

УДК 546.05

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-137-144

Т.В. Трофимова, А.Ю. Павликов, С.В. Сайкова

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ CoFe_2O_4

Предложен метод и подобраны условия анионообменного синтеза порошков феррита кобальта CoFe_2O_4 с использованием сильноосновного анионита АВ17-8 в ОН-форме. Полученный продукт исследован методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что он представляет собой чистую фазу CoFe_2O_4 и состоит из частиц октаэдрической формы, имеющих размер 70–90 нм.

Ключевые слова: феррит кобальта; анионит АВ17-8; магнитные материалы; анионообменное осаждение

T.V. Trofimova, A.Y. Pavlikov, S.V. Saikova

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

NEW METHOD OF SYNTHESIS OF NANOSIZE POWDERS OF CoFe_2O_4

The new method of synthesis of cobalt ferrite powders has been considered and the conditions of the process were determined. In this process the strongly basic anion exchange resin AB-17-8 in hydroxide form was used and coprecipitation of cobalt and ferric ions in the insoluble compound was occurred. The obtained product was studied by transmission electron microscopy and X-ray phase analysis. It was found that the product is a pure phase of CoFe_2O_4 and consists of octahedral particles with a size from 70 to 90 nm.

Keywords: cobalt ferrite; anion exchange resin AB-17-8; anion resin exchange precipitation; magnetic materials

Как известно, феррит кобальта CoFe_2O_4 является одним из наиболее востребованных магнитных материалов, широко применяемых в электронике, телекоммуникационном оборудовании, электродвигателях, средствах доставки медицинских препаратов, газовых датчиках и т.д. [1].

Основными методами получения CoFe_2O_4 являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель метод и химическое соосаждение. Для реализации твердофазного синтеза требуются высокие температуры обжига и продолжительное измельчение порошков. Главным недостатком золь-гель метода является длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Метод химического осаждения прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, а также позволяет снизить температуру термообработки прекурсоров. Однако полученные порошки, как правило, загрязнены ионами осадителя, что отрицательно сказывается на свойствах получаемых материалов. Одним из путей решения данной проблемы является использование для осуществления синтеза органических ионитов [2–3].

Метод анионообменного осаждения исключает загрязнение образующегося продукта, поскольку катионы осадителя отсутствуют, а анионы исходных солей удерживаются фазой анионита. В итоге продукт не содержит примесей и не

нуждается в многократных операциях промывки и очистки [4–5].

Целью данной работы является исследование анионообменного синтеза феррита кобальта (II) из раствора смеси солей железа (III) и кобальта (II) с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме.

Экспериментальная часть

В работе использован гелевый сильноосновной анионит АВ-17-8 в ОН-форме с размером зерна 0,25–0,5 мм, имеющий высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента. Исходный анионит в Cl-форме обрабатывали 1М NaOH в течение 1 ч, затем 5–6 раз 2М NaOH также по 1 ч. Последнюю порцию выдерживали в течение суток. После чего анионит промывали водой до $\text{pH}=6-7$, высушивали при температуре 60°C и устанавливали его полную обменную емкость по 0,1 М HCl ($\text{ПОЕ} = 1,4 \text{ ммоль}\cdot\text{экв г}^{-1}$).

Анионообменное осаждение прекурсора осуществляли двумя способами. Двухступенчатая методика синтеза: 20 г (1,5-ный избыток по функциональным группам) набухшего в воде анионита приводили в контакт с 16,7 мл 0,40 М CoSO_4 в течение 10 мин, затем в систему добавляли 33,6 мл 0,26 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Синтез проводили при температуре 60°C и перемешивании 180 мин^{-1} в течение 1 ч. Одноступенчатая методика синтеза в присутствии тартрата натрия: 20 г

набухшего в воде анионита приводили в контакт с 16,7 мл 0,40 М раствора CoSO_4 и 33,6 мл 0,26 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. В систему добавляли 5 мл 0,25 М $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, затем перемешивали на шейкере со скоростью 180 мин^{-1} при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

По окончании синтеза для разделения фаз пропускали смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм (отделение анионита) и проводили центрифугирование (отделение прекурсоров). Прекурсоры высушивали при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали в течение 3 ч при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для определения концентрации металлов в различных фазах собирали надосадочный раствор; 0,1–0,2 г полученного осадка растворяли в 1М HNO_3 и элюировали отработанный анионит 1М HNO_3 . Концентрацию ионов устанавливали с помощью комплексонометрического и иодометрического титрования [6].

