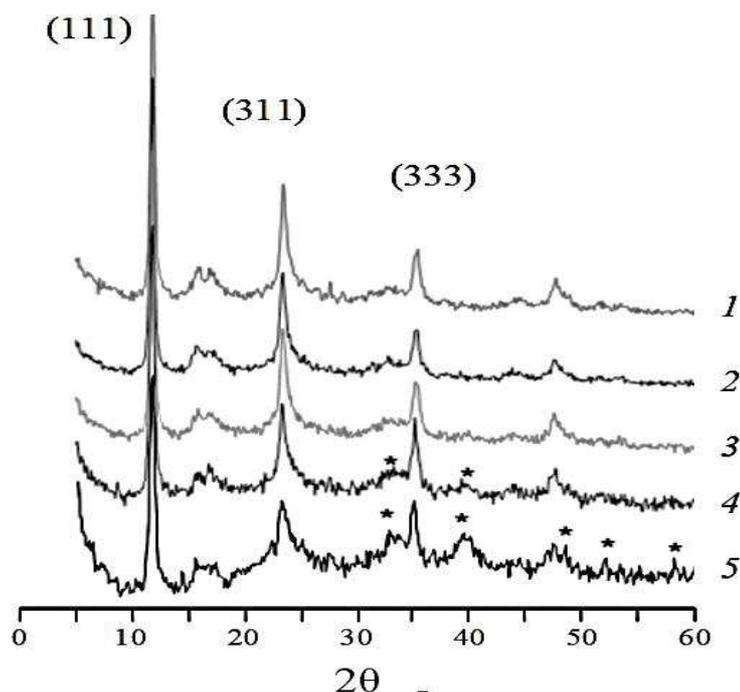


Рис.1 - Спектры рентгеновской дифракции после сушки в вакууме для образцов: 1- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:50}$ 2- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:20}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:5}$, 3- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:10}$, 4- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:5}$, 5- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:1}$, (*- дифракционные рефлексы, принадлежащие Fe_3O_4)

Дифракционные рефлексы, соответствующие плоскостям отражения фумарата алюминия, пронумерованы и совпадают с положением и интенсивностью рефлексов в спектрах Al-фум. В спектрах композитов, содержащих 0,34 г/г магнетита, также присутствуют широкие рефлексы в области углов 2θ 35,5 и 42, характерные для плоскостей отражения магнетита {311} и {400}. Некоторые дифракционные рефлексы магнетита перекрываются с рефлексами Al-fum и проявляются как уширение или продолжение основного интенсивного рефлекса композитов, например, при $2\theta \sim 35,5$. Дифракция магнетита малозаметна в рентгеновских спектрах композита с массовой долей магнетита 0,11 г/г и совсем не проявляется при меньших значениях соотношений компонентов. Хотя иные методы подтверждают наличие магнитной фазы в этих образцах.

Стоит отметить, что интенсивность рентгеновских рефлексов возрастает после сушки композитов в вакуумной печи в течение 24 ч и сопровождается некоторым изменением относительной интенсивности пиков при сохранении их положения. Высушивание Al-фум. скорее всего приводит к его активации [6]. Относительно небольшая интенсивность рефлексов Fe_3O_4 наблюдается даже в образце с 1:1. В отличие от рентгеновских рефлексов фумарата алюминия, пики фазы оксида железа уширены. Объяснение этого известного явления для

наночастиц состоит в том, что, в основном, на их поверхности образуется слой, характеризующийся незавершенностью процессов кристаллизации структуры шпинели, существованием дефектности и нарушением распределения катионов по подрешеткам кристаллической структуры. Доля поверхностного слоя мелкодисперсных частиц магнетита обычно велика, что приводит к уменьшению их намагниченности в сравнении с объемным материалом.

ИК спектры (рис. 2) были использованы для идентификации образованных связей и функциональных групп в композиционных структурах. Широкие пики с максимумами в области 3435 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям —OH группы, свидетельствуют о наличии сорбированной воды. Колебания группы —CH_2 органических фрагментов ($2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$) слабо выражены. Полосы 1607 и 1427 см^{-1} можно связать с асимметричными и симметричными валентными колебаниями карбоксильных групп фумарата. Спектр композита в диапазоне $480\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, по-видимому, является суперпозицией колебаний связи Al—O в фумарате алюминия, для которой характерны пики 1004 и 810 см^{-1} .

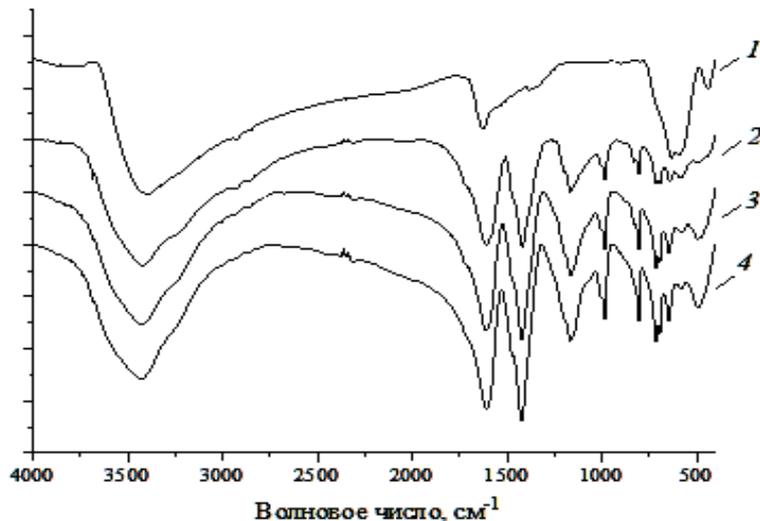


Рис. 2 - ИК спектры образцов Fe_3O_4 , 2- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:0,36}$, 3- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:1,1}$, 4- Al-Fumarate , полосы поглощения магнетита проявляются только в образцах с массовой долей $0,11\text{ г/г}$ и более.

