

Фролова Л.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Півова О.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

УМОВИ ОТРИМАННЯ МАГНЕТИТУ ПІД ДІЄЮ КОНТАКТНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПЛАЗМИ

Останнім часом інтерес дослідників до магнітних наночастинок помітно зріс. Зокрема, це пов'язано з їх широким застосуванням у радіотехніці, мікрохвильовій технології, технології HD, обчислювальних пристроях, безконтактних вимикачах та підсилювачах, датчиках, медицині та екологічних технологіях. Високодисперсний магнетит - це один із найбільш широко використовуваних магнітних порошків ферум оксидів. Одним зі способів регулювання властивостей є регулювання параметрів синтезу та вихідних речовин у технологіях одержання магнетиту.

Для дослідження були підготовлені модельні розчини ферум (II) сульфату. Отримання прекурсорів здійснювали осадженням з розчину ферум (II) сульфату. Ферум (II) гідроксид обробляли контактною низькотемпературною нерівноважною плазмою на лабораторній хімічній установці. Варіювання рН відбувалося в діапазоні 7–12. Після обробки отримані осади промивали і просушували. Фазовий склад зразків вивчали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 при монохроматичному випромінюванні $\text{Cu-K}\alpha$.

Були виконані дві серії експериментів. У першій серії досліджувався вплив вихідного рН розчину на кінетику зміни кислотності, фазовий склад, а також магнітні властивості отриманого продукту, у другій серії вивчали вплив температури обробки на фазовий склад.

Зі збільшенням початкового значення рН і часу обробки НКП зменшується час окислення. Це призводить до послідовного утворення $\alpha\text{-FeOOH}$ – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – Fe_3O_4 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Згідно з даними рентгенівського дослідження при збільшенні вихідного значення рН суспензії ступінь кристалічності кінцевого продукту збільшується.

Утворення магнетиту відбувається при вихідному рН 10–12, час обробки становить 2–10 хв. Немагнітний ферум (III) оксигідроксид $\alpha\text{-FeOOH}$ утворюється з вихідним значенням рН 8–9, час обробки НКП становить 5–10 хв. Що вищим є початкове значення рН, то меншим є час обробки НКП для отримання магнетиту.

Ключові слова: магнетит, гетит, намагніченість насичення, контактна низькотемпературна нерівноважна плазма, осадження.

Постановка проблеми. Останнім часом інтерес дослідників до магнітних наночастинок значно зріс. Зокрема, це пов'язано з їх широким використанням в радіотехніці, техніці СВЧ, HD-технологіях, в обчислювальних пристроях, безконтактних перемикачах і підсилювачах, сенсорах, медицині, природоохоронних технологіях [1–9]. Високодисперсний магнетит є одним з найбільш застосовуваних із ферумоксидних магнітних порошків. Їх широке застосовування як компонентів у носіях аудіо- та відеозаписів пов'язане саме з наявністю магнітних властивостей. Одним із способів регулювання властивостей є використання різного вихідного матеріалу в технологіях одержання магнетиту [6–8].

Магнітні властивості наночастинок магнетиту визначаються багатьма факторами, серед яких слід

виділити хімічний склад, тип кристалічної решітки і ступінь її дефектності, розмір і форму частинок, морфологію, взаємодію частинок з носієм або матрицею, сусідніми частинками. Змінюючи технологічні параметри процесу, можна в певних межах керувати магнітними характеристиками матеріалів на їх основі. Проте контролювати всі ці фактори під час синтезу приблизно однакових за розмірами і хімічним складом наночастинок вдається далеко не завжди, тому властивості однотипних наноматеріалів можуть сильно відрізнятися.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проведений аналіз останніх публікацій і патентів синтезу магнітних дисперсних наносистем показав, що дослідники продовжують пошуки нових способів їх отримання, враховуючи зростання обсягів споживання [9].

Серед запропонованих синтетичних методів хороші результати були отримані шляхом термічного розкладання (окислення) гідроксидів, цитратів, оксалатів, карбонатів. Особливим інтересом дослідників користуються гідрофазні способи отримання магнітних оксидів [7–11]. Вчені проводять багатостадійні хімічні реакції утворення прекурсорів з подальшим перетворенням суміші безпосередньо на продукти.

Одним з найперспективніших методів є технологія отримання магнетиту шляхом осадження гідроксиду з подальшим його окисленням. Що стосується складності процесу окислення катіонів Fe^{2+} у водних розчинах повітрям, то можна знайти відповідну інформацію в роботах [8–10]. Дуже важко контролювати процес окислення дво-валентного заліза і витримати необхідне оптимальне співвідношення Fe^{3+}/Fe^{2+} , від якого залежать магнітні властивості осаду магнетиту.