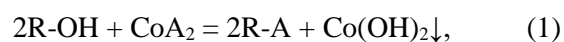
Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3» в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Микрофотографии образцов получены с помощью электронного микроскопа Hitachi 1100.

С целью определения времени полного осаждения гидроксидов кобальта (II) железа (III) проводили измерение электропроводности системы «сульфат кобальта (нитрат железа) – анионит» с помощью кондуктометра «Мультитест КСЛ-101». В контакт с 16,7 мл 0,4 М раствора CoSO_4 (33,6 мл 0,26 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) приводили 20 г набухшего в воде анионита.

Снимали показания прибора сначала каждую минуту, затем через 5 мин до установления постоянного значения электропроводности системы (в течение 40–60 мин).

Результаты и обсуждение

Процесс синтеза феррита кобальта основан на ионном обмене между анионами исходных солей и OH-группами анионообменной смолы. Он протекает в гетерогенной системе анионит-раствор, где на границе раздела фаз происходит формирование новой фазы – осадка, представляющего собой совместно осажденные гидроксиды кобальта (II) и железа (III):



где А – анион исходной соли (NO_3^- , $1/2 \text{SO}_4^{2-}$); R-OH, R-A – анионит в OH- и анионной формах соответственно.

В ходе анионообменного осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, замещаясь на OH-ионы сорбента, а катионы Co^{2+} и Fe^{3+} связываются в гидроксид, что приводит к снижению электропроводности раствора, таким образом, за ходом осуществления синтеза удобно следить *in situ* путем измерения электропроводности системы.

На рис. 1 представлены изменение электропроводности системы « CoSO_4 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) – анионит» и рассчитанная из

этих данных величина степени осаждения ионов металлов в зависимости от времени, полученная путем исследования изменения электропроводности.

pH начала осаждения кобальта при использованной для синтеза концентрации ионов металла равно 7,1 ($IP_{Co(OH)_2} = 1,8 \cdot 10^{-15}$), а железа – около 2,4 ($IP_{Fe(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}$). Поскольку в ходе синтеза pH поддерживается, равным 7–7,1, очевидно, что железо осаждается раньше и полнее кобальта. Из рис. 1 видно, что при температуре 60 °C время практически полного осаждения железа составляет 5 мин, а для осаждения кобальта требуется более 20 мин, при температуре 23 °C степень осаждения металлов не превышает 70 %.

В связи с тем, что скорости осаждения Co^{2+} и Fe^{3+} отличаются, и степень осаждения металлов при 23 °C мала, была

выбрана температура синтеза 60 °C и использована двухступенчатая методика получения прекурсора, когда вся масса ионита сначала реагирует с раствором соли Co^{2+} в течение 15 мин, а затем в систему добавляется раствор соли Fe^{3+} (см. таблицу, образец 1).

В таблице приведены результаты распределения катионов железа и кобальта по фазам при анионообменном осаждении. Видно, что основная доля металлов осаждается в виде отдельной фазы осадка, а количество катионов в фазе анионита незначительно. Таким образом, в условиях опыта 1 молярное соотношение Co^{2+}/Fe^{3+} в прекуроре составляет 0,45, что близко к стехиометрическому (0,50). По данным РФА (рис. 3, образец 1), полученный после прокаливании при 950 °C продукт представляет собой чистую фазу феррита кобальта, однако выход продукта невелик.

