

Фролова Л.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ФЕРИТУ КУПРУМУ ПЛАЗМОВИМ МЕТОДОМ

Плазмовим методом синтезований ферит купруму. Проведено порівняльний аналіз рН-статичного та рН-динамічного режиму одержання фериту купруму. Досліджено кінетику процесів. Показано, що використання плазмової технології дає змогу отримувати ферити купруму. Встановлено, що використання рН-статичного методу приводить до утворення немагнітних фаз. Використання рН-динамічного режиму при рН=11 приводить до отримання магнітного фериту купруму з намагніченістю насичення 103,3 А м²/кг і коерцитивної сили 25 Ерстед.

Ключові слова: шпінель, ферит міді, кінетика, магнітні характеристики.

Полікристалічні м'які ферити є магнітними матеріалами, які стабільні, порівняно недорогі, легко виготовляються і мають широке застосування в електроніці, радіоелектроніці, каталізі, медицині. Успішне їх використання в цих галузях вимагає наявність відповідних електричних та магнітних властивостей, які зумовлені, перш за все, структурою [1]. Оскільки шпінельні ферити є важливим класом феримагнітних матеріалів, вони широко вивчаються упродовж багатьох років. З'явилося багато різноманітних методів синтезу, як-от мікроемульсійний, співосадження, золь-гель, гідротермальний, сонохімічний, що дають змогу одержувати ферити за низьких температур [2–7]. Крім того, розробка нових методів синтезу CuFe_2O_4 набуває великого значення через його високу електричну провідність, високу термостійкість і високу каталітичну активність. Ферити купруму стали важливими матеріалами протягом останніх років завдяки можливості їх застосування як газових сенсорів, каталізаторів у літій-іонних батареях, записуючих пристроях високої щільності, ферорідинах [8–10].

Запропонований плазмовий метод має низку переваг: короткотривалість, чистота продукту, простота, енергоефективність і дисперсність кінцевого продукту.

Відомо, що CuFe_2O_4 існує в тетрагональній і кубічній структурах. Тетрагональна структура фериту купруму має обернену структуру шпінелі майже з усіма іонами Cu^{2+} в октаедричних підгратках, а іони Fe^{3+} поділяються між тетраедричною і октаедричною підгратками [11–12]. Кубічна структура має більший магнітний момент, ніж у тетрагонального, тому що там більше іонів міді Cu^{2+} в тетраедричних позиціях порівняно з таким у разі тетрагональної структури.

Таким чином, дослідження впливу умов синтезу фериту купруму потрібне для розуміння зв'язку між структурою, гетерогенністю і фізичними властивостями.

Методика проведення експерименту

Наночастинки CuFe_2O_4 отримували методом хімічного осадження з водного розчину ферум(II) сульфату та купрум(II) сульфату, методом, що детально описаний у роботі «The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of $\text{MnXFe}_3\text{-XO}_4$ Spinels» [5].

Суспензії, що аналізувались під час проведення експерименту, оброблялись у реакторі під дією плазмового розряду протягом сорока хвилин. Кожні дві хвилини вимірювалось змінення показника рН та потенціалу. За отриманими даними для кожної групи розчинів було побудовано графіки залежності рН – час обробки та потенціал – час обробки, які наведені нижче.

Перша серія розчинів оброблялась та аналізувалась при постійному співвідношенні міді до феруму як у фериті та діапазоні рН=7-12.

Зразки другої серії оброблялись за умов, аналогічних першій серії, але відмінність полягала в тому, що кожні дві хвилини активування розчину значення показника рН знову доводилося до свого вихідного значення. Для цього використовувався 0,4н розчин лугу, який додавався по краплях при постійному перемішуванні.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводився на дифрактометрі ДРОН-2. Режим роботи джерела рентгенівського випромінювання 40 кВ, 30 мА. Діапазон кутів сканування 2θ : від 10 до 90°, крок сканування – 0,0001. Магнітні характеристики визначались за допомогою вібраційного магнітометра.

