

УДК 661.11

doi:10.20998/2413-4295.2019.01.11

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ШПІНЕЛЬНИХ ФЕРИТІВ $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$), ОТРИМАНИХ ПІД ДІЄЮ КОНТАКТНОЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ ПЛАЗМИ

Л. А. ФРОЛОВА

кафедра технології неорганічних речовин та екології, ДВНЗ УДХТУ, УКРАЇНА
e-mail: 19kozak83@gmail.com

АНОТАЦІЯ Інтерес дослідників до системи $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ значно виріс за останні десятиліття. Це пов'язано з використанням феритів кобальту для виготовлення високочастотних пристроїв, в магнітно-резонансній томографії, біотехнології внаслідок високої магнітокрісталічної анізотропії, високої коерцитивності і помірної намагніченості насиченості, здатності зменшувати магнітні втрати на високих частотах. Одним із способів поліпшення магнітних властивостей феритових порошків є регулювання структури вихідного матеріалу. Гідрофазні методи синтезу, в тому числі інноваційні, є основою для створення перспективних і високотехнологічних феритових матеріалів. Тому закономірності їх формування є об'єктом всебічного вивчення. Особливість гідрофазного синтезу полягає в тому, що він дозволяє забезпечити високу стехіометрію і однорідність кінцевого продукту, більш низькі температури синтезу, ніж при твердофазному і порівняно просте і доступне обладнання. Метою дослідження було визначення кристалохімічних параметрів феритів кобальту зі структурою шпінелі в системі $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$), встановлення залежності структури і магнітних характеристик сполук, що утворюються від складу, і визначення фотокаталітичної активності феритів кобальту в реакції розкладання 4-нітрофенолу. Порівняльне дослідження кобальтових феритів $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ з різним складом ($x = 0,25, 0,5, 0,75, 1,0$), синтезованих за допомогою контактної низькотемпературної нерівноважної плазми показало, що композиції, відмінні від стехіометричних мають дефектну структуру. Середній розмір кристалітів розрахований з піків дифрактограм підтвердив діапазон розмірів 35,0 -41,8 нм. Намагніченість насиченості зростає зі зменшенням мольного співвідношення катіонів. Максимальна коерцитивна сила відповідає стехіометричному складу. Вивчено фотокаталітичні властивості в реакції розкладання 4 нітрофенолу. Зі збільшенням вмісту кобальту ступінь розкладу 4-нітрофенолу зменшується.

Ключові слова: ферит кобальту; магнітна наночастинки; рентгенівська дифракція; УФ-спектри; коерцитивність; намагніченість

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF SPINEL FERRITES $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$) OBTAINED BY TREATMENT OF CONTACT LOW-TEMPERATURE NON-EQUILIBRIUM PLASMA

L. FROLOVA

Department of Inorganic Materials Technology and Ecology, Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT Researchers' interest in the $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ system has grown significantly over the past decades. This is due to the use of cobalt ferrite for the manufacture of high-frequency devices, in magnetic resonance imaging, biotechnology due to the high magnetocrystalline anisotropy, high coercivity and moderate saturation of the magnetization, the ability to reduce magnetic loss at high frequencies. One way to improve the magnetic properties of ferrite powders is to control the structure of the starting material. Hydrophase synthesis methods, including innovative ones, are the basis for creating promising and high-tech ferrite materials. Therefore, the laws of their formation are the subject of a comprehensive study. The peculiarity of hydrophase synthesis is that it allows for high stoichiometry and uniformity of the final product, lower synthesis temperatures than for solid phase) and relatively simple and affordable equipment. The aim of the study was to determine the crystallochemical parameters of cobalt ferrites with spinel structure in the $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.25 < x < 1$) system, to determine the composition and magnetic characteristics of the resulting compounds as a function of composition, and to determine the photocatalytic activity of cobalt ferrites in the decomposition of 4-nitrophenol. A comparative study of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ cobalt ferrites with different compositions ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) synthesized using contact low-temperature nonequilibrium plasma showed that compositions other than stoichiometric have a defective structure. The average crystallite size calculated from the diffraction pattern peaks confirmed a size range of 35.0 -41.8 nm. The saturation magnetization of samples increases with decreasing molar ratio of cations. The maximum coercive force corresponds to the stoichiometric composition. The photocatalytic properties in the decomposition reaction of 4 nitrophenol were studied. With an increase in cobalt content, the degree of decomposition of 4-nitrophenol decreases.