Постановка завдання. Плазмові технології мають багато таких переваг: недорогі гідроксидні прекурсорні, короткий час синтезу, просте апаратне оформлення, можливість регулювання процесу, простота в обслуговуванні. Цей спосіб отримання магнітних оксидів можна вважати одним з перспективних способів отримання магнетиту. У дослідженнях, проведених раніше, ми переконалися, що багато параметрів впливають на хід реакції. Такими параметрами є склад вихідної суміші, рН золю і вихідні параметри плазми. При розгляді впливу рН на фазоутворення феритів кобальту, нікелю та марганцю було встановлено, що це найважливіший параметр. Попри те, що синтез магнітних оксидів феруму досліджувався багатьма авторами, основними параметрами, що впливають на процес, вважаються співвідношення катіонів та швидкість окислення. Кислотність вихідного розчину не розглядається як параметр для управління якістю кінцевого продукту.

У даному дослідженні ставилося завдання вивчення впливу вихідного рН і часу обробки на магнітні властивості магнетиту.

Завдання даного дослідження – вивчення впливу основних параметрів синтезу на фазовий склад утвореного осаду, а також дослідження кінетики зміни рН в процесі окислення в системі $Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-$. Виявлення основних закономірностей окислення дає можливість вибрати оптимальні умови його здійснення і отримати продукти з необхідними властивостями.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для дослідження готувалися модельні розчини ферум (II) сульфату. Ми використовували 0,5М

розчину ферум (II) сульфату. Отримання прекурсорів здійснювалося шляхом зливання при безперервному перемішуванні розчину ферум (II) сульфату. Золь ферум (II) гідроксиду, отриманий при осадженні лугом, обробляли контактною низькотемпературною нерівноважною плазмою в лабораторній плазмохімічній установці, яка докладно описана у роботі [12]. Діапазон зміни рН 7–12 з кроком 1. Вимірювання рН середовища розчину проводилося через рівні проміжки часу за допомогою рН-метра рН-150МИ.

Після обробки отримані осади були промиті і висушені для подальшого дослідження.

Дослідження фазового складу отриманих зразків проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 в Cu-K α -монокроматизованому випромінюванні.

Були виконані дві серії експериментів. У першій серії досліджувався вплив початкового рН розчину на кінетику зміни кислотності, фазовий склад, а також магнітні властивості отриманого продукту, у другій серії вивчався вплив температури обробки на фазовий склад.

Раніше було встановлено, що в разі окислення сполуки ферум (II) процес складається з декількох стадій. При цьому перша стадія відповідає утворенню гідратованого оксиду, друга – формуванню кінцевого продукту (рис. 1, 2).

Усі криві можна розділити на кілька ділянок, перша з яких відповідає високій швидкості окислення, друга є більш пологою, а третя – це плато з постійним значенням рН. Очевидно, що у разі збільшення рН загальна швидкість окислення зменшується. Максимальна швидкість відповідає тому, що рН = 7, мінімальна – рН = 12. Інтервал часу між цими точками може служити кінетичною характеристикою процесу перетворення ферум (II) гідроксиду в оксигідроксидні сполуки ферум (III).

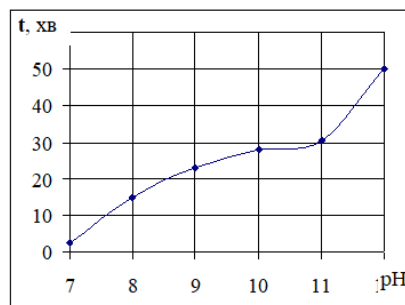


Рис. 1. Залежність часу обробки КНП від вихідного рН

Швидкість процесу окислення визначається показником рН розчину за інших рівних умов. Низькі значення рН призводять до утворення немагнітних