Результати експериментальних досліджень

На рисунках 1 та 2 представлено залежності рН та потенціалу від часу обробки. Спостерігається падіння рН при вихідному рН 7 та 8, при вихідному рН 9-12 можна побачити його стрімке падіння до 20 хвилини активування (це відповідає середині часу активування) та його подальше зростання і встановлення на постійному рівні. При цьому потенціал скачкоподібно зростає. Падіння рН та зростання потенціалу свідчить про проходження процесу окиснення сполук феруму(II) до ферум(III). Зростання значення потенціалу може свідчити про утворення різноманітних окисгеновмісних сполук купруму та феруму в оброблюваній суспензії, оскільки ці метали мають кілька ступенів окиснення. Постійне значення рН наприкінці активування відповідає встановленню рівноваги.

Для аналізу ступеня перетворення реакції була визначена залишкова концентрація катіонів купруму та феруму, тобто концентрація катіонів у фільтраті, після обробки у плазмохімічному реакторі при різних показниках величини рН.

За отриманими результатами побудовано також графік залежності ступеня перетворення від величини рН (рис. 3).

Іонів феруму та купруму в аналізованих розчинах не виявлено. Згідно з розрахованими показниками ступеня перетворення для кожного розчину з різними показниками рН можна зробити висновок, що найбільш сприятливим є рН=11 та рН=12. Ступінь перетворення при цьому становить 100%.

Показник рН можна розглядати як величину, що характеризує процес окиснення. Тому зразки другої серії оброблялись при постійному початковому рН. рН середовища після його вимірювання знову доводився до свого вихідного значення. Таким чином, можна вважати, що об'єм доданого лугу характеризує швидкість процесу окиснення.

У процесі експерименту було встановлено, що на кривій зміни рН та окислювально-відновного потенціалу в процесі окислення спостерігаються характерні екстремуми (рис. 4). При цьому перший відповідає початку утворення проміжного продукту, другий – формуванню кінцевого продукту. Інтервал часу між цими екстремумами – час перетворення проміжного продукту на кінцевий продукт реакції може служити кінетичною характеристикою процесу перетворення проміжного продукту. Закінченням процесу окислення

