Фролова Л.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФЕРИТИЗАЦІЇ В СИСТЕМІ CO^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} -ОН- ПІД ДІЄЮ КОНТАКТНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПЛАЗМИ

На цей час сфера використання феритів кобальту розширюється. Вони використовуються як сучасні сенсори, каталізаторів, для виготовлення постійних магнітів, в медицині як складники композитних матеріалів. Пов'язано це з набором унікальних властивостей, що поєднують високу стабільність, коерцитивної силу, намагніченість насичення, коефіцієнт анізотропії, коефіцієнт прямокутності, нетоксичність. Однак у чисельних дослідженнях наводяться різні дані, що стосуються їх функціональних характеристик. Пов'язано це з тим, що магнітні властивості фериту кобальту визначаються багатьма факторами, серед яких основними є обрана технологія одержання та її параметри.

У роботі досліджувався вплив вихідного рН розчину на феритизацію в системі Fe^{2+} - Co^{2+} - SO_4^{2-} -ОН-. Ферит кобальту отримували комбінованим методом співсаджень та обробки контактної низькотемпературною нерівноважною плазмою. рН варіювали в діапазоні 7-12. Фазовий склад визначали рентгенофазовим аналізом. Магнітні властивості за допомогою вібраційної магнітометрії.

Дослідження показали, що обробка КНП сприяє феритизації. При цьому, варіюючи початкове значення рН, можна отримувати продукти, що володіють різними технологічними характеристиками.

Зі збільшенням початкового значення рН зменшується швидкість окиснення, а ступінь кристалічності кінцевого продукту збільшується і магнітні показники (намагніченість насичення, коерцитивна сила) також стрімко збільшуються. Утворення фериту кобальту відбувається при вихідному рН = 11-12.

Ключові слова: ферит кобальту, намагніченість насичення, контактна низькотемпературна нерівноважна плазма, співсаджень.

Постановка проблеми. На цей час сфера використання феритів кобальту розширюється. Вони використовуються як сенсори, каталізатори, для виготовлення постійних магнітів, в медицині, як складові сучасних композитів тощо [1–3]. Пов'язано це з набором унікальних властивостей, що поєднують стабільність, нетоксичність, високу коерцитивну силу, намагніченість насичення, коефіцієнт анізотропії, коефіцієнт прямокутності [4–7]. Однак у чисельних дослідженнях наводяться різні дані, що стосуються їх магнітних характеристик. Значення коерцитивної сили, намагніченість насичення фериту кобальту змінюються в широкому діапазоні значень. Пов'язано це з тим, що магнітні властивості визначаються багатьма факторами, серед яких основними є технологія одержання та параметри її проведення.

Одним з найперспективніших методів є технологія отримання фериту кобальту шляхом співсаджень гідроксидів з наступним їх окисненням під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми (КНП). Змінюючи технологічні параметри обробки КНП, можна в певних межах керувати магнітними характеристиками кінце-

вого продукту. Щодо складності хімізму процесу феритизації у присутності катіонів кобальту можна знайти інформацію в роботі [8]. При цьому дуже важко контролювати процес окислення сполук феруму (II), щоб отримати цільовий продукт заданого фазового складу.

Постановка завдання. Плазмові технології одержання феритів можна вважати одним з перспективних способів отримання фериту кобальту. Чисельні дослідження показали, що основні впливові фактори для гідрофазних технологій з використанням КНП – це склад вихідної суміші, рН вихідного розчину, параметри плазмового розряду. Під час розгляду впливу рН на фазоутворення магнетиту, феритів нікелю та мангану було встановлено, що це найважливіший параметр, який впливає на фазовий склад кінцевих продуктів. В деяких роботах кислотність вихідного розчину розглядається як параметр для управління фазовим складом феритів різного складу у гідрофазних технологіях [9–11].

У цьому дослідженні ставилося завдання вивчення кінетики процесу окиснення залежно від вихідного рН в системі Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} -ОН- під дією КНП.

Мета цієї роботи – вивчення впливу обробки контактної нерівноважної плазми на процес окислення в системі Fe^{2+} - Co^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , вибір оптимального рН для феритизації з отриманням фериту кобальту з високими магнітними характеристиками.