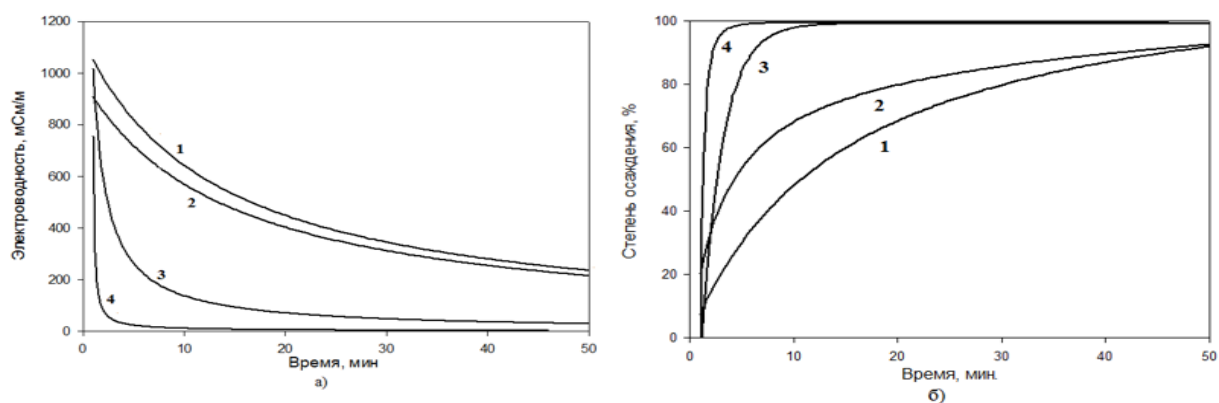


Рис.1. Зависимость электропроводности системы « $CoSO_4 (Fe(NO_3)_3)$ –анионит в OH-форме» от времени и температуры. Изменение степени осаждения от времени

Результаты анионообменного синтеза феррита кобальта ($n(\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+})=0,7$, температура синтеза $60\text{ }^\circ\text{C}$)

№ образца	$n(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-})$ ммоль	Молярная доля металлов в фазах (χ), %						Молярное соотношение в прекурсоре $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Выход продукта, %	Фазовый состав
		раствора		осадка		анионита				
		Co ₂₊	Fe ₃₊	Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Fe ₃₊			
1	-	12,0	5,4	67,8	72,3	6,4	3,2	0,45	70,0	CoFe ₂ O ₄
2	1,20	5,4	2,6	66,3	85,6	14,7	7,0	0,50	85,6	CoFe ₂ O ₄

В дальнейших экспериментах с целью обеспечения близких скоростей осаждения ионов кобальта и железа и увеличения выхода продукта процесс синтеза проводили по одноступенчатой методике в присутствии небольшого количества тартрата натрия, который образует комплексы средней силы с ионами Fe^{3+} (для снижения скорости осаждения ионов железа).

Скорость осаждения сульфата кобальта (II) и нитрата железа (III) в присутствии тартрат-ионов исследовали с помощью измерения электропроводности по методике, описанной в экспериментальной

части (рис. 2). Было установлено, что скорость осаждения железа заметно снижается, что позволяет добиться стехиометрического соотношения катионов в прекурсоре. Кроме того, осаждение проходит более полно, выход продукта составил 85,6 % (см. таблицу, опыт 2). Устойчивость комплексов кобальта (II) с тартрат-ионами намного ниже, поэтому добавление небольшого количества тартрат-ионов в систему не влияет на скорость осаждения CoSO_4 .

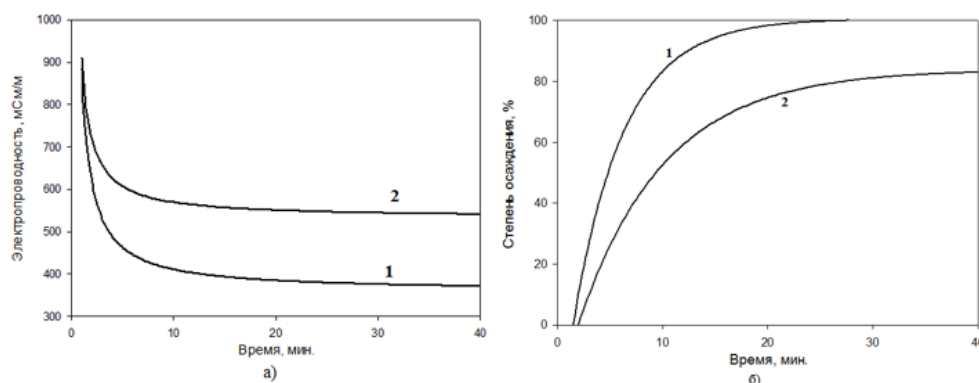


Рис. 2. Зависимость электропроводности системы « CoSO_4 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) – тартрат натрия–анионит в OH-форме» от времени и температуры. Изменение степени осаждения от времени