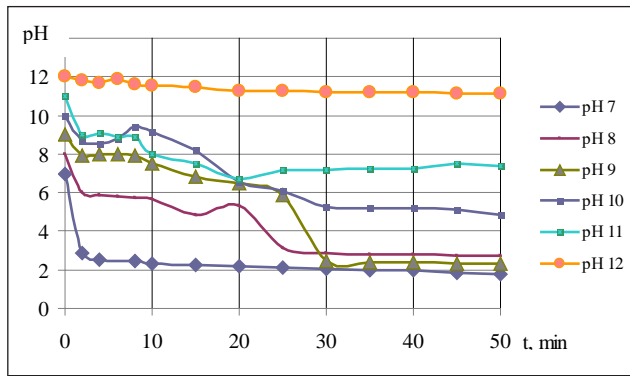


Рис. 2. Залежність рН від часу обробки КНП

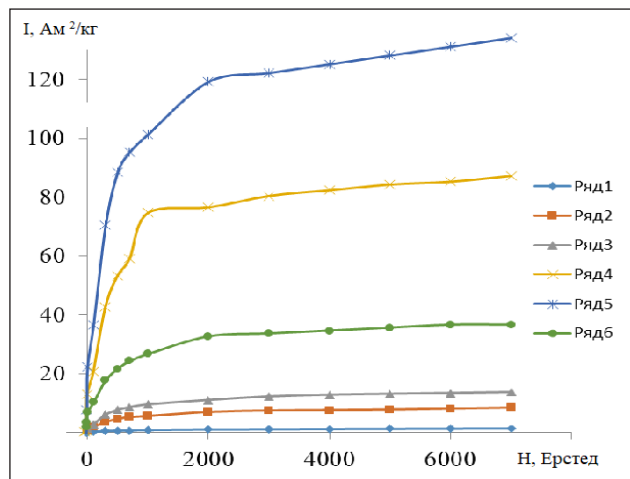


Рис. 3. Залежність магнітного насичення від напруженості магнітного поля: 1-рН=7; 2-рН=8; 3-рН=9; 4-рН=10; 5-рН=11; 6-рН=12

фаз (гетиту). Підвищення рН уповільнює процес окислення гідроксидів Fe (II) до тривалентного і приводить до утворення магнетиту. Це підтверджується залежністю магнітних характеристик від показника рН вихідної суспензії (рис. 3, 4). Максимальне значення намагніченості насичення відповідає рівню рН = 11, коерцитивної сили – рН = 10.

Проведені дослідження показують, що фазовий склад одержуваного продукту значною мірою залежить від рН розчину. Збільшення рН від 7 до 12 за однакових параметрів синтезу призводить до послідовного утворення α -FeOOH – γ -Fe₂O₃ – Fe₃O₄ – α -Fe₂O₃.

Висновки. Дослідження показали, що контактна низькотемпературна нерівноважна плазма має потужні окислювальні властивості. Варіюючи початкове значення рН і час обробки КНП, можна

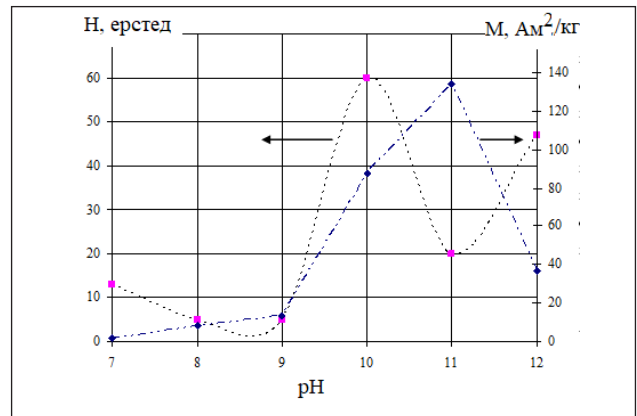


Рис. 4. Залежність коерцитивної сили (1) і намагніченості насичення від вихідного рівня рН

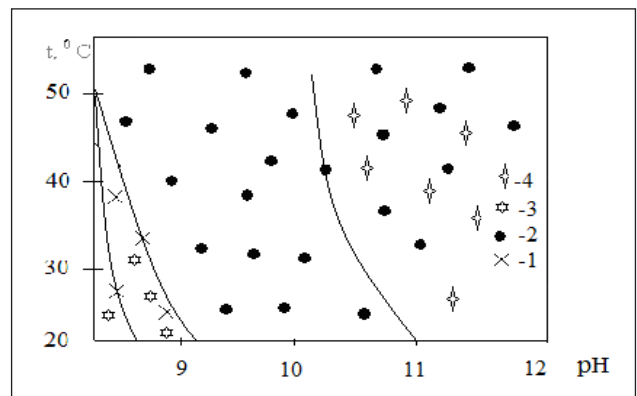


Рис. 5. Залежність фазового складу осаду після обробки КНП в системі FeSO₄ – NaOH – H₂O від вихідних температури і рН розчину: 1- α -FeOOH; 2-Fe₃O₄; 3- γ -Fe₂O₃; 4- α -Fe₂O₃

отримувати продукти, що володіють різними технологічними характеристиками.

Зі збільшенням початкового значення рН і часу обробки КНП зменшується час окислення. Це призводить до послідовного утворення α -FeOOH – γ -Fe₂O₃ – Fe₃O₄ – α -Fe₂O₃.

Згідно з даними рентгенівського дослідження за умови збільшення вихідного значення рН суспензії ступінь кристалічності кінцевого продукту збільшується.

