«Синтез, каталітичні і магнітні властивості нікелевих феритів та композитів на їх основі»

шифр «ФЕРИТ»

АНОТАЦІЯ

Робота включає: 41 с., 17 рис., 5 табл., 39 літературних посилань, 3 додатки.

Актуальність роботи: встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, структурними характеристиками, каталітичними і магнітними властивостями чистих і композитних нікелевих феритів шпінельного типу є актуальною задачею не тільки з теоретичної, а й з практичної точок зору, оскільки дозволить значно розширити коло процесів з їх застосуванням, а також отримувати функціональні матеріали на їх основі з заданими властивостями.

Мета роботи: синтез, вивчення структурних характеристик та дослідження каталітичних і магнітних властивостей чистих і композитних нікелевих феритів шпінельного типу.

Завдання: синтезувати лабораторні партії чистих нікелевих феритів шпінельного типу та їх композитів з активованим вугіллям; вивчити фазовий склад та структурні характеристики синтезованих зразків; дослідити їх активність в модельному рідиннофазному гетерогенно-каталітичному процесі гідролізу борогідриду натрію за трьох різних температур; вивчити магнітні властивості синтезованих зразків; встановити кореляцію між умовами синтезу, природою носія, структурними характеристиками, каталітичними і магнітними властивостями чистих і композитних нікелевих феритів шпінельного типу.

Використані методи дослідження: метод синтезу із співосадженням, метод синтезу співосадженням з горінням, ренгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, інфрачервона спектроскопія, волюмометрична методика вимірювання кінетики перебігу каталітичних процесів, балістичний метод вимірювання на магнітометрі Штейнберга вимірювання коерцитивної сили, питомої намагніченості насичення та залишкової індукції.

Загальна характеристика роботи: Результати роботи впроваджено в рамках Держбюджетних тем № 2307п «Новітні нанодисперсні оксидні та композитні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення» та № 2003п «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями». Отримані експериментальні результати підтверджують високу каталітичну активність синтезованих нікелевих феритів шпінельного типу та їх композитів з активованим вугіллям в процесі гідролізу борогідриду, показують наявність значних магнітних характеристик, а також демонструють значний вплив умов синтезу та носія на їх активність.

НІКЕЛЕВИЙ ФЕРИТ, ШПІНЕЛЬ, КОМПОЗИТ, АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, БОРОГІДРИД НАТРІЮ.

3MICT

стор.

BC	СТУ]	Π	4
1	Кс	оротка характеристика нікелевих феритів та методів їх отримання	5
2	Ек	сспериментальна частина	11
2	2.1	Синтез	11
2	2.2	Дослідження синтезованих нікелевих феритів	12
2	2.3	Каталітичні дослідження	15
2	2.4	Розрахунок константи швидкості реакції за часом напівперетворення	17
2	2.5	Розрахунок константи швидкості реакції аналітичним методом	18
2	2.6	Розрахунок енергії активації та константи Арреніуса	20
2	2.7	Магнітні дослідження	22
Bł	ICH	ОВКИ	25
СГ	ИС	ОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	27
ДC	ЭДА	ТОК А	30
ДC	ЭДА	ТОК Б	35
ДC	Э ДА	ТОК В	40

ВСТУП

Магнетичні нанопоршки шпінельних нікелевих феритів, які вперше були синтезовані близько кілька десятків років тому, є одними з найважливіших матеріалів сьогодення. Протягом останнього десятиліття вони привертають велику увагу вчених з усього світу завдяки своїм корисним електромагнітним характеристикам для величезної кількості технологічних застосувань, таких як: системи зберігання інформації, радіочастотні котушки, трансформатори, магнітне поле МРТ у медицині, датчики, радар-поглинаючі матеріали. Розвиток електронної промисловості вимагає більш компактних ядер для роботи на більш високих частотах. Ця проблема вирішується шляхом підбору ефективних методів синтезу нанорозмірних нікелевих феритів.

В умовах інтенсивного розвитку науки, наноструктурований нікелевий ферит, завдяки наявності в своїй структурі активних центрів нікелю, вивчається для застосування у медицині та каталізі. Таким чином, дуже важливо знайти простий та економічно вигідний метод синтезу наночасточок феритів із заздалегідь визначеними властивостями.

Актуальною науково-практичною проблемою також є отримання нікелевих феритів з розвиненими електромагнітними та хімічними властивостями, при умові низької собівартості. Тому, для рішення цього важливого завдання необхідно всебічно вивчити взаємозв'язок між умовами синтезу, структурою та фізико-хімічними властивостями нікелевих феритів на композитів на їх основі, що стало основною метою представленої роботи.

1 Коротка характеристика нікелевих феритів та методів їх отримання

Нікелеві ферити названі саме шпінелями через структурне походження від натурального мінералу – шпінелі MgAl₂O₄, у загальному вигляді AB₂O₄. Також варто відмітити, що нікелеві ферити не являються звичайними шпінелями. Вони є інвертованими шпінелями. Типову структуру нормальних шпінелей можна зобразити, як це зробили автори [1,2] на Рис. 1.1.