Образец 2 после прокаливания при температуре 950 °С, по данным РФА, представляет собой чистую фазу феррита кобальта (рис. 3). Согласно данным ПЭМ, образец состоит из частиц октаэдрической формы, имеющих размеры порядка 70–90 нм с некоторым количеством более крупных и мелких частиц (рис. 4).

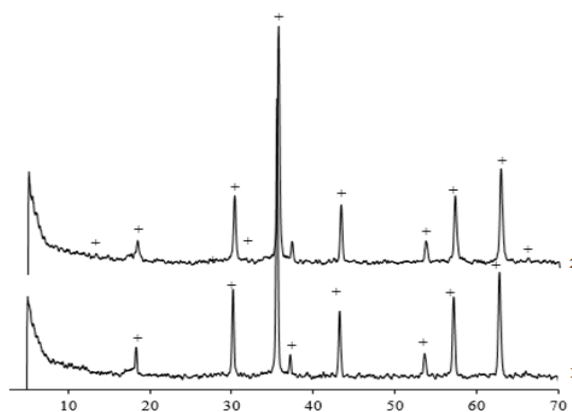


Рис. 3. Рентгенограммы образцов 1 и 2 (таблица), прокаленных при 950 °С; «+» – линии, соответствующие фазе CoFe_2O_4

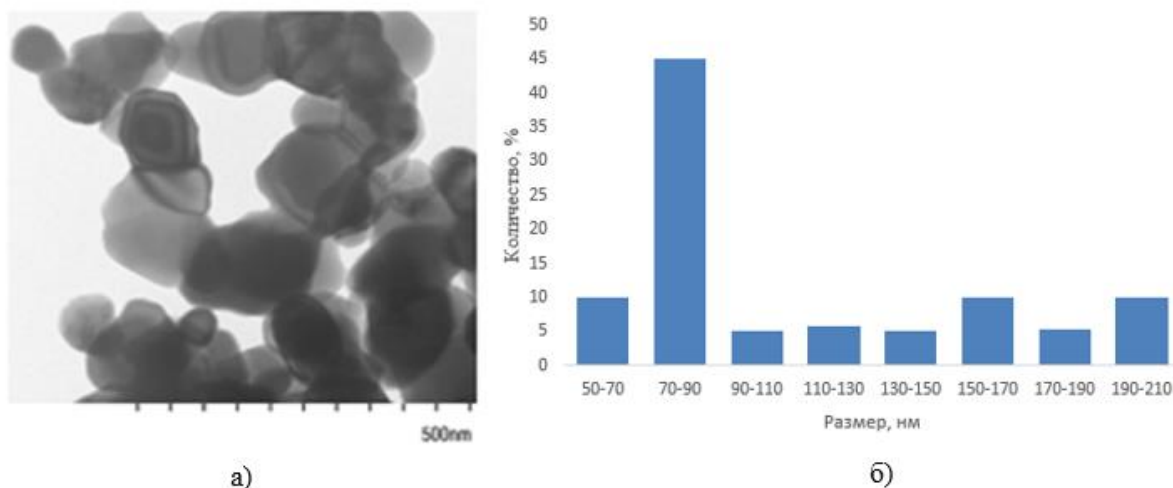


Рис. 4. Микрофотография CoFe_2O_4 (см. таблицу, образец 2) с диаграммой распределения частиц по размерам

Заключение

Итак, в ходе проделанной работы определены следующие оптимальные условия получения феррита кобальта методом анионообменного синтеза: совместное осаждение гидроксидов кобальта (II) и железа (III) из смеси растворов 16,7 мл 0,4 М CoSO_4 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 33,6 мл 0,26 М с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 при температуре 60 °С в присутствии

тарtrate натрия (0,25 М) в течение 1 ч с последующим высушиванием и прокаливанием полученных осадков при температуре 950 °С в течение 3 ч. По данным РФА, продукт представляет собой чистую фазу феррита кобальта. Согласно данным ПЭМ, он состоит из частиц октаэдрической формы, имеющих размер 70–90 нм.