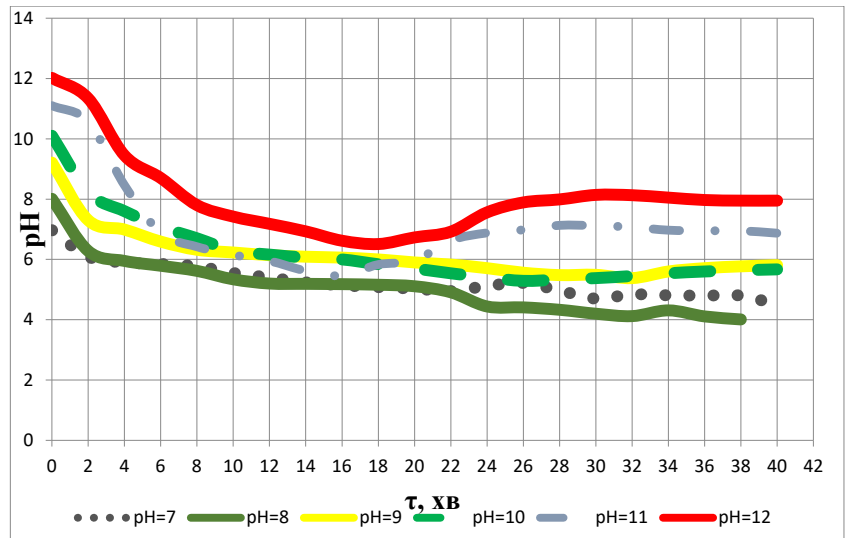


Рис. 1. Графік залежності рН від часу для першої серії зразків

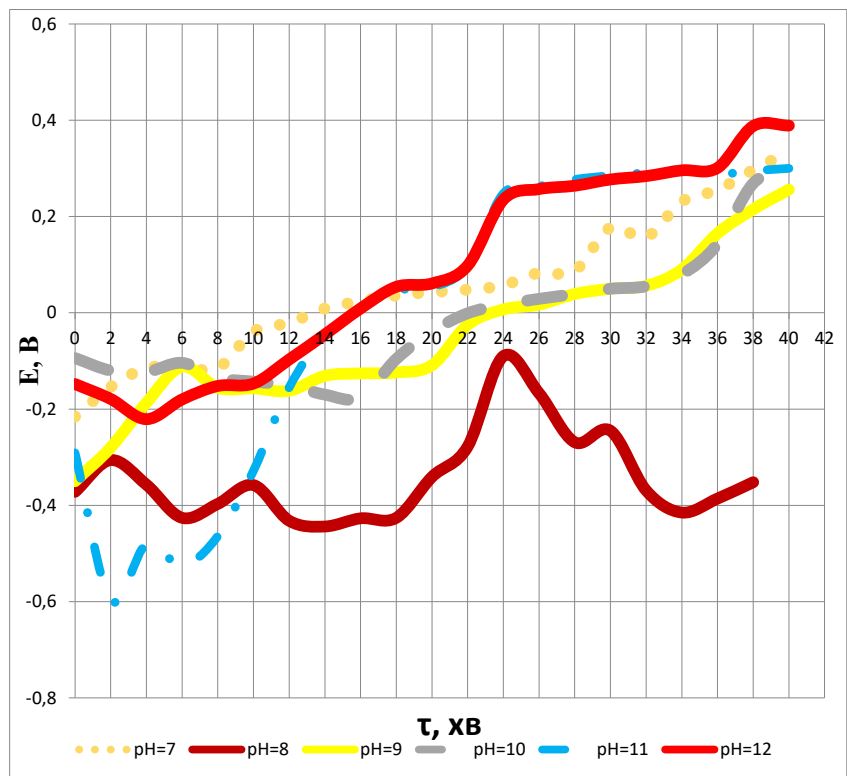


Рис. 2. Залежність потенціалу від часу для першої серії зразків

є реєстрація стрибка потенціалу. Для опису кінетики процесу також використовували об'єм поглиненого луку. Залежність значення об'єму поглиненого луку від початкового рН має екстремальний характер (рис. 5), причому одночасно з ростом амплітудних значень $V_{\text{луку}}$ максимуми кривих переміщуються по осі часу ліворуч. Останнє можна пояснити тим, що на певному етапі процесу перетворення проміжних продуктів кількість вільних катіонів H^+ значна і в цій області швидкість поглинання луку максимальна. Відповідно, зсув максимумів на кривій $V=f(t)$ вліво зі збільшенням значення рН відображає збільшення швидкості перетворення проміжних продуктів

Як видно з графіків, до певного часу рН повільно зменшується. Потім він починає зростати. Зі збільшенням рН вихідного розчину зменшується проміжок часу, коли рН зменшується. Так, при вихідному рН=7 він перестає зменшуватись на 24-й хвилині активування, при рН=8 – на 18-й хвилині, при рН=9 – на 16-й, при рН=10 – на 14-й, при рН=12 – на 12-й і тільки при рН=11 він перестає спадати лише на 24-й хвилині активування. Відповідно, з кожними наступними двома хвилинами активування необхідний об'єм луку для доведення рН до його вихідного значення зменшується. Ця величина в середньому зменшується від 2 мл до 0,1 мл. Потенціал при цьому стрибкоподібно зростає. Лише за умови рН=8 спостерігаються великі стрибки та зменшення потенціалу.

Тобто усі три показники змінюються зі стрибками різної величини. Але загалом можна спостерігати таку тенденцію: приблизно на 16–18-й хвилині рН перестає знижуватись і починає зростати, потенціал також зростає з великими стрибками. Об'єм луку стрімко зменшується, але в деяких точках спостерігаються стрибки, які, відповідно, зумовлені стрибками рН.