Рисунок 1.1 – Типова структура шпінелі типу АВ2О4 [1,2]

Нікелевий ферит – це зворотня шпінель, в якій елементарна комірка складається з 8 атомів молекул NiFe₂O₄. Половина іонів феруму займають тетраедричні ділянки (A-ділінки), а інші – октаедричні (Б-ділянки). Тому нікелевий ферит можна представити у вигляді формули $(Fe^{3+})_A(Ni^{2+}Fe^{3+})_BO_4$, де A і Б являють собою тетраедричні і октаедричні ділянки відповідно [15]. Високі електричні і магнетичні властивості NiFe₂O₄ залежать від природи, зарядів і розподілу іонів металу. Проте, NiFe₂O₄ проявляє феромагнетизм, що походить від магнітного моменту антипаралельних спинів між іонами Fe³⁺ на A-ділянках і Ni²⁺ на Б-ділянках [1-3].

В нормальній шпінелі йони Ме знаходиться в тетраедрі, а йони Fe^{3+} в октаедрі. У зворотніх шпінелях спостерігається обернена ситуація, коли йони Fe^{3+} знаходиться в тетраедрі, а йони Ме та Fe^{3+} рівномірно розміщені в октаедрі. Візуалізована структура нормальної та зворотної шпінелі була представлена в роботі [4] і зображена на Рис. 1.2.



Рисунок 1.2 – Елементарна комірки нормальної шпінельної (а) та зворотної шпінельної (b) структури феритів [4]

Існують десятки різноманітних методів синтезу шпінелей нікелевих феритів. За хронологією перші з них були: гідротермальний у 1966 [5], електродуговий (1967) [6], механічне активування (1984) [7], механохімічний (1995) [8], саморозмножувальний високотемпературний синтез (1999) [9], механічне подрібнення високої енергії (2000) [10], золь-гель техніка з використанням поліакрилової кислоти (2001) [11], співосадження (2001) [12], метод мікроемульсій (2003) [13], ультразвукова обробка прекурсорів (2006) [14], зол-гель техніка на основі вакуумної сублімації (2007) [15], розплавін'єкція-розкладання (2018) [16] тощо.

Розглянемо основні з них: золь-гель метод [17-24], горіння під дією мікрохвильового випромінювання [25], гідротермальний [26], співосадження [27-29], електророзкладання [30].

Золь-гель метод

Традиційно суть золь-гель методу полягає у приготуванні розчину нітратів Ni²⁺ та Fe³⁺ у співвідношенні 1:2 (використовують саме нітратні солі відповідних Ме, так як вони мають високу ступінь розчинності в воді і невисоку температуру розкладання). Для утворення гелю використовують: полівініловий спирт [18], глюколеву кислоту [19], цитратну кислоту [20] та інші. Типова схема зображена на Рис. 1.3.



Рисунок 1.3 – Структурна схема золь-гель техніки Печіні для синтезу феритів Ni-Co та Mg-Co [31]

Фінальний розчин дегідрують з перемішуванням протягом двох годин, а отриманий в результаті гель прожарюють за різних температур. Під час прожарювання через стадію золю утворюють нікелеві ферити. В результаті такого синтезу виявлено деякі залежності, представлені на Рис. 1.4 та у Табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Розмір частинок NiFe₂O₄ в залежності від температури

Т, К	673	773	823	1073	1373
D, nm	12	21	24	46	114

прожарювання [18]

Як видно з наведених залежностей, при збільшенні температури прожарювання збільшується як розмір отриманих наночасток, так і ступінь їх магнітного насичення [18]. Варто відмітити, що золь-гель метод має ряд переваг над іншими методами: чистота отриманого продукту, хімічна однорідність, можливість отримувати наночасточки з заздалегідь визначеними розмірами.



Рисунок 1.4 – Магнітні петлі гістерезису при 300 К для порошків NiFe₂O₄ з різним розмірами часточок [18]

Горіння під дією мікрохвильового випромінювання

В методі горіння під дією мікрохвильового випромінювання, як і в попередньому, готується розчин нітратів Ni^{2+} та Fe^{3+} у співвідношенні 1:2. До суміші додають 0,2 М тринатрій цитрат, в якості пального для горіння. Отриману суміш випарюють за температури 80 °C. Упарену суміш доводять до рН 13 натрій гідроксидом та поміщають під мікрохвильове випромінювання (2.45 GHz, 700 W, 30 min), а потім прожарюють і подрібнюють [32].

EDX спектр отриманого методом горіння під дією мікрохвильового випромінювання нікелевого фериту представлений на Рис. 1.5. За отриманим спектром розрахункове співвідношення Ni:Fe становило 16,48%:31,13%, що є близьким до стехіометрії. Наведений метод є максимально швидким у порівнянні з іншими, але його великий недолік складається у відсутності варіативності [32].