Виклад основного матеріалу дослідження. В ході експериментів використовували розчини ферум(II) сульфату та кобальт сульфату. Використовували 0,5 М розчини сульфатів. Осадження гетерополігидроксидів (ГПГ) проводили 1 М розчином натрію гідроксиду. Запропонована плазмо-хімічна феритизація докладно описана у роботах [10–12]. Діапазон зміни рН 7–12 з кроком 1 од. Кислотність середовища розчину визначали через рівні проміжки часу за допомогою рН-метра рН-150МІ. Після обробки отримані осадки були промиті і висушені для подальшого дослідження.

Фазовий склад отриманих зразків визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 в $\text{Cu-K}\alpha$ - монохроматизованому випромінюванні.

Були виконані експерименти по дослідженню впливу вихідного рН розчину на кінетику зміни рН, фазовий склад, а також магнітні властивості отриманого продукту.

На рисунку 1 спостерігається спочатку стрімка зміна рН, а потім більш плавне зменшення рН з подальшою його стабілізацією. Падіння рН свідчить про проходження процесу окислення сполук ферум(II) до ферум(III). Подальше встановлення цих показників на постійному рівні вказує на досягнення рівноважного стану. Початкова точка А відповідає утворенню сполук загального складу $\text{Me}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{OH})_2$. Точка В вказує на перетворення ГПГ в проміжну сполуку, трансформація якої закінчується в точці D. Точка D відповідає перетворенню інтермедиату на немагнітний ферум оксигідроксид, дефектну структуру типу маггеміту або шпінельну фазу фериту в залежності від вихідного рН. Постійне значення рН забезпечується станом хімічної рівноваги між маточним розчином та продуктами реакції. Повне окиснення сполук ферум(II) призводить до різкого зниження рН в точці В, що вказує на закінчення всіх хімічних реакцій в розчині.

На рисунку 1 чітко простежується два основні механізми окислення, тобто існує два шляхи окислення $\text{Co}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{OH})_2$, перший з формуванням шпінельної структури, що відповідає точці D за високому значенні рН. Другий – це формування немагнітних сполук за рН=7–9.

У ході експериментів було встановлено, що на диференціальній кривій зміни рН в процесі окис-

Рис. 1. Залежність рН від часу обробки КНП для початкових рН =7-12 в системі Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , $\text{C}[\text{FeSO}_4]/\text{C}[\text{CoSO}_4]=2$

лення спостерігаються характерні екстремуми (рис. 2). При цьому перший відповідає початку утворення проміжного продукту, другий – формуванню кінцевого продукту. Закінченням процесу окислення є стабілізація рН в часі. Для опису кінетики окислення було розглянуто три величини: час окиснення по першій стадії (t_1), загальний час окиснення (t_{sum}), середня швидкість зміни показника рН ($\theta_{\text{ср}} = \Delta\text{pH}/\Delta t$), яка визначається як відношення зміни одиниць рН до часу обробки. Залежність значення інтегральної середньої швидкості зміни рН від початкової кислотності розчину має екстремальний характер, причому максимальне значення $\theta_{\text{ср}}$ відповідає максимальній швидкості окислення. На диференціальній кривій екстремум відповідає певному перетворенню. Причому перший максимум – утворенню інтермедиату, другий – утворенню кінцевого продукту.

Зниження вихідного рН в розчині спричиняє утворення гетитоподібної структури замість шпінельної. Можливість утворення гетитоподібної структури можна пояснити кінетикою перетворення вихідної сполуки (перша стадія реакції). Тобто наявність нестійких ГПГ, що легко руйнуються, сприяє утворенню саме оксигідроксидів за рН=5–8. Утворення гетитоподібної структури викликане високою швидкістю першої стадії реакції. Можна припустити, що утворення шпінельної фази можна індукувати шляхом регулювання швидкості окислення.

Наприклад, утворення шпінельної фази зумовлено повільним окисленням сполук у лужному середовищі. Було встановлено, що збільшення рН у розчині призводить до зниження швидкості пер-

Рис. 2. Залежність диференційних кривих pH від часу обробки КНП для початкових pH = 7-12 в системі Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , $\text{C}[\text{FeSO}_4]/\text{C}[\text{CoSO}_4]=2$

Рис. 3. Залежність часу повного окислення для першої стадії (1) та повного окислення (2) та загальної зміни pH від вихідного pH в системі Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-

Рис. 4. Залежність коерцитивної сили та намагніченості насичення від pH

шої гетерогенної реакції, як показано на рисунку 3. Зокрема, зменшення часу реакції t1 характерно для перетворення гетерополігидроксидів в оксигідрокси за низького pH.