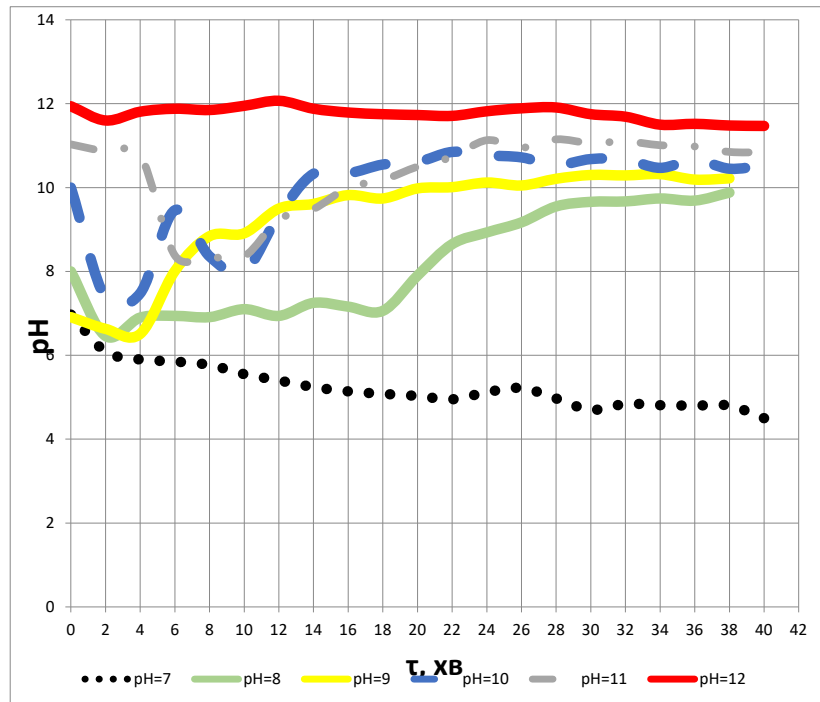


Рис. 3. Графік залежності ступеня перетворення аналізованого розчину від величини рН

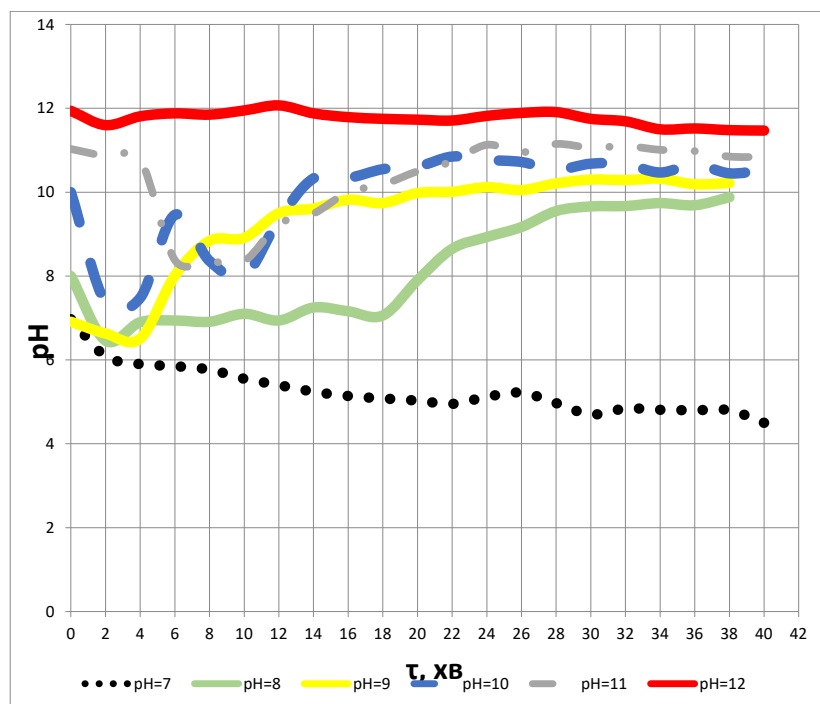


Рис. 4. Графік залежності рН від часу для другої серії зразків

Варто зазначити, що ступінь перетворення при такому виді обробки становив 100% в усіх випадках.

З огляду на ці графіки можна зробити припущення про можливий механізм реакцій, що перебігають під час обробки зразків у плазмо-хімічному реакторі. Кожен із піків на графіку

відповідає перебігу певного процесу. Можна припустити, що процес відбувається в дві стадії, що відбиваються у вигляді двох піків на рис. 5.

До найбільш важливих магнітних характеристик феромагнітного матеріалу можна зарахувати криву намагнічування та петлю гістерезису. З цих залежностей можна визначити основні магнітні параметри магнетиків: індукція, намагніченість, коерцитивна сила, магнітна проникність, магнітна анізотропія та інші. Вигляд кривої намагніченості та петлі гістерезису визначаються магнітною структурою матеріалу, а саме наявністю доменів, взаємодії між ними та їхньою рухливістю, а також магнітними властивостями окремих атомів та молекул. Відповідні петлі оброблялись, узагальнені результати досліджень наведені на рис. 6, 7.