Рисунок 1.5 – EXD спектр одержаного нікелевого фериту [32]

Гідротермальний метод

Гідротермальний метод отримання нікелевих феритів довгий час був передовим методом. Суть методу полягає в приготуванні розчину нітратів Ni²⁺ та Fe³⁺ у співвідношенні 1:2, для отримання 0,1М та 0,2М розчинів, відповідно. До цього розчину додають 8М NaOH, отриману суміш автоклавують протягом 10 год за температури 180 °C. Отриманий порошок промивають великою кількістю води та висушують у вакуумі за температури 50 °C протягом чотирьох годин [33].

Отримані результати зображені на дифрактограмі на Рис. 1.6. Як видно на РФА-спектрі, отриманий порошок має високу чистоту. Проведені магнітні дослідження також підтверджують наявність шпінелі нікелевих феритів.



Рисунок 1.6 – Дифрактограма нікелевого фериту, отриманого гідротермальним методом [33]

Метод є дійсно одним з найкращих у плані отримання чистих та однорідних нікелевих феритів, але його ключовим недоліком є довготривалість і висока вартість.

Співосадження

При синтезі нікелевих феритів методом співосадження вихідними речовинами слугують $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ та $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, які розчиняють в деіонізованій воді, упарюють за температури 313 К протягом 3 годин при постійному перемішуванні. Продукти промивають великою кількістю деіонозіваної води та прожарюють протягом 6 годин у муфельній печі за температур 823, 1023, 1223 К [34].

В результаті аналізу отриманих порошків було виявлено, що: при збільшенні температури прожарювання вміст фази нікелевого фериту сильно зменшується, як це представлено в Табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Фазовий склад NiFe₂O₄, отриманого методом співосадження, в залежності від температури прожарювання [34]

Т, К	Фаза	Вміст фази, %
972 V	NiFe ₂ O ₄	99,13
023 K	Fe_2O_3	0,87
1022 K	NiFe ₂ O ₄	93,04
1023 K	Fe_2O_3	6,96
	NiFe ₂ O ₄	46,94
1223 K	Fe_2O_3	54,00
	NiO ₂	2,06

Метод співосадження був одним з перших методів синтезу нікелевих феритів, але широкого використання не здобув, через неможливість контролювати процес утворення часток шпінелі [34,35].

2 Експериментальна частина

2.1 Синтез

Для отримання чистих нікелевих феритів методом *співосадження* Ni(NO₃)₂ та Fe(NO₃)₃ з молярним співвідношенням [Ni²⁺]/[Fe³⁺]=1/2 розчиняли в дистильованій воді і додавали у розчин цитратної кислоти із розрахунковим співвідношенням катіонів Me / цитратна кислота = 1/1. Потім до отриманого розчину додавали розчин гідроксиду амонію (концентрації 20 % мас) для отримання pH ~7 (розчин A). Суміш повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °C до утворення гелю (, який висушували за температури 230 °C протягом 3 годин до утворення ксерогелю (рисунок 2.2). Останній прожарювали за температур 400, 500 та 600 °C продовж 2 годин у повітряному середовищі. Так буди синтезовані зразки NF-400Air, NF-500Air та NF-600Air.

При синтезі чистих нікелевих феритів методом *співосадження з горінням* розчин А повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °C до утворення гелю, що потім перегрівали шляхом подальшого упарювання при постійному перемішуванні до утворення ксерогелю. Останній висушували за температури 230 °C протягом 3 годин, а потім прожарювали при 400, 500 та 600 °C протягом 2 годин у повітряному середовищі. Так були отримання зразки NF*-400Air, NF*-500Air та NF*-600Air [36].

В синтезі композитних нікелевих феритів методом співосадження з горінням на основі вихідного активного вугілля до розчину А додавали вихідне активне вугілля марки Norit із розрахункового співвідношення нікелевий ферит / вугілля = 6/4 (серія зразків А) та 4/6 (серія зразків Б). Отримані суміші повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °C до утворення гелів, які перегрівали шляхом подальшого упарювання при постійному перемішуванні висушували за температури 230 °C протягом 3 годин, а потім прожарювали за температур 400, 500 та 600 °C протягом 2 годин у повітряному середовищі (Cin/NF(4:6)-400Air, Cin/NF (4:6)-500Air та Cin/NF (4:6)-600Air) та в інертному середовищі (зразки

Сіп/NF(6:4)-400Ar, Сіп/NF(6:4)-500Ar та Сіп/NF(6:4)-600Ar) [37].

Для отримання композитних нікелевих феритів методом співосадження з попереднім ультразвуковим перемішуванням на основі окисненого активного вугілля до розчину А додавали окиснене активне вугілля (АВ) марки Norit (окиснення проводили концентрованою нітратною кислотою при кип'ятінні протягом 2 годин) до розрахункового співвідношення нікелевий ферит / вугілля = 6/4. Суміш піддавали ультразвуковій обробці протягом 60 хв за температури 40 °C. Потім суміш повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °C до утворення гелю, який висушували за температури 230 °C протягом 3 годин до утворення ксерогелю. Останній прожарювали за температури 500 °C протягом 2 годин у повітряному середовищі з отриманням зразку Cox/NF(4:6)*-500Air.

При синтезі композитних нікелевих феритів методом *співосадження з* горінням на основі окисненого активного вугілля до розчину А додавали окиснене активне вугілля марки Norit (окиснення проводили концентрованою нітратною кислотою при кип'ятінні протягом 2 годин) до розрахункового співвідношення нікелевий ферит / вугілля = 5/3 і 5/2. Отримані суміші повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °C до утворення гелів, які далі перегрівали шляхом подальшого упарювання при постійному перемішуванні висушували за температури 230 °C протягом 3 годин і прожарювали за температури 500 °C протягом 2 годин у інертному середовищі для обох зразків: Cox/NF(3:5)-500Ar, Cox/NF(2:5)-500Ar

2.2 Дослідження синтезованих нікелевих феритів

ІЧ-спектри синтезованих феритів демонструють дві різні смуги, що відповідають коливанням тетраедричних (А) і октаедричних (В) положень, представлених у вигляді v_1 та v_2 [38]. Тетраедричні іони коливаються вздовж лінії зв'язку катіонів до сусідніх іонів кисню, октаедричні катіони коливаються по осі, перпендикулярній до зв'язку тетраедричних металів та іонів кисню [39]. Такі коливання характерні шпінельним феритам.

Для аналізованих зразків характерні дві смуги поглинання (рис. 2.1): діапазон частот 500-630 см⁻¹ – коливання тетраедричної ділянки, та діапазон частот 400-450 см⁻¹ – коливання октаедричної ділянки. Розчеплення коливань обох смуг поглинання не розглядається в літературі.

Розчеплення смуги IЧ-поглинання тетраедричних і октаедричних свідчить про зміну міцності зв'язків між тими же катіонами металів, що присутні на двох ділянках, свідчить про те зразки є зворотньою шпінеллю.



Рисунок 2.1 – IЧ-спектри зразків синтезованих нікелевих феритів: a) NF*-400Air; б) Cin/NF(4:6)-400Air; в) Cox/NF(2:5)-500Ar

Формування кубічної фази шпінелі в чотирьох зразках підтверджено їх РФА-спектрами (рис. 2.2-2.5). В усіх зразках спостерігається наявність домішок, таких як: NiO, Fe₂O₃ та FeO. Наявність піків, які відповідають цим сполукам пояснюється структурою нікелевих феритів. Елементарна комірна наночасточки представлена з восьми атомів NiFe₂O₄. В такій елементарній комірці можуть існувати комплекси NiO₆, FeO₆, $[Ni^{2+}Fe^{2+}]^{4+}$ та кластери Fe₃O₄.



Широкі лінії РФА-спектрів свідчать про нанорозмірну структуру (згідно ISO/TK 229 нанорозмір складає >100 нм). Параметр решітки (а) та середній розмір часточок (розрахований за формулою Шерера) наведені в табл. 2.1. Розмір зразків добре узгоджується з тими, що вказані для макророзмірних матеріалів (8,33) [62].



2 nonku	Параметри зерен			
эразки	Параметр решітки, а	Розмір кристалітів, нм		
NF-400Air	8,364	44,3		
NF*-400Air	8,37	29,7		
Cin/NF(4:6)-400Air	8,352	15,7		
Cox/NF(2:5)-500Ar	8,3508	21,8		

Таблиця 2.1 – Параметри зерен досліджуваних зразків

2.3 Каталітичні дослідження

Каталітичні властивості досліджували на волюмометричній установці в модельної окисно-відновній рідиннофазній реакції розкладання борогідриду натрію (який містить 10,57 % мас. водню):

$NaBH_4 + 2H_2O = 4H_2 + NaBO_2.$

Кінетичні залежності водню, виділеного під час каталітичного процесу розкладання борогідриду натрію, представлені у Додатку А. Як видно на рисунку А.1, зразки чистих нікелевих феритів, отримані методом співосадження з горінням, проявляють вищу каталітичну активність, ніж зразки, отримані методом співосадження. Причому, зразки феритів, прожарені за нижчої температури (400 °C), є більш активними, ніж прожарені за температур 500 і 600 °C.

Як видно з кривих залежності об'єму виділеного водню від часу реакції розкладання NaBH₄ з композитами NiFe₂O₄/AB_B (рисунок A.2) нижча температура прожарювання (400 °C) сприяє каталітичної активності зразків, ніж вищі дослідженні температури прожарювання (500 і 600 °C). Також, каталітичній активності зразків сприяє менший вміст активованого вугілля (співвідношення $H\Phi/AB_B = 6:4$ надає композитам більшої каталітичної активності у порівнянні із співвідношення 4:6.

З кривих залежності об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄ для композитів нікелевих феритів на основі окисненого AB (рисунок A.3) видно, що зразки, отримані методом співосадження з горінням, мають вищу каталітичну активність, ніж зразки отримані методом співосадження з

попереднім ультразвуковим перемішуванням. Причому, низький вміст AB_0 (співвідношення $H\Phi/AB_0 = 5:2$) більш сприяє каталітичній активності, ніж високий вміст активованого вугілля, як у композиті зі співвідношенням $H\Phi/AB_0 = 5:3$.

Аналогічна ситуація спостерігається для таких же кривих, знятих за температур 70 (рисунки А.4-А.6) та 80 °С (рисунки А.7-А.9).

Для знаходження кінетичних параметрів (константи швидкості, енергії активації та константи Арреніуса) каталітичної реакції гідролізу NaBH₄ у присутності NiFe₂O₄ та їх композитів:

1) будували графічну залежність концентрації NaBH₄ від часу каталітичної реакції;

2) визначали порядок реакції;

3) розраховували константи швидкості реакцій за різних температур;

4) розраховували енергії активації реакцій та константи Арреніуса.

Для розрахунку концентрації борогідриду натрію ($C_{\tau}(NaBH_4)$, г/см³) у кожній експериментальній точці реакції (момент часу τ , с) від об'єму водню використовували формулу (1):

$$C_{\tau}(NaBH_4) = C_0(NaBH_4) - C_{\scriptscriptstyle 3M}^{\tau}(NaBH_4), \tag{1}$$

де $C_0(NaBH_4)$ – початкова концентрація NaBH₄, яка визначається за рівнянням (2), г/см³; $C_{3M}^{\tau}(NaBH_4)$ – зменшення концентрації NaBH₄ у момент часу т (формула 3), г/см³.

$$C_0(NaBH_4) = \frac{m(NaBH_4)}{V(H_2O)}\omega,$$
(2)

де $m(NaBH_4)$ – наважка NaBH₄, г; $V(H_2O)$ – об'єм води для приготування реакційної суміші, см³; ω – вміст NaBH₄, 0,98 мас. част.

$$C_{3M}^{\tau}(NaBH_4) = \frac{V^{\tau}(H_2) \cdot M(H_2)}{n \cdot V_m \cdot k \cdot V(H_2O)},$$
(3)

де $V^{\tau}(H_2)$ – об'єм виділеного водню в момент часу τ , см³; $M(H_2)$ – молярна маса H_2 , 2 г/моль; n – кількість виділених молей H_2 з борогідриду натрію, 2; V_m

молярний об'єм газу, 22400 см³/моль; *k* – коефіцієнт перерахунку, частка водню у NaBH₄, 0,105736158.

Для графічного визначення порядку реакції будували графічні залежності концентрації NaBH₄ або її похідні функції від часу реакції. Порядок реакції підтверджується прямолінійною залежністю.

Графічні залежності концентрації борогідриду натрію від часу реакції (рисунки А.1-А.9) не прямолінійні, тому порядок дослідженої реакції у присутності синтезованих зразків не нульовий. Для перевірки першого порядку реакції, будували графічні залежності натурального логарифму концентрації борогідріду натрію від часу реакції, які представлені у Додатку Б. Я видно на рисунках Б.1-Б.9, отримані залежності не є прямолінійними. Максимальне квадратичне відхилення від прямолінійного складає 3,19 % (за 60 °C); 3,0 % (за 70 °C) і 1,55 % (за 80 °C), а середнє квадратичне відхилення для всіх розрахунків становить 0,89 %. Отже, порядок дослідженої реакції – перший (з точністю 99,11 %).

2.4 Розрахунок константи швидкості реакції за часом

напівперетворення

Час напівперетворення — це час, за який концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі. Якщо $\tau = \tau_{1/2}$, то $C_{1/2}=0,5$ C₀. Початкова концентрація борогідриду натрію складає 0,006533 г/см³. Отже $C_{1/2}=0,0032665$ г/см³. Час напівперетворення для реакції у присутності досліджених нікелевих феритів наведено у Додатку В.

Для розрахунку константи швидкості (k, c⁻¹) каталітичної реакції гідролізу борогідриду натрію використовували формулу (5), що виведена з формули (4) (для реакції першого порядку):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} ln \frac{C_0}{0.5C_0} = \frac{ln2}{k};$$
(4)

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}.$$
(5)

Отримані результати зведено до таблиці 2.2.

Spapar	k, c^{-1}		
Эразок	60 °C	70 °C	80 °C
NF-400Air	0,001484	0,00318	0,004652
NF-500Air	0,001318	0,002864	0,004077
NF-600Air	0,000939	0,001662	0,002852
NF*-400Air	0,002432	0,005251	0,007374
NF*-500Air	0,002334	0,003610	0,007001
NF*-600Air	0,001336	0,002751	0,004151
Cin/NF(4:6)-400Air	0,001936	0,003194	0,006134
Cin/NF (4:6)-500Air	0,001551	0,002398	0,004916
Cin/NF (4:6)-600Air	0,001441	0,002303	0,004443
Cin/NF(6:4)-400Ar	0,001315	0,002806	0,004077
Cin/NF(6:4)-500Ar	0,000983	0,002069	0,003081
Cin/NF(6:4)-600Ar	0,000774	0,002009	0,002432
Cox/NF(4:6)*-500Air	0,001288	0,001764	0,002596
Cox/NF(3:5)-500Ar	0,000947	0,002075	0,003054
Cox/NF(2:5)-500Ar	0,001373	0,002511	0,003747

Таблиця 2.2 – Константи швидкості реакції, розраховані за часом

напівперетворення

Розрахунок константи швидкості реакції аналітичним методом 2.5 Для розрахунку константи швидкості реакції каталітичного гідролізу борогідриду натрію використовували формулу 7 (для реакції першого порядку):

$$k = \frac{1}{\tau} ln \frac{c_0}{c_\tau}.$$
(7)

Розраховані константи зведемо до таблиці 2.3.

Порівняльні гістограми констант швидкості реакції, розрахованих за часом напівперетворення і аналітичним методом, для температури 60 °C представлені на рисунках 2.6-2.7.

3nopor	k, c^{-1}		
эразок	60 °C	70 °C	80 °C
NF-400Air	0,00163	0,00292	0,00473
NF-500Air	0,00144	0,00252	0,00403
NF-600Air	0,00107	0,00161	0,00301
NF*-400Air	0,00248	0,00452	0,00735
NF*-500Air	0,00220	0,00321	0,00638
NF*-600Air	0,00151	0,00249	0,00435
Cin/NF(4:6)-400Air	0,00213	0,00310	0,00638
Cin/NF (4:6)-500Air	0,00170	0,00238	0,00500
Cin/NF (4:6)-600Air	0,00164	0,00217	0,00458
Cin/NF(6:4)-400Ar	0,00173	0,00329	0,00483
Cin/NF(6:4)-500Ar	0,00131	0,00237	0,00376
Cin/NF(6:4)-600Ar	0,00100	0,00218	0,00270
Cox/NF(4:6)*-500Air	0,00128	0,00217	0,00359
Cox/NF(3:5)-500Ar	0,00150	0,00237	0,00390
Cox/NF(2:5)-500Ar	0,00166	0,00284	0,00487

Таблиця 2.3 – Константи швидкості реакції, розраховані аналітичним методом



Рисунок 2.6 – Порівняння констант швидкості реакції, розрахованих за часом напівперетворення і аналітичним методом, для композитів NiFe₂O₄/AB_B за температури 60 °C



Рисунок 2.7 – Порівняння констант швидкості реакції, розрахованих за часом напівперетворення і аналітичним методом, для композитів NiFe₂O₄/AB₀ за температури 60 °C

Не дивлячись на те, що метод розрахунку константи швидкості реакції за часом напівперетворення є менш точним, ніж розрахунок аналітичним методом, збіжність результатів висока.

2.6 Розрахунок енергії активації та константи Арреніуса

Для аналітичного знаходження енергії активації реакції (Е_A, кДж/моль) використовували формулу 8:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2 ln_{k_1}^{\kappa_2}}{T_2 - T_1},\tag{8}$$

де R – універсальна газова стала, $8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К); T_1, T_2 – температури реакцій, К; k_1, k_2 – константи швидкості реакцій за відповідних температур, с⁻¹.

Константу Арреніуса (k₀, c⁻¹) знайдено з графічної залежності lnk = f(1/T). З цієї ж залежності, графічно визначено енергію активації реакції.

Отримані результати зведено до таблиці 2.4

Таблиця 2	.4 – Енергія	активації і к	онстанта	Арреніуса	для реан	кції катал	літичного
розкл	тадання бор	огідриду нат	рію у при	сутності сі	интезова	них фер	итів

2mapor	Ед, кД	Е _А , кДж/моль	
эразок	Анал.	Граф.	\mathbf{K}_0, \mathbf{C}
NF-400Air	52,98	53,09	12,46
NF-500Air	52,29	51,80	11,67
NF-600Air	51,78	51,66	11,29
NF*-400Air	52,12	52,22	13,20
NF*-500Air	50,30	50,39	12,55
NF*-600Air	50,63	50,28	12,16
Cin/NF(4:6)-400Air	53,90	53,36	13,07
Cin/NF (4:6)-500Air	53,24	52,61	12,56
Cin/NF (4:6)-600Air	50,49	49,78	11,50
Cin/NF(6:4)-400Ar	49,95	50,28	11,85
Cin/NF(6:4)-500Ar	51,55	51,70	12,06
Cin/NF(6:4)-600Ar	47,99	48,75	10,80
Cox/NF(4:6)*-500Air	50,44	50,43	11,56
Cox/NF(3:5)-500Ar	46,61	46,50	10,29
Cox/NF(2:5)-500Ar	52,58	52,53	12,58

Енергія активації для усіх досліджених феритових каталізаторів (за таблицею 2.4) близька до значення 51 кДж/моль. Вона свідчить про те, що для каталітичного розкладаггя борогідриду натрію, системі слід надати невелику кількість енергії. Зразкам, отриманим методом співосадження з горінням, притаманна вища каталітична активність ніж зразкам, отриманим методом співосадження. Нижча температура прожарювання (400 °C) сприяє отриманню більш каталітично активних феритів. Для композитних нікелевих феритів, зразки з меншим вмістом активованого вуглілля проявляють вищу каталітичну активність.

Отримані константи Арреніуса (з таблиці 2.4) демонструють, що найактивнішим каталізатором є зразок NF*-400Air, тобто чистий NiFe₂O₄, отриманий методом співосадження з горінням за температури прожарювання 400 °C у повітряному середовищі. Найближчим за каталітичною активністю до останнього є зразок Cin/NF(4:6)-400Air – композитний НФ на AB_в, отриманий методом співосадження з горінням за температури прожарювання 400 °C у повітряному середовищі.

Враховуючи те, що композити NiFe₂O₄/AB₀ отримані лише за температури прожарювання 500 °C, для повноцінної оцінки каталітичної активності усіх зразків, слід провести порівняльну характеристику константи Арреніуса для усіх зразків отриманих за такої температури прожарювання. Каталітична активність спадає у ряду: Cox/NF(2:5)-500Ar \geq Cin/NF (4:6)-500Air \geq NF*-500Air

Отже, зразок з найвищою каталітичною активністю - Cox/NF(2:5)-500Ar.

2.7 Магнітні дослідження

Результати магнітних досліджень наведено в таблиці 2.5 та на рисунках 2.8-2.11.

Зразок	Питома намагніченість насичення	Коерцитивна сила		Питома намагніченість насичення За		Залиш	кова магнітна ндукція
	$G_S, A \cdot M^2/\kappa\Gamma$	H _C , E	$H_{\rm C}$ ·10 ⁻⁴ , А/м	B _r , Γc	В _r ·10 ⁻⁶ , Тл		
NF-400Air	38,5	188	1,504	94	0,94		
NF-500Air	12,6	250	2,0	45	0,45		
NF-600Air	14,2	250	2,0	30	0,30		
NF*-400Air	45	312	2,496	119	1,19		
NF*-500Air	17	437	3,496	88	0,88		
NF*-600Air	20,2	300	2,4	68	0,68		
Cox/NF(4:6)*-500Air	21,3	325	2,6	50	0,5		
Cox/NF(3:5)-500Ar	39	250	2,0	137	1,37		
Cox/NF(2:5)-500Ar	44	250	2,0	177	1,77		

Таблиця 2.5 – Магнітні властивості чистих і композитних NiFe₂O₄



Рисунок 2.8 – Питома намагніченість насичення $NiFe_2O_4$



Рисунок 2.9 – Питома намагніченість насичення композитів $NiFe_2O_4/AB_O$

З огляду на магнітні дослідження чистих і композитних $NiFe_2O_4$ експериментально встановлено, що зразки, отримані методом співосадження з горінням, проявляють вищу питому намагніченість насичення та залишкову магнітну індукцію, ніж зразки, отримані методом співосадження, як це видно в таблиці 2.5 та на рисунках 2.8-2.11.



Рисунок 2.10 – Залишкова магнітна індукція NiFe₂O₄



Рисунок 2.11 – Залишкова магнітна індукція композитів NiFe₂O₄/AB₀

Зразки, отримані за нижчої температури прожарювання (400 °С), проявляють вищу питому намагніченість насичення, у порівнянні зі зразками, синтезованим за вищих температур прожарювання. Менший вміст AB у композитних нікелевих феритах сприяє отриманню зразків з вищими магнітними властивостями.

ВИСНОВКИ

В представленій роботі вдосконалено метод синтезу нікелевих феритів співосадженням і створено нову перспективну методику співосадження з горінням, із застосуванням яких отримано декілька серій зразків чистих нікелевих феритів і композиційних нікелевих феритів на основі активного вугілля.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено дві смуги поглинання – в діапазонах 400-450 см⁻¹ та 500-630 см⁻¹, що свідчить про наявність октаедричної та театредричної підструктури кристалу, які характерні для шпінельних структур. Висока розгалуженість і неоднорідність смуг поглинання на ІЧспектрах свідчить про інверсивність отриманих нікелевих феритів шпінельного типу.

Методом РФА-спектроскопії доведено наявність кристалічної фази NiFe₂O₄, а також невеликої кількості NiO, Fe₂O₃ та FeO у досліджуваних зразках. Широкі лінії на РФА-спектрах свідчать про нанодисперсний розмір кристалітів досліджуваних зразків в діапазоні 15,7-44,3 нм.

В результаті магнітних досліджень виявлено, що висока питома намагніченість насичення (38,5-45,0 А·м²/кг) характерна для зразків, що синтезовані за нижчої температури прожарювання (400 °C).

На основі каталітичних досліджень на модельній рідиннофазній окисновідновній гетерогенній каталітичній реакції розкладання борогідриду натрію проаналізовано кінетику цього процесу у присутності синтезованих фертів і знайдено, що у їх присутності енергія активації дослідженої реакції є досить низькою і складає ~51,5 кДж/моль. Найвищу активність проявляють зразки, що синтезовані за нижчої температури прожарювання (400 °C) та з меншим вмістом активного вугілля (4/6 та 2/5 для вихідного і окисненого відповідно), а константа Арреніуса для таких зразків складає 13,2-12,58 с⁻¹.

Отже, розроблений метод співосадження з горінням дозволяє отримувати зразки з вищими каталітичними і магнітними властивостями, у порівнянні із

традиційним методом співосадження. Оптимальні умови такого синтезу для чистих феритів: температура упарювання 80 °C, сушіння 230 °C, прожарювання 400 °C. Оптимальні умови синтезу композитних нікелевих феритів з активним вугіллям: температура упарювання 80 °C, сушіння 230 °C, прожарювання 400 °C, співвідношення активного вугілля до нікелевого фериту 4/6 та 2/5 для вихідного і окисненого активного вугілля відповідно. Попереднє ультразвукове перемішування не мало суттєвого впливу на досліджувані властивості синтезованих зразків

Отримані результати демонструють конкурентну спроможність отриманих феритів у порівнянні з зарубіжними аналогами – чистими нікелевими феритами. Композитним нікелевим феритам на основі активного вугілля також характерна висока каталітична активність, що дозволяє застосовувати їх як каталізатори у паливних комірках сучасної «зеленої енергетики».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Özgür U at al (2009) Microwave Ferrites, Part 1: Fundamental properties. J Mater Sci Mater Electron 20:789
- 2. https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html
- Goldman A., Marcel D. Modern Ferrite Technology. New York, 1993. p. 438 2nd ed. – ISBN 978-0387281513
- 4. Dereje HT at al (2019) Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for water splitting: a mini-review. J Photo En 7:012009
- Saito S at al (1966) Studies on the Formation of Nickel Ferrite by Hydrothermal Method. Pow Pow Metall 13:60
- 6. Poplawsky R (1967) Nickel iron ferrite crystals using arc image furnace techniques. J Cry Growth 1:139
- Pavlyukhin YT at al (1984) On the consequences of mechanical activation of zinc and nickel ferrites. J Solid State Chem 53:155
- Jovalekić C at al (1995) Mechanochemical synthesis of NiFe₂O₄ ferrite. Mat Lett 24:365
- Cross WB at al (1999) Self-propagating high-temperature synthesis of ferrites MFe₂O₄ (M=Mg, Ba, Co, Ni, Cu, Zn); reactions in an external magnetic field. J Mat Chem 9:2545
- Shi Y at al (2000) Strong uni-directional anisotropy in disordered NiFe₂O₄. Solid State Commun 115:237
- 11. Chen DH at al (2001) Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. Mater Res Bull 36:1369
- 12. Lee JH at al (2001) Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni-and Zn-ferrite powders. J All Comp 325:276
- Hai TH at al (2003) Spinel ferrite thin-film synthesis by spin-spray ferrite plating. Conden Matt 327:194
- Misra RDK at al (2003) Synthesis of nanocrystalline nickel and zinc ferrites by microemulsion technique. Mat Sci Techn 19:826

- 15. Lu WZ at al (2006) Experimental study on flow structure at open channel confluences. Shenzhen Daxue Xuebao (Ligong Ban)/J Shenzhen Univ Sci Engg 23:329
- Han DQ at al (2018) Facile synthesis and characterization of spinel ferrite NiFe₂O₄ nanowire arrays with a high-aspect-ratio. Ceram Int 44:22997
- 17. Sumathi S at al (2017) Evaluation of corrosion resistance of nano nickel ferrite and magnetite double layer coatings on carbon steel. Thin Sol Films 645:77
- Liu JH at al (2005) Magnetic properties and Mossbauer studies of nanosized NiFe₂O₄ particles. J Mat Sci 40:2573
- Bharvi V at al (2020) Synthesis of magnetic nickel ferrites nanocomposites: An advanced remediation of electroplating wastewater. J Taiwan Inst Chem Eng 112:106
- 20. Sivakumar P at al (2011) Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. Mat Res Bull 46:2208
- 21. Chatterjee A at al (1993) Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite by the sol-gel method. J Magn Magn Mat 127:214
- 22. George M at al (2006) Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe₂O₄ powders. J Magn Magn Mater 302:190
- Manish S at al (2009) Synthesis and optical characterization of nanocrystalline NiFe₂O₄ structures. J All Comp 481:515
- 24. Ivanenko I at al (2019) The Perspective Synthesis Methods and Research of Nickel Ferrites. Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications 221:527
- 25. Venkatesh M at al (2016) Microwave assisted combustion synthesis and characterization of nickel ferrite nanoplatelets. Mod Elect Mat 2:74
- 26. Huo J at al (2009) Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. Mater Lett 63:1183
- 27. Hosni N at al (2018) Synthesis of (2D) MNPs nanosheets of nickel ferrite using a low-cost co-precipitation process. Mater Sci Eng 232-235:48
- 28. Doh SG at al (2004) Characteristics and synthesis of Cu-Ni ferrite nanopowders by coprecipitation method with ultrasound irradiation. J Magn Magn Mater 272:2238

- 29. Chen DH at al (2001) Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. Mater Res Bull 36:1369
- 30. Hafiza VH at al (2020) Polymer based nickel ferrite as dielectric composite for energy storage applications. Synth Met 268:116507
- 31. Hcini S at al (2017