Для связи Fe—O в соединениях со структурой шпинели обычно наблюдаются две полосы поглощения. Одна приписывается к валентному колебанию тетраэдрической группы $\text{Fe}^{3+}\text{—O}^{2-}$ и вторая полоса объясняется валентным колебанием октаэдрической группы $\text{Fe}^{3+}\text{—O}^{2-}$ [2]. В данном случае наблюдается одна широкая полоса поглощения в районе 500 см^{-1} .

Путем анализа зависимости влияния массовой доли магнетита на поглощение воды композитами было установлено, что поглощение воды снижается с ростом массовой доли магнетита.

Исследование магнитных свойств композитов осуществлялось по температурной зависимости их магнитной восприимчивости и удельной намагниченности. Кривые зависимости магнитной восприимчивости от температуры показывают, что магнитная фаза в композите является ферромагнитной (рис.3).

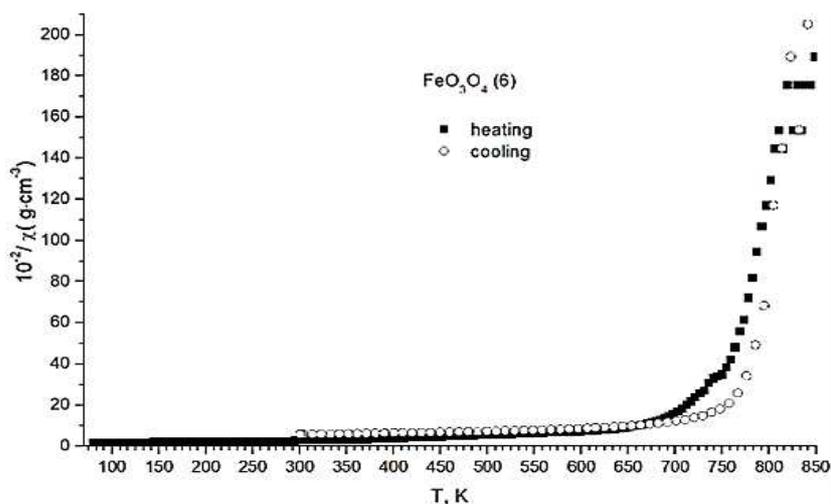


Рис.3 - Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образца композита Fe₃O₄/Al-Fumarate-1:1,1.

По температурным зависимостям этих двух магнитных характеристик имеется возможность определить для них значения температуры Кюри. Эти данные приведены в таблице 1. Для исходных наночастиц магнетита температура Кюри (858 K) оказалось немного меньше, чем её значение для объёмного материала. Этот факт известен для систем наночастиц и также объясняется существованием на них поверхностного слоя с несовершенной кристаллической и магнитной структурой [3]. В работе установлено, что уменьшение количества магнетита в композитах приводит к дальнейшему небольшому снижению температуры Кюри (Табл. 1). Данное обстоятельство может косвенно свидетельствовать о процессе влияния MOF, на поверхность наночастиц магнетита в композитах.

Список использованных источников

1. YIN Liang Liang, KONG Xiang Yin, Facile Synthesis of the Magnetic Metal Organic Framework Fe₃O₄@UiO-66-NH₂ for Separation of Strontium// Biomed Environ Sci, - 2018 - 31(6) - 483-488

2. Fu Y, Wang X. Magnetically separable catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation.// Ind Eng Chem Res. 2011-50(12)- 7210–8

3. Ling-fei CAO; Dan XIE; Ming-xing GUO; H.S. Park; T. Fujita Size and shape effects on Curie temperature of ferromagnetic nanoparticles// Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007 - 17(6)- 0–1455.

УДК 547.395, 547.392.4, 542.973

И.Ю. Приходько, П.В. Бердникова, З.П. Пай, Т.Б. Хлебникова

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирск, Россия

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИ ЦЕННЫХ ВЕЩЕСТВ,
МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ,
ИЗ ТАЛЛОВЫХ МАСЕЛ – ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

Аннотация. Основным компонентом талловых масел - побочного продукта целлюлозного производства, являются ненасыщенные жирные кислоты, удобный субстрат для получения коротких карбоновых кислот. Окисление талловых масел пероксидом водорода в мягких условиях (катализатор- $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$) приводит к образованию нонановой, азелаиновой и адипиновой кислот.

I.Yu. Prikhodko, P.V. Berdnikova, Z.P. Pai, T.B. Khlebnikova

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia

**OBTAINING VALUABLE PRODUCTS, MONO- AND
DICARBOXYLIC ACIDS, FROM TALL OILS –
BY-PRODUCT OF PULP INDUSTRY**

Abstract. The main components of tall oils, a by-product of pulp industry, are unsaturated fatty acids, a convenient substrate for the production of short carboxylic acids. Oxidation of the tall oils with hydrogen peroxide under the mild conditions (catalyst $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$) leads to the formation of nonanoic, azelaic, and adipic acids.