Для отримання жовтого пігменту на основі α -FeOOH необхідно використовувати суспензію з вихідним значенням рН = 8–9, час обробки КНП – 5–10 хв. Утворення магнетиту відбувається при вихідному рН 10–12, час обробки становить 2–10 хв. Що вищим є початковий рівень рН, то меншим є час обробки КНП для отримання магнетиту.

Список літератури:

1. Unsoy, Gozde, et al. Magnetite: from synthesis to applications. *Current topics in medicinal chemistry*, 2015, 15.16, P. 1622–1640.
2. Arantes, Ana Carolina Cunha, et al. Bio-based thin films of cellulose nanofibrils and magnetite for potential application in green electronics. *Carbohydrate polymers*, 2019, 207, P. 100–107.

3. Aghazadeh, Mustafa, Isa Karimzadeh, and Mohammad Reza Ganjali. Electrochemical evaluation of the performance of cathodically grown ultra-fine magnetite nanoparticles as electrode material for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28.18, P. 13532–13539.
4. Usman, M., Byrne, J. M., Chaudhary, A., Orsetti, S., Hanna, K., Ruby, C. & Haderlein, S. B. (2018). Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals. *Chemical reviews*, 118 (7), 3251–3304.
5. Legodi, M., Waal, De. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste, *Dyes and Pigments*. 2007. № 74 (1), P.161–168.
6. Fouad, N. E., Ismail, H. M., Zaki, M. I. Recovery of red iron oxide pigmentary powders from chemically-modified steel-pickling chemical waste. *J. Mater. Sci. Let.*, 1998, 17 (1), P. 27–29.
7. Khalil, Mutasim I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, 8.2, P. 279–284.
8. Frolova, L. A. Production conditions of iron oxide black from pickle liquors. vol. 4, *Metall. Min. Ind.*, 2014. P. 1–4.
9. Cornell, R.M., Schwertmann, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, John Wiley & Sons, 2003.
10. Tang, J., Myers, M., Bosnick, K. A., & Brus, L. E. (2003). Magnetite Fe₃O₄ nanocrystals: spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (30), 7501–7506.
11. Akinwekomi, V., Maree, J. P., Zvinowanda, C., & Masindi, V. (). Synthesis of magnetite from iron-rich mine water using sodium carbonate. *Journal of environmental chemical engineering*, 20175 (3), P. 2699–2707.
12. Frolova, L. A., Derhachov, M. P. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of Mn_xFe_{3-x}O₄ Spinels. *Nanoscale Research Letters*, 2017.12 (1), P. 505–517.

Frolova L.A., Pivovarov A.A. CONDITIONS OF OBTAINING OF MAGNETITE USING CONTACT NON-EQUILIBRIUM PLASMA

In recent years, the interest of researchers in magnetic nanoparticles has increased markedly. First of all, this is due to their widespread use in radio engineering, microwave technology, HD-technology, computing devices, contactless switches and amplifiers, sensors, medicine and environmental technologies. Dispersed magnetite is one of the most widely used magnetic powders of ferric oxides. One of the ways of regulating properties is to regulate the synthesis parameters and the starting materials in magnetite production technologies.

Model solutions of ferrous sulphate were prepared for the study. The precursors were obtained by precipitation from a solution of ferrous sulphate. Ferrous hydroxide was treated with contact low-temperature non-equilibrium plasma at a laboratory chemical plant. pH was varied in the range 7-12. After treatment, the resulting precipitate was washed and dried. The phase composition of the samples was studied using a DRON-2 X-ray diffractometer with Cu-K α monochromatic radiation.

Two series of experiments were performed. In the first series, the effect of the initial pH of the solution on the kinetics of the change in acidity, phase composition, as well as the magnetic properties of the obtained product was investigated, in the second series the effect of the treatment temperature on the phase composition was studied.

Studies have shown that CNP has strong oxidizing properties. However, by varying the initial pH, and the processing time of the CNP, you can get products that have different technological characteristics.

As the initial pH and processing time of the CNP increase, the oxidation time decreases and α -FeOOH – γ -Fe₂O₃ – Fe₃O₄ – α -Fe₂O₃ is formed sequentially.

According to the X-ray study, when the initial pH value of the suspension is increased, the degree of crystallinity of the final product increases.

The formation of magnetite occurs at an initial pH of 10–12, the processing time of 2-10 minutes Non-magnetic ferric oxyhydroxide α -FeOOH is formed with the initial pH = 8–9, the processing time of the CNP is 5–10 min. The higher the initial pH, the less the processing time of the CNP to obtain magnetite.

Key words: magnetite, goethite, magnetization of saturation, contact non-equilibrium plasma, precipitation.