

Фролова Л.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

СПВОСАДЖЕННЯ ФЕРУМ(II) ТА КОБАЛЬТ(II) ГІДРОКСИДІВ У ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ФЕРИТІВ

Матеріали на основі фериту кобальту займають провідне місце в сучасній промисловості. Це перш за все зумовлене надзвичайно широким спектром використання цих матеріалів, що охоплює такі галузі застосування, як машинобудування, приладобудування, медицина, природоохоронні технології, аерокосмічний та військово-промисловий комплекси. Зростаючий інтерес до таких матеріалів зумовлений унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей фериту кобальту, які характеризуються високими каталітичними і магнітними властивостями. Прогнозоване регулювання складу шпінелевих феритів розширює можливості ефективного використання таких матеріалів. Застосування рідкофазних технологій одержання дозволяє змінювати структуру, склад і, як наслідок, функціональні властивості фериту кобальту.

Зазвичай гідрофазний метод включає співосадження три- та двовалентних гідрооксидів з подальшою термообробкою за високих температур. Однак процес співосадження ферум(II) та кобальт(II) гідрооксидів досліджений не достатньо. В цій роботі досліджено систему $Fe^{2+}-Co^{2+}-SO_4^{2-}-H_2O$ за допомогою потенціометричного титрування, циклічної вольтамперометрії (ЦВА), встановлені послідовні стадії утворення полігідрококсомплексів. З'ясовано, що процес осаждения полігідрооксидів перебігає в декілька стадій. На початковій стадії утворюються акваіони. Формування осаду відбувається через стадію утворення основної солі. Отримані ЦВА при мольному співвідношенні $n=[OH^-]/[M^{2+}] = 1$ в системі $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-H_2O$, хід кривих послідовно змінюється для циклів 1–5, що свідчить про відносну стійкість утворених проміжних сполук.

Ключові слова: гідроксид, ферит кобальту, полігідрококсомплекс, вольтамперометрія, потенціометричне титрування, співосадження.

Постановка проблеми. Складні оксидні системи на основі фериту кобальту займають провідне місце в сучасній промисловості. Це перш за все зумовлене надзвичайно широким спектром використання цих матеріалів, що охоплює такі галузі застосування, як машинобудування, приладобудування, медицина, природоохоронні технології, аерокосмічний та військово-промисловий комплекси тощо [1–3]. Зростаючий інтерес до таких матеріалів зумовлений унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей фериту кобальту, які характеризуються високими каталітичними і магнітними властивостями. Складність регулювання складу шпінелевих феритів унеможливає ефективне використання таких матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Використання рідкофазних технологій одержання дозволяє змінювати магнітні властивості фериту кобальту, каталітичну активність [3; 4].

Зазвичай гідрофазний метод включає співосадження три- та двовалентних гідрооксидів з подальшою термообробкою за високих температур. Процеси осаждения кобальт(II) гідроксиду досліджувалися багатьма авторами [3–6]. Однак

процес співосадження ферум(II) та кобальт(II) гідрооксидів досліджений не достатньо. Натепер запропоновані схеми стосуються співосадження гідрооксидів металів з використанням як осаджуючих агентів лугів, гідроксиламінів, карбаміду, карбонатів та гідрокарбонатів лужних металів, що дає змогу отримати однорідний продукт. Згідно з існуючою уявою осаждения перебігає у декілька стадій: на першій стадії іони металів утворюють комплекси з водним розчином, на другій стадії через стадію утворення основної солі відбувається формування осаду полігідрококсомплексів, а на третій – вже утворюється гідроксид. Такі ступінчасті процеси сприяють спочатку утворенню зародків твердої фази з подальшим утворенням вторинних частинок шляхом агрегації наявних. Під час формування ланцюжкової структури подвійних шаруватих гідрооксидів важлива участь аніонів утворених основних солей. Експерименти показали можливість утворення однорідних осадів гідрооксидів різноманітних складів Al-Mg ПШГ, Al-Zn ПШГ, Al-Ca ПШГ та неможливість співосадження для гідрооксидів з подібним рН осаждениям [5]. Дослідженню формування перед-