Keywords: cobalt ferrite; magnetic nanoparticles; X-ray diffraction; UV spectra; coercivity; magnetization of saturation

Вступ

Інтерес дослідників до системи $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ значно виріс за останні десятиліття. Це пов'язано з використанням феритів кобальту для виготовлення високочастотних пристроїв, в магнітно-резонансній томографії, біотехнології внаслідок високої

магнітокрісталічної анізотропії, високої коерцитивності і помірної намагніченості насиченості, здатності зменшувати магнітні втрати на високих частотах [1-3]. Саме на основі фериту кобальту були розроблені склади, що володіють спеціальними властивостями [4].

Одним із способів поліпшення магнітних властивостей феритових порошків є регулювання структури вихідного матеріалу. Гідрофазні методи синтезу, в тому числі інноваційні, є основою для створення перспективних і високотехнологічних феритових матеріалів [1]. Тому закономірності їх формування є об'єктом всебічного вивчення. Детальне дослідження механізму модельних реакцій, які лежать в основі формування феритів, вказує на складний характер цього процесу, а однофазна структура фериту не є гарантією його хімічної однорідності. Здатність феритів утворювати безперервні ряди твердих розчинів, які до того ж містять різну кількість кисню і вакансій, призводить до того, що в межах однієї фази можуть існувати значні градієнти концентрації складових її компонентів, а це неприпустимо для феритів, властивості яких дуже чутливі до залишкових хімічних неоднорідностей. Все це спонукає до пошуку відмінних від класичної керамічної технології методів синтезу і, відповідно, вивчення кристалохімічної структури, аналізу фізико-хімічних характеристик феритів кобальту.

Особливість гідрофазного синтезу полягає в тому, що всі реагенти змішуються на атомарному або молекулярному рівні, що дозволяє забезпечити високу стехіометрію і однорідність розподілу частинок кінцевого продукту як за розмірами, так і з хімічної точки зору. Не менш важливою перевагою хімічних методів отримання є висока економічність (використовуються значно нижчі температури синтезу, ніж при твердофазному) і порівняно просте і доступне обладнання [5]. Використання феритів у якості фотокаталізаторів досліджувалось в роботах [6-11]. Встановлено, що на каталітичну активність впливає при-рода катіонів в октаедричних та тетраедричних позиціях.

Властивості плазмової обробки були використані для синтезу складних неорганічних сполук. Синтез феритів за допомогою КНП розглянуто в статті [12].

У даній роботі наводяться результати подальших досліджень в цьому напрямку.

Мета роботи

Метою дослідження було визначення кристалохімічних параметрів феритів кобальту зі структурою шпінелі в системі $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 \leq x \leq 1$), встановлення залежності структури і магнітних характеристик сполук від складу, що утворюються та визначення фотокаталітичної активності феритів кобальту у реакції розкладання 4 нітрофенолу (4-НФ).

Методика проведення експерименту

В якості прекурсорів використовувалися водні 0,5М розчини ферум(II) сульфату і кобальт(II) сульфату, 2 М розчин натрій гідроксиду. Підготовка нанорозмірного кобальтового фериту проводилася на лабораторній плазмовій хімічній установці, що

детально описана в роботі [12]. Склад синтезованих зразків наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Склад синтезованих зразків

Номер зразка	1	2	3	4
x в формулі $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	1.0	0.75	0.5	0.25
Хімічна формула	CoFe_2O_4	$\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{2,75}\text{O}_4$

Отриманий продукт промивали і сушили для подальшого дослідження. Фазовий склад і структуру зразків фериту вивчали з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 с Cu-K α випромінюванням. Дані рентгенофазового аналізу використовували для характеристики розміру частинок і морфології отриманих зразків. Магнітні властивості кінцевого порошку вивчалися з використанням вібраційного магнітометра.