Библиографический список

1. Белов К.П., Зайцева М.А. Новые магнитные материалы – феррит-гранаты // Успехи физических наук. 1958. Т.66, №1. С.141–144.
2. Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б., и др. Определение оптимальных условий ионообменного синтеза гидроксида кобальта(II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75, №11. С.1823–1825.
3. Pashkov G.L., Saikova S. V., Panteleeva M. V. Reactive ion exchange processes of nonferrous metal leaching and dispersion material synthesis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. № 4. P. 575-581.
4. Pashkov G.L. Saikova S. V., Panteleeva M. V. et al. Anion-Exchange Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Powders // Glass and Ceramics. 2016. №3. P.107–110.
5. Синтез нанопорошка феррит-граната и изучение магнитооптических свойств композита на его основе/ Пашков Г.Л., Сайкова С. В., Пантелеева М. В. и др.// Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. 2013. Т.56, № 8. С. 77-81
6. Пришибл Р. Комплексоны в химическом анализе. М.:ИЛ.,1960.

References

1. Mahboubeh, H., Fatemeh, Z., Zahra, J. R., et al. “Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014 Vol. 371, p. 43-48.
2. Saikova, S.V., Panteleeva, M.V., Nikolaeva, R.B., et al., “Optimal Conditions of Ion-Exchange Synthesis of Cobalt(II) Hydroxide with AV-17-8 Anion Exchanger in the OH Form”, Russian Journal of Applied Chemistry, 2002 Vol.75, pp 1787-1790. (in Russ.)
3. Pashkov, G.L., Saikova, S.V., Panteleeva, M.V. “Reactive ion exchange processes of nonferrous metal leaching and dispersion material synthesis”, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2016 no. 4, pp. 575-581.
4. Pashkov, G.L., Saikova S. V., Panteleeva M. V., et al. “Anion-Exchange Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Powders”, Glass and Ceramics, 2016 no.3, pp. 107-110.
5. Pashkov G.L., Saiykova S.V., Panteleeva M.V., et al. “ Synthesis of ferrite garnet nanopowder and study of magneto-optical properties of composite on its base”, Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy khimiya khimicheskaya tekhnologiya, 2013 no.8, pp.77-81. (in Russ.)
6. Prishibl, R. “Complexones in Chemical Analysis”, IL: Moscow. 1960 (in Russ.)

Об авторах

Трофимова Татьяна Владимировна
аспирант
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
ttv91@mail.ru

Павликов Александр Юрьевич
студент
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
hahanka@yandex.ru

Сайкова Светлана Васильевна
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической и
неорганической химии
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
ssai@mail.ru

About the authors

Trofimova Tatyana Vladimirovna
post-graduated student
Siberian Federal University 660041
79, Svobodny, Krasnoyarsk, Russia.
ttv91@mail.ru

Pavlikov Aleksandr Yurievich
student
Siberian Federal University 660041
79, Svobodny, Krasnoyarsk, Russia
hahanka@yandex.ru

Saikova Svetlana Vasilyevna
Doctor of Chemical Sciences, Professor at the
Department of physical and inorganic
chemistry
Siberian Federal University 660041
79, Svobodny, Krasnoyarsk, Russia.
ssai@mail.ru

Информация для цитирования

Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Сайкова С.В. Новый метод синтеза наноразмерных порошков CoFe_2O_4 // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 137–144. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-137-144.

Trofimova T.V., Pavlikov A.Iu., Saikova S.V. Novyi metod sinteza nanorazmernykh poroshkov CoFe_2O_4 [new method of synthesis of nanosize powders of CoFe_2O_4] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 137–144 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-137-144.