Значення коерцитивної сили та магнітного насичення визначається фазовим складом сполук, які утворюються. В діапазоні зміни рН від 7 до 9 утворюються немагнітні складні оксиди та оксигідрооксиди Fe-Cu, це зумовлено високою швидкістю процесів (рис. 5). У разі підвищення вихідного рН кінцевим продуктом є ферит купруму, який має магнітні властивості.

Збільшення рН до 12 призводить до зниження магнітного насичення за рахунок утворення змішаної оксидно-феритної фази також шляхом прискорення процесу окислення. Тобто залежність швидкості реакції окиснення має екстремальний характер.

Висновки. Дуже перспективним є використання нових технологій одержання феритів

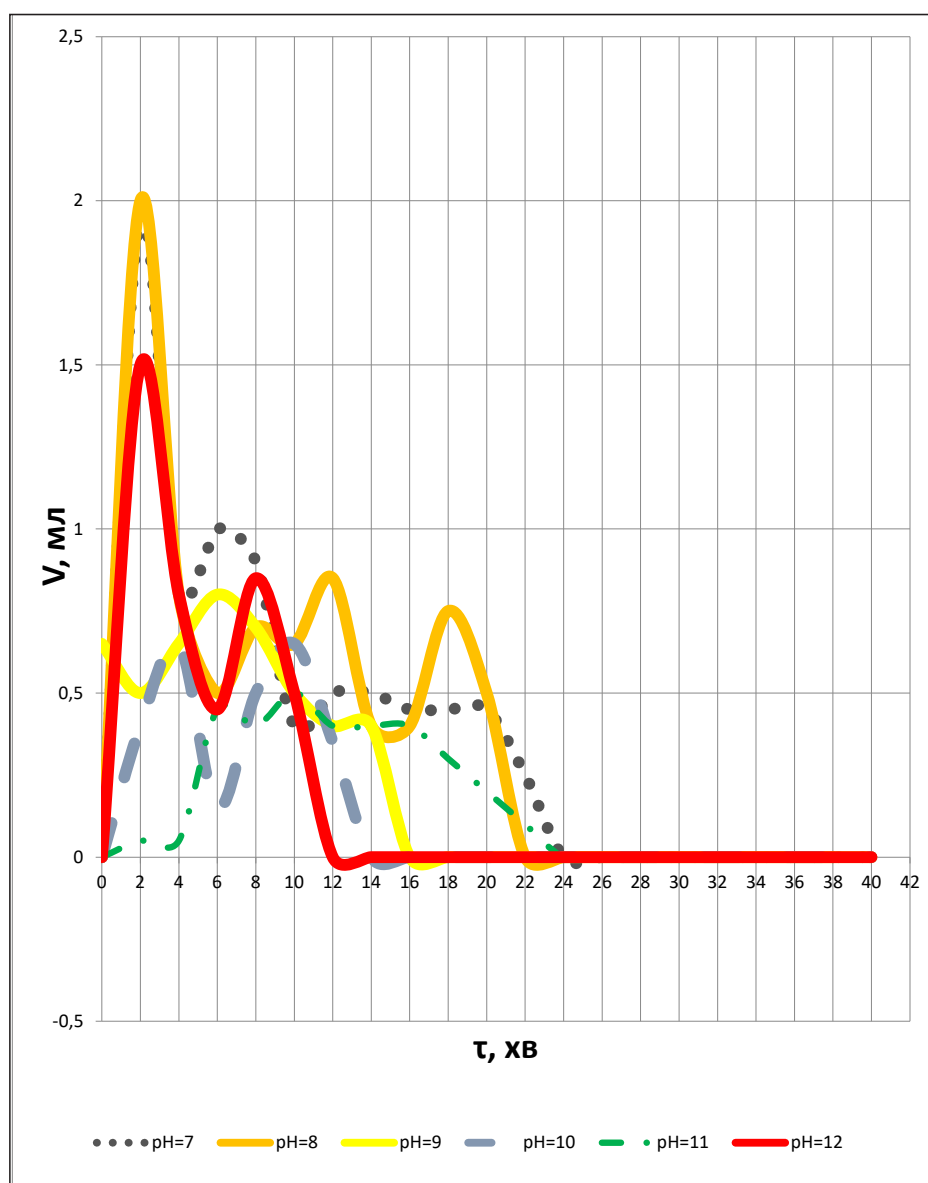


Рис. 5. Графік залежності об'єму лугу від часу для другої серії зразків

купруму. Метод одержання фериту купруму за допомогою нерівноважної контактної плазми може дозволити досягти доволі високого ступеню перетворення. Аналізуючи отримані результати, можна зробити такі висновки:

1. всі отримані осади мають магнітні властивості. Найбільш магнітним є зразок із вихідним рН=11;

2. оптимальним для забезпечення фериту купруму з високими магнітними характеристиками є рН=11;

3. у разі поступового додавання до суспензії лугу, навіть за низького вихідного показника рН, залишкові концентрації катіонів феруму та купруму практично дорівнюють нулю, але магнітні показники значно нижчі, ніж у рН динамічному режимі.

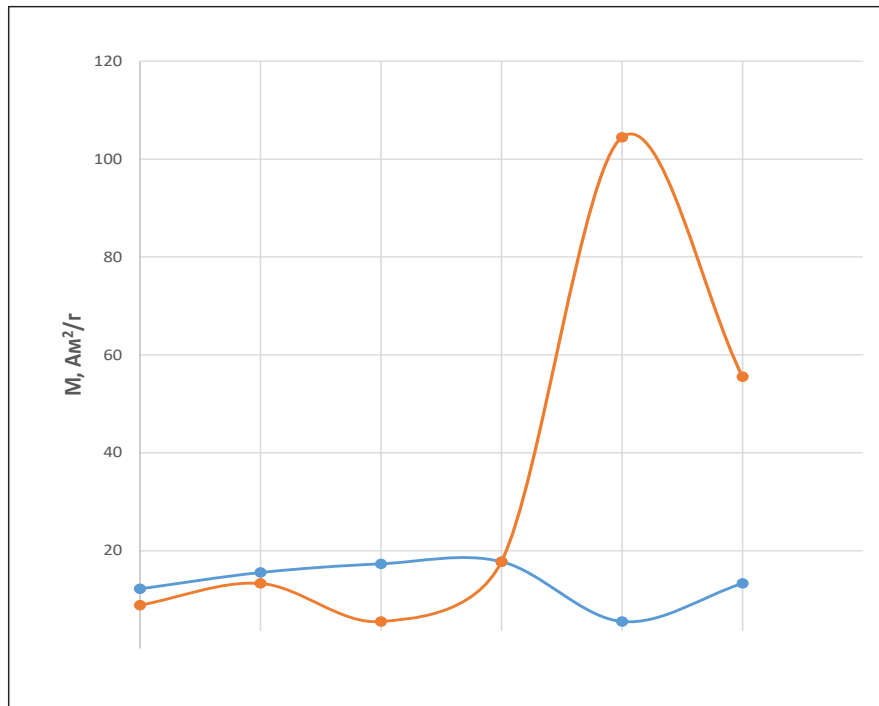


Рис. 6. Залежність магнітного насичення від рН для першої (1) та другої серії (2) дослідів

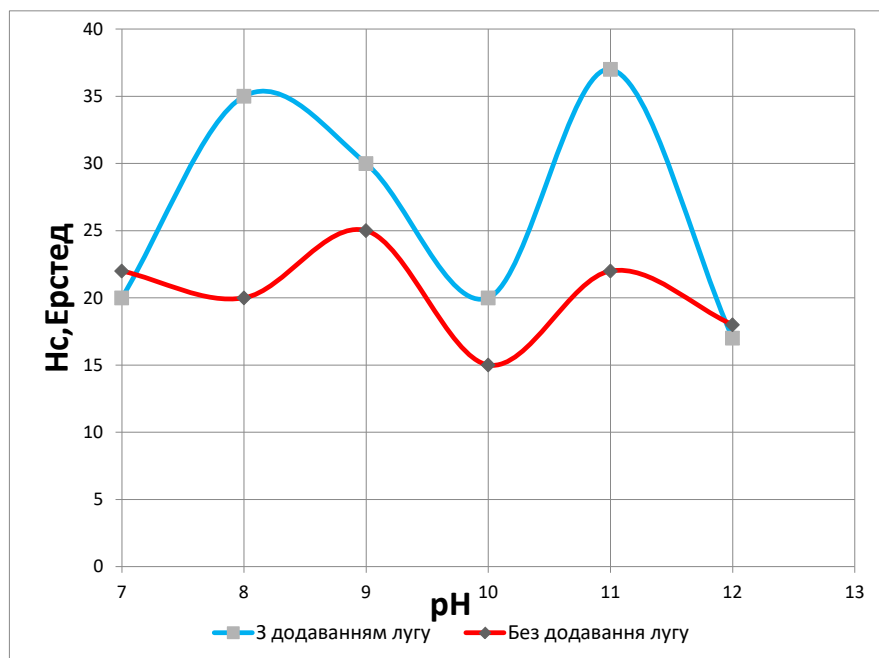


Рис. 7. Залежність коерцитивної сили від рН для першої та другої серій дослідів

Список літератури:

1. Nanba N., Kobayashi S. Semiconductive Properties and Cation Distribution of Copper Ferrites $\text{Cu}_{1-\delta}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1978. № 17(10). P. 1819.
2. Thanh N.K. et al. Structural and magnetic characterization of copper ferrites prepared by using spray co-precipitation method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2016. № 16(8). P. 7949–7954.
3. Ahamad H.S. et al. Synthesis and Characterization of Nanostructure Copper Ferrites by Microwave Assisted Sol-Gel Auto-Combustion Method. *Int. J. Lumin. Appl.* 2016. №6. P. 135–138.
4. Muthukumar, Krishnan et al. Solvothermal synthesis of magnetic copper ferrite nano sheet and its antimicrobial studies. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. № 209. P. 172–179.
5. Frolova L.A., Derhachov M.P. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Spinels. *Nanoscale research letters*. 2017. № 12(1). P. 505–517.
6. Agouriane E., et al. Structural and magnetic properties of CuFe_2O_4 ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation. *J. Mater. Environ. Sci.* 2016. № 7(11). P. 4116–4120.
7. Mindru, I. et al. Chromium substituted copper ferrites via gluconate precursor route. *Ceramics International*, 2015. 41 (4), P. 5318–5330.
8. Rocha A.K.S. et al. Copper ferrite synthesis from spent Li-ion batteries for multifunctional application as catalyst in photo Fenton process and as electrochemical pseudocapacitor. *Materials Research Bulletin*, 2019. 113, P. 231–240.
9. Ghani A.A., Mazen S.A., Ashour A.H. The annealing effect on the conduction mechanism of copper ferrite. *Physica Status Solidi (A)*. 1984. № 84(1). P. 337–341.
10. Elsayed E.M. et al. Synthesis of Nanocrystalline Copper Ferrites by Electrochemical Techniques for Toxic Gas Sensing, Li Ion Battery and Medical Applications. *Renewable Energy and Sustainable Development*. 2017. № 3(3). P. 267–276.
11. Zakiyah L.B. et al. Up-scalable synthesis of size-controlled copper ferrite nanocrystals by thermal treatment method. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. № 40. P. 564–569.
12. Hegazy E.Z. et al. New insights about the formation of copper ferrite: in situ X-ray diffraction study. *Bulletin of the National Research Centre*. 2018. № 42(1). P. 9.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
ФЕРРИТА МЕДИ ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ**

Плазменным методом синтезирован феррит меди. Проведен сравнительный анализ pH-статического и pH-динамического режима получения феррита меди. Исследована кинетика процессов. Показано, что использование плазменной технологии позволяет получать ферриты меди. Установлено, что использование pH-статического метода приводит к образованию немагнитных фаз. Использование pH-динамического режима при pH=11 приводит к получению магнитного феррита меди с намагниченностью насыщения 103,3 А м²/кг и коэрцитивной силы 25 Эрстед.

Ключевые слова: шпинель, феррит меди, кинетика, магнитные характеристики.

**INVESTIGATION OF THE PROCESS PRODUCTION
OF COPPER FERRITE BY PLASMA METHOD**

The plasma method synthesized copper ferrite. A comparative analysis of the pH-static and pH-dynamic method for the production of copper ferrite has been carried out. The kinetics of processes is studied. It has been shown that the use of plasma technology allows copper ferrites to be obtained. It has been established that using the pH of the static method leads to the formation of non-magnetic phases. The use of the pH-dynamic regime at pH=11 leads to the production of a magnetic ferrite of copper with a saturation magnetization of 103.3 Emu/kg and a coercive force of 25 Oe.

Key words: spinel, copper ferrite, kinetics, magnetic characteristics.