Концентрацію 4-НФ визначали спектрофотометрично за допомогою спектрофотометра UV 5800 PC. Вихідна концентрація 5мг/л.

Ступінь розкладання розраховували по зменшенню концентрації 4-НФ у водному розчині за формулою:

$$\chi = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100\%}{C_0}$$

де C_0 - початкова концентрація 4НФ в розчині; C_t - концентрація 4НФ в розчині в момент часу t.

Параметр кристалічної решітки, розмір кристалітів визначали, виходячи з експериментальних рентгенівських дифрактограм за методом Селякова-Шеррера.

Результати та їх обговорення

Рентгенограми, відповідні зразкам 1-4 з різним молярним співвідношенням x, мають дифракційні піки, що відповідають шпінелевим оксидним системам фериту кобальту (рис. 1). На рентгенограмах присутні всі основні характерні піки шпінелі (220), (311), (222), (400), (422), (511). Причому зі збільшенням вмісту кобальту дифракційні піки розширюються і інтенсивність їх зменшується, що пов'язано з присутністю кристалізаційної води.

Присутні також піки, відповідні Fe_3O_4 , для складів, збагачених катіонами ферума. Розрахунки основних кристалохімічних параметрів показали, що формування структури при вмісті ферума вище стехіометричного відбувається за типом формування маггеміта, про що свідчить значення параметра решітки. За стехіометричних складів формується структура оберненої шпінелі. У табл. 2 наведені результати рентгенофазового аналізу, де L_1 - розмір кристалітів, А; М - ступінь мікронапруг,%; D - щільність дислокацій, см⁻².