структури феритів у системах Ni-Zn або Co-Ni-Zn гідроксидів присвячені також роботи [6; 7]. Можливість утворення співосаджених сполук пояснювалась близькими значеннями рН осадження відповідних гідроксидів. Утворення шпінельних фаз зі співосаджених гідроксидів за значно нижчих температур спостерігали в системах NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 [8; 9]

Постановка завдання. Метою статті є встановлення механізму співосадження ферум (II) та кобальт(II) гідроксидів на основі використання комплексу методів аналізу, а саме: потенціометричного титрування, циклічної вольтамперометрії, чисельного диференціювання.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дослідження процесу співосадження проводилося в термостатичному реакторі, забезпеченому мішалкою та ртутним термометром (рис. 1). Постійну температуру підтримували за допомогою термостата ІТЖ-0-03 [9].

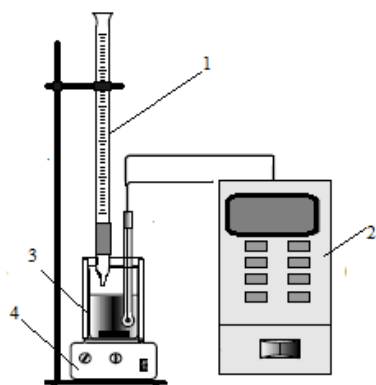


Рис. 1. Схема лабораторної установки дослідження співосадження гідроксидів 1-бюретка, 2-рН-метр, 3-реактор, 4- перемішувачий пристрій

Потенціометричне титрування проводилося при термостатуванні (1°C) на рН-метрі-мілівольтметрі рН-150. Як вимірювальний електрод використовували скляний марки ЕСЛ-15-11, як електрод порівняння – хлоридсрібний електрод марки ЕВЛ-1Г4, похибка вимірювань величини рН становила 0,02 од. Титрування проводили таким чином: з бюретки з ціною поділки 0,02 мл додавали розчин NaOH до вихідного розчину FeSO_4 та CoSO_4 . Для отримання порівняних результатів і спрощення інтерпретації кривих, обсяг NaOH, що додається, приводили до мольного співвідношення $n=[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]$.

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) одержували за допомогою потенціостату Potentiostat / Galvanostat Reference 3000 (Gamry) у потенціодинамічному режимі за швидкості розгортання потенціалу 100 мВ/с. Робочим електродом слугувала платина площею 2,0 cm^2 . Допоміжний електрод був також платиновий. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний електрод марки ЕВЛ-1М1, з'єднаний з коміркою електролітичним містком.

На рис. 2 представлені криві потенціометричного титрування для системи Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O . Криві титрування мають чисельні стрибки. Перша група в діапазоні $n=0,2-0,4$ відповідає нейтралізації вільної кислоти, утворенню гідратованих іонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ та $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і початку утворення осаду. Піки на кривій титрування за $n=0,5-0,8$ відповідають послідовному утворенню проміжних сполук, невеликий стрибок за $n=1,8$ відбиває утворення основних солей, за $n=2$ відбувається повне осадження гідроксидів.

Циклічні вольтамперограми для досліджуваних систем характеризують стадії окиснення-

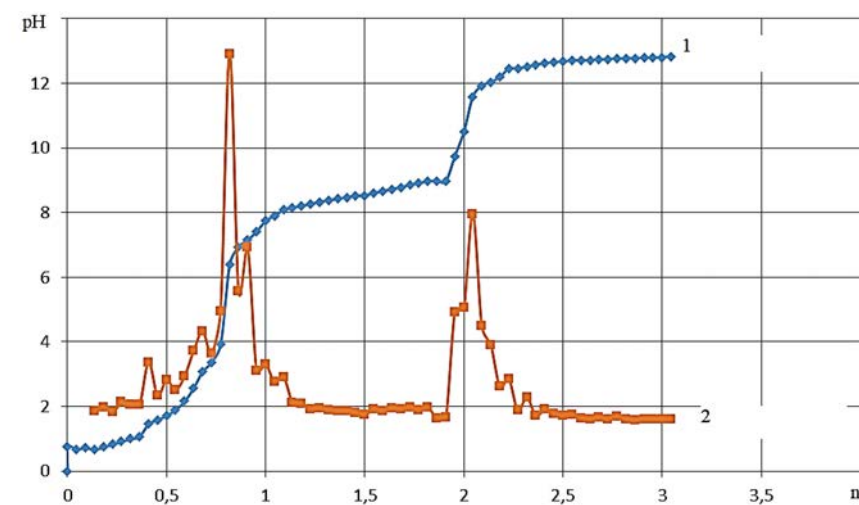


Рис. 2 Криві потенціометричного титрування розчинів Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O , мольне співвідношення катіонів 1:2, інтегральна крива (1), диференціальна крива (2)

відновлення в розчині. На рисунках 3–5 наведені циклічні вольтамперограми, одержані в розчинах з різним складом ($\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) за $n=1$. Залежно від складу вони характеризуються наявністю низки характерних ділянок.

На рисунку 3 показані послідовні ЦВА, отримані $\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ за $n=1$ для циклів 1–5. За анодної поляризації спостерігається різке зростання струму, яке відповідає перебігу процесів виділення кисню та окисненню сполук феруму (рис. 3).

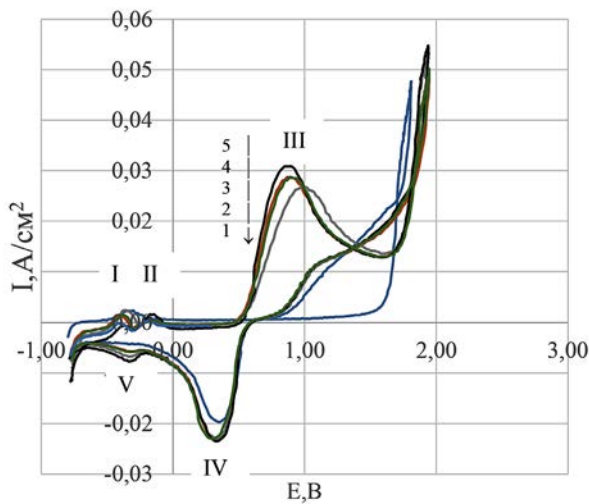
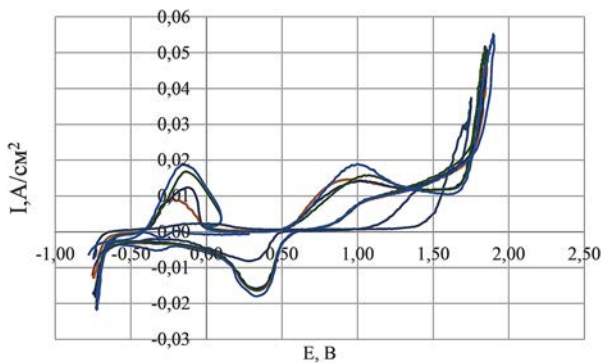
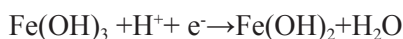


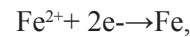
Рис. 3 ЦВА розчинів систем $\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$ (п'ять циклів)

На катодній гілці ЦВА спостерігається декілька піків струму, зумовлених електрохімічним відновленням. Пік відновлення IV (+0,28В) відповідає відновленню Fe(III) до Fe(II) по реакції:



а)

та V пік (-0,38В), що відповідає реакції:



практично збігаються на прямий і зворотній розгортці. Хоча на цей час налічується велика кількість оксигідроксидних сполук феруму, можна припустити саме такий набір анодних і катодних реакцій, який зумовлений також обраним діапазоном циклування. При цьому площа піків може бути використана як критерій, що характеризує інтегральну швидкість процесу розкладу полігідросокомплексів, тобто концентрацію відповідних іонів в розчині (рис. 3). У кожному з них піки окислення I (-0.38В), II (-0.6В) і III (+ 0.87В) не збігаються між собою і збільшуються від 1 до 5 циклу.

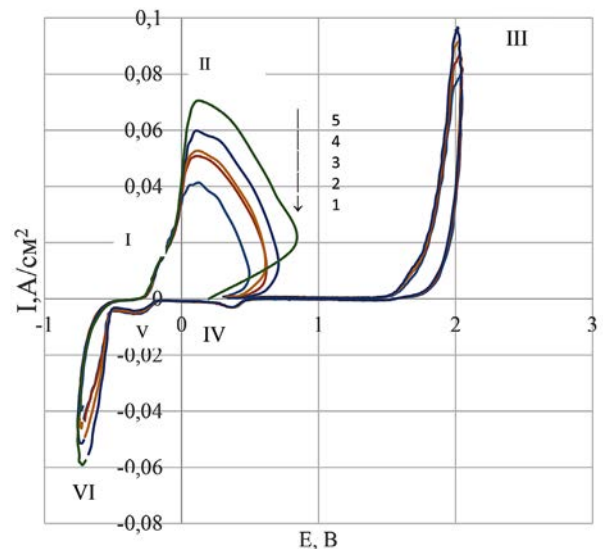
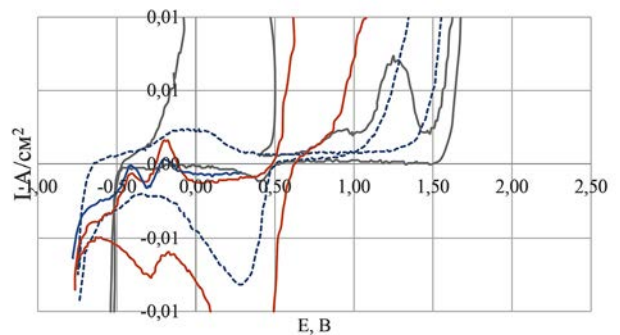


Рис. 4 ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$ (п'ять циклів)



б)

Рис. 5 ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ п'ять циклів (а) та $\text{Co}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (б) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$

ЦВА для п'яти послідовних циклів для розчинів системи Co^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O за $n=1$ показані на рисунку 4. Очевидно, що під час першого сканування $\text{Co}(\text{OH})_2$ відбувається двостадійне окислення (пік I і II) при $E = -0,2$ В і $E = +0,12$ В і відновлення (пік і IV і V) при $-0,4$ В і $-0,27$ В. Під час подальшого циклування перший анодний пік не змінюється, другий значно збільшується. Піки II і III, що пов'язані з окислювальними реакціями, поступово зменшуються.

Як впливає з одержаних даних (рис. 5а), за наявності в розчині одночасно катіонів феруму(II) та кобальту(II) площа піків аналогічна індивідуальним розчинам Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O та Co^{2+} SO_4^{2-} - H_2O .

Крім того, на сумісному графіку за $n=1$ на катодних та анодних кривих присутні піки, що відповідають окисно-відновним процесам руйнування кобальт(II) та ферум(II) полігідроксиокомплексів. Поступове збільшення піків та деякий зсув катодного піку в бік позитивних значень можна пояснити утворенням більш стійких проміжних комплексів, порівняно з сполуками феруму.

Необхідно також відзначити, що прямий і зворотний хід катодних ділянок ЦВА не збігаються

між собою, що говорить про значний вплив поступового вивільнення катіонів із утворених полігідроксиокомплексів.

Оскільки у атома кобальта радіус менше, ніж у атому феруму, енергія зв'язку Co-O більше, тому відповідно до схеми Косселя основні властивості зменшуються в ряді $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$ та зростає стійкість комплексів, що пов'язано з заповненням електронами d-орбіталей з низькою енергією при октаедричному оточенні лігандами [10]. Тобто під час додавання луку утворюються комплексні сполуки.

Висновки. В роботі запропоновано використання методу потенціометричного титрування та циклічної вольтамперометрії для вивчення процесу співосадження ферум(II) та кобальт(II) полігідроксидів.

З'ясовано, що реакція взаємодії між розчинами FeSO_4 , CoSO_4 і NaOH перебігає в дві стадії. На початковій стадії утворюються акваіони. Формування осаду полігідроксиокомплексів відбувається через стадію утворення основної солі. За результатами ЦВА гідроксиди формуються у вигляді кобальт(II) та ферум(II) полігідроксиокомплексів.

Список літератури:

1. 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.
2. Xu L. J., Chu W., Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe_2O_4 as an activator of peroxydisulfate for the degradation of a plasticizer. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263, P. 435–443.
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. Ren S. et al. A facile synthesis of encapsulated CoFe_2O_4 into carbon nanofibres and its application as conversion anodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, 260, P. 205–210.
5. Theiss F. L., Ayoko G. A., Frost R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods—A review. *Applied Surface Science*, 2016, 383, P. 200–213.
6. Grégoire B., Ruby C., Carteret C., Hydrolysis of mixed Ni^{2+} - Fe^{3+} and Mg^{2+} - Fe^{3+} solutions and mechanism of formation of layered double hydroxides. *Dalton Transactions*. 2013. no. 42(44). 15687-15698.
7. Frolova L., Pivovarov A., & Butyrina T., Synthesis of pigments in Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CoO by co-precipitation method. *Pigment and Resin Technology*. 2017. no.46(5). 356–361.
8. Фролова Л.А., Півоваров О.А. Дослідження умов синтезу вихідних речовин одержання алюмінату кобальту. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2013, 11, № 2, сс. 303–312
9. Frolova L. An investigation on the synthesis of nickel aluminate. *Pigment & Resin Technology*, 2019.
10. Чундак С.Ю., Барчій І.Є. Основи хімії комплексних сполук: навчальний посібник. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 133 с.

Frolova L.A. CO-PRECIPIATION OF FERUM (II) AND COBALT (II) HYDROXIDES IN THE FERIT'S TECHNOLOGY

Materials based on cobalt ferrite occupy a leading position in modern industry. This is primarily due to the extremely wide range of use of these materials, covering such applications as engineering, instrumentation, medicine, environmental technologies, aerospace and military-industrial complexes. The growing interest in such materials is due to the unique combination of the valuable physical and chemical properties of cobalt ferrite, which are characterized by high catalytic and magnetic properties. The predicted regulation of the composition of spinel ferrites enhances the effective use of such materials. The using of hydrophase technologies allows to change the structure, composition and, as a consequence, functional properties of cobalt ferrite.

Typically, the hydrophase method involves the co-precipitation of tri- and divalent hydroxides, followed by heat treatment at high temperatures. However, the co-precipitation process of ferrous (II) and cobalt (II) hydroxides has not been sufficiently studied. In this work, the system of Fe^{2+} - Co^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O was investigated by means of potentiometric titration, cyclic voltamperometry (CVA), and sequential stages of formation of polyhydrocomplexes were established. It has been found that the process of precipitation of polyhydroxides proceeds in several stages. At the initial stage, aquaions are formed. The formation of sediment occurs through the stage of formation of basic salt. The CVA obtained at a molar ratio of $n = [OH^-]/[M^{2+}] = 1$ in the system Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O , the course of the curves changes consistently for cycles 1-5, which indicates the relative stability of the formed intermediate compounds.

Key words: *hydroxide, cobalt ferrite, polyhydroxocomplex, voltammetry, potentiometric titration, coprecipitation.*