Тобто швидкість процесу окислення визначається pH розчину за інших рівних умов. Низькі значення pH призводять до утворення немагнітних фаз. Підвищення pH уповільнює процес окислення гідроксидів $\text{Fe}(\text{II})$ до тривалентного і приводить до утворення фериту. Це підтверджується залежністю магнітних характеристик від pH вихідної суспензії (рис. 4). Максимальне значення намагніченості насичення і коерцитивної сили відповідає pH = 12.

Висновки. Дослідження показали, що контактна низькотемпературна нерівноважна плазма сприяє феритизації за pH=11-12. При цьому, варіюючи початкове значення pH, можна отримувати продукти, що мають різний фазовий склад.

За даними рентгеновського дослідження при збільшенні вихідного значення pH суспензії ступінь кристалічності та магнітні характеристики кінцевого продукту збільшуються.

Список літератури:

1. Ai L. et al. Activated carbon/ CoFe_2O_4 composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water, *Chemical Engineering Journal*, 2010. 156. 2, P. 243-249.
2. Kumbhar V. S. et al. Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nano-flakes for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 2012. 259, P. 39-43.
3. Saffari J. et al. Sonochemical synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles and their application in magnetic polystyrene nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. 20. 6, P. 4119-4123.
4. Munjal S. et al. Citric acid coated CoFe_2O_4 nanoparticles transformed through rapid mechanochemical ligand exchange for efficient magnetic hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019. 477, P. 388-395.
5. Wu X. et al. PEG-assisted hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles with enhanced selective adsorption properties for different dyes. *Applied Surface Science*, 2016. 389, P. 1003-1011.
6. Senthil V. P. et al. Study of structural and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanostructures. *Chemical Physics Letters*, 2018. 695, P. 19-23.
7. Ciomaga C. E. et al. Functional properties of percolative CoFe_2O_4 - PbTiO_3 composite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 775, P. 90-99.
8. Gorski C. A. et al. Thermodynamic characterization of iron oxide-aqueous Fe^{2+} redox couples. *Environmental science & technology*, 2016. 50. 16, P. 8538-8547.

9. Pourgolmohammad B., Masoudpanah S. M., Aboutalebi M. R. Effect of starting solution acidity on the characteristics of CoFe_2O_4 powders prepared by solution combustion synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017. 424, P. 352–358.
10. Фролова, Л. А. Дослідження процесу одержання фериту купруму плазовим методом. *Вчені записки «Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського»*. Сер. Технічні науки, 2019. 30 (69), № 3, С. 47–53.
11. Фролова, Л.А., Півоваров, О.А. Умови отримання магнетиту під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. *Вчені записки «Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського»* Сер.: Технічні науки, 2019. 30 (69). 5, С. 76–79.
12. Frolova, L.A., Derhachov, M.P. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Spinel. *Nanoscale Research Letters*, 2017.12(1), P. 505-517.

**Frolova L.A. INVESTIGATION OF THE FERRITIZATION PROCESS
IN THE CO^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- BY ACTION OF CONTACT
NON-EQUILIBRIUM LOW-TEMPERATURE PLASMA**

Currently, the use of cobalt ferrites is expanding. They are used as modern sensors, catalysts, for the manufacture of permanent magnets, in medicine, as components of modern composites. This is due to a set of unique properties that combine high stability, non-toxicity, high coercive force, saturation magnetization, anisotropy coefficient, straightness coefficient. However, in numerous studies, various data are provided regarding their functional properties. This is due to the fact that the magnetic properties are determined by many factors, among which the main ones are the chosen production technology and its parameters.

The effect of the initial pH of the solution on the ferritization in the Fe^{2+} - Co^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- system was investigated. Cobalt ferrite was obtained by a combined method of coprecipitation and treatment with contact low-temperature nonequilibrium plasma. the pH varied in the range of 7-12. The phase composition was determined by X-ray phase analysis. Magnetic properties by vibration magnetometry.

Studies have shown that the treatment of CNP promotes ferritization. In this case, varying the initial pH value, you can get products with different technological characteristics.

As the initial pH value increases, the oxidation rate decreases. According to the X-ray study, as the initial pH value of the suspension increases, the degree of crystallinity of the final product increases and the magnetic parameters (saturation magnetization, coercive force) also increase rapidly. The formation of cobalt ferrite occurs at an initial pH = 11-12.

Key words: cobalt ferrite, saturation magnetization, contact low-temperature nonequilibrium plasma, coprecipitation.