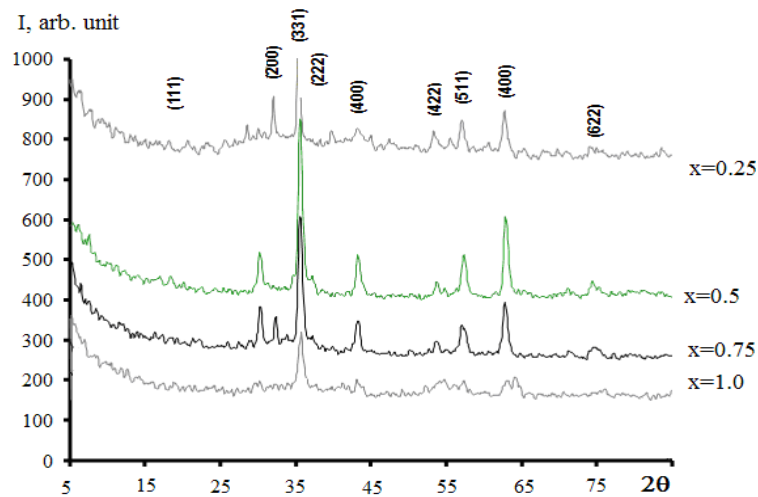


Рис. 1 – Дифрактограми зразків згідно табл. 1

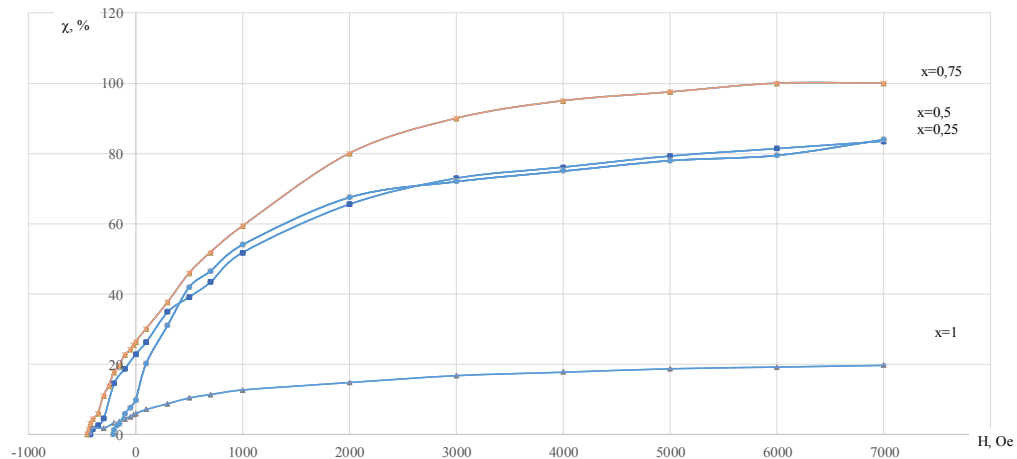


Рис. 2 – Криві намагніченості для зразків $Co_xFe_{3-x}O_4$ табл. 1

Синтезовані зразки мають схожу магнітну поведінку. Магнітні криві показують високу коерцитивну силу, обумовлену високою магнітною анізотропією фериту кобальту (для $x=1$). З підвищенням вмісту феруму, намагніченість насичення збільшується, а значення коерцитивної сили зменшується. Криві намагнічування зразків показані на рис. 2.

Кінетика розкладання 4-НФ в присутності феритів була досліджена з використанням УФ-спектроскопії та представлена на рис. 3. Водний розчин 4-НФ характеризується наявністю піка поглинання при 317 нм.

Таблиця 2 – Результати рентгенофазового аналізу

x	a, нм	L_1 , А	M, %	D, cm^{-2}
0,25	0,83373	418	$4,66 \cdot 10^{-4}$	$40,55 \cdot 10^{10}$
0,5	0,83154	481	$526 \cdot 10^{-4}$	$30,5 \cdot 10^{10}$
0,75	0,83382	460	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$33,3 \cdot 10^{10}$
1,0	0,83401	350	$8,64 \cdot 10^{-4}$	$8,64 \cdot 10^{10}$

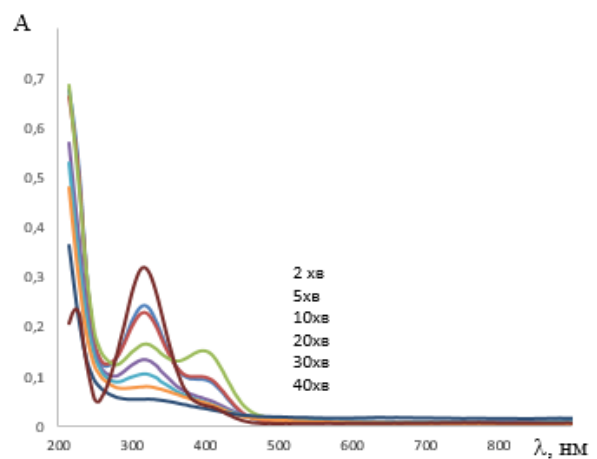


Рис. 3 – Кінетика розкладання 4-НФ (зразок 1)

При розкладанні його відбувається послідовне згладжування піку, що вказує на утворення CO_2 і H_2O (рис. 3).

В результаті проведених експериментів було встановлено, що 4-НФ не розкладається самовільно без УФ-опромінення як в присутності каталізатора, так і при його відсутності. Руйнування молекул 4НФ відбувається в тих розчинах, які зазнали впливу УФ-випромінювання, але цей процес значно

прискорюється в присутності феритових каталізаторів $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 \leq x \leq 1$). Залежність ступеню розкладання 4-НФ від мольного співвідношення катіонів x в хімічній формулі носить зворотно пропорційну залежність, що зображено на рис. 4.

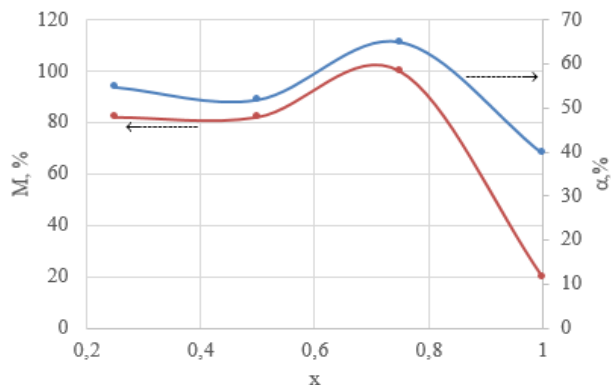


Рис. 4 – Залежність ступеня розкладання 4-НФ (час обробки 20 хвилин) та відносна намагніченість насичення зразків згідно таблиці 1

Висновок

Проведено порівняльне дослідження кобальтових феритів $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ з різним складом ($x = 0,25, 0,5, 0,75, 1,0$), синтезованих за допомогою КНП. Композиції, відмінні від стехіометричних мають дефектну структуру, що підтверджується кристалохімічними розрахунками.

Середній розмір кристаліту обчислений з піків дифрактограм підтвердив діапазон розмірів 35–41,8 нм. Намагніченість насиченості зразків зростає зі зменшенням x . Максимальна коерцитивна сила відповідає стехіометричному складу. Вивчені фотокаталітичні властивості в реакції розкладання 4-НФ. Зі збільшенням мольного співвідношення катіонів ступінь розкладання 4-НФ зменшується.

Список літератури

1. Sugimoto, M. The past, present, and future of ferrites / M. Sugimoto // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82. – № 2. – P. 269-280. – doi: 10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x.
2. Thanigai, Arul K. Novel polyvinyl alcohol polymer based nanostructure with ferrites co-doped with nickel and cobalt ions for magneto-sensor application / Arul K. Thanigai et al. // *Polymer International*. – 2016. – Vol. 65. – № 12. – P. 1482-1485. – doi: 10.1002/pi.5242.
3. Ren, B. Ferrites as Photocatalysts for Water Splitting and Degradation of Contaminants / B. Ren et al. // *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*. – 2016. – P. 79-112. – doi: 10.1021/bk-2016-1238.ch003.
4. Ibrahim, I. Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , M= Zn, Co, Mn) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. / I. Ibrahim, I. O. Ali, T. M. Salama, A. A. Bahgat, M. M. Mohamed // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 181. – P. 389-402. – doi: 10.1016/j.apcatb.2015.08.005.

References (transliterated)

1. Sugimoto, M. The past, present, and future of ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**(2), 269-280, doi: 10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x.
2. Thanigai, Arul K. et al. Novel polyvinyl alcohol polymer based nanostructure with ferrites co-doped with nickel and cobalt ions for magneto-sensor application. *Polymer International*, 2016, **65**(12), 1482-1485, doi: 10.1002/pi.5242.
3. Ren, B. et al. Ferrites as Photocatalysts for Water Splitting and Degradation of Contaminants. *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, 2016, 79-112, doi: 10.1021/bk-2016-1238.ch003.
4. Ibrahim, I., Ali, I. O., Salama, T. M., Bahgat, A. A., Mohamed, M. M. Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , M = Zn, Co, Mn) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **181**, 389-402, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.08.005.

5. **Ferreira, T. A. S. et al.** Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sciences*, 2003, **5**(2), 383-392, doi: 10.1016/S1293-2558(03)00011-6.
6. **Deng, Y. et al.** Hematite mesocrystals templated by hydrolyzed and aminolyzed glycidyl methacrylate, and their application in photocatalytic Fenton reaction. *Cryst. Eng. Comm.* 2019, **21**(10), 1579-1586, doi: 10.1039/C8CE01631C.
7. **Zhao, K. et al.** Enhanced organic pollutants degradation and electricity production simultaneously via strengthening the radicals reaction in a novel Fenton-photocatalytic fuel cell system. *Water research*, 2017, **108**, 293-300, doi: 10.1016/j.watres.2016.11.002.
8. **Wang, C., Liu H., Sun Z.** Heterogeneous photo-Fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment // *International Journal of Photoenergy*, 2012, Article ID 801694, doi: 10.1155/2012/801694.
9. **Ren, Y., Lin, L., Ma, J., Yang, J., Feng, J., Fan, Z.** Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosipinel MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{and Zn}$) as heterogeneous catalysts in the water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **165**, 572-578, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.051.
10. **Xiong, Z. et al.** Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size FeO/O_3 process (mFeO/O_3): Optimization, kinetic, performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **302**, 137-145, doi: 10.1016/j.cej.2016.05.052.
11. **Zhu, Z., Liu, F., Zhang, H., Zhang, J., Han, L.** Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol over $\text{Ag}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{and Ni}$) prepared by a modified chemical co-precipitation method: a comparative study. *Rsc Advances*, 2015, **5**(68), 55499-55512, doi: 10.1039/C5RA04608D.
12. **Frolova, L., Derhachov, M.** 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), 505, doi: 10.1186/s11671-017-2268-5.

Сведения об авторах (About authors)

Фролова Лілія Анатоліївна - кандидат технічних наук, доцент, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; e-mail: 19kozak83@gmail.com.

Liliya Frolova – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor, Affiliation, Department of inorganic substances technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine; e-mail: 19kozak83@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Фролова, Л. А. Фотокаталітична активність шпінельних феритів $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$), отриманих під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми / **Л. А. Фролова** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2019. – № 1. – С. 100-104. – doi:10.20998/2413-4295.2019.01.11.

Please cite this article as:

Frolova, L. Photocatalytic activity of spinel ferrites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$) obtained by treatment contact low-temperature nonequilibrium plasma. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2019, **1**, 100-104, doi:10.20998/2413-4295.2019.01.11.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Фролова, Л. А. Фотокаталитическая активность шпинельных ферритов $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$), полученных под действием контактной низкотемпературной неравновесной плазмы / **Л. А. Фролова** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2019. – № 1. – С. 100-104. – doi:10.20998/2413-4295.2019.01.11.

АННОТАЦІЯ Інтерес дослідників к системі $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ значительно вырос за последние десятилетия. Это связано с использованием ферритов кобальта для изготовления высокочастотных устройств, в магнитно-резонансной томографии, биотехнологии вследствие высокой магнитокристаллической анизотропии, высокой коэрцитивности и умеренной насыщенности намагниченности, способности уменьшать магнитные потери на высоких частотах. Одним из способов улучшения магнитных свойств ферритовых порошков является регулирование структуры исходного материала. Гидрофазные методы синтеза, в том числе инновационные, являются основой для создания перспективных и высокотехнологичных ферритовых материалов. Поэтому закономерности их формирования являются объектом всестороннего изучения. Особенность гидрофазного синтеза заключается в том, что он позволяет обеспечить высокую стехиометрию и однородность конечного продукта, более низкие температуры синтеза, чем при твердофазном) и сравнительно простое и доступное оборудование. Целью исследования было определение кристаллохимических параметров ферритов кобальта со структурой шпинели в системе $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$), установление зависимости структуры и магнитных характеристик образующихся соединений от состава, и определение фотокаталитической активности ферритов кобальта в реакции разложения 4-нитрофенола. Сравнительное исследование кобальтовых ферритов $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ с разным составом ($x = 0,25, 0,5, 0,75, 1,0$), синтезированных с помощью контактної низькотемпературної нерівноважної плазми показало, що композиції, отличные от стехиометрических имеют дефектную структуру. Средний размер кристаллита рассчитанный из пиков дифрактограмм подтвердил диапазон размеров 35,0 -41,8 нм. Намагниченность насыщенности образцов возрастает с уменьшением мольного соотношения катионов. Максимальная коэрцитивная сила соответствует стехиометрическому составу. Изучены фотокаталитические свойства в реакции разложения 4 нитрофенола. С увеличением содержания кобальта степень разложения 4-нитрофенола уменьшается.

Ключевые слова: феррит кобальта; магнитная наночастицы; рентгеновская дифракция; УФ-спектры, коэрцитивность, намагниченность

Поступила (received) 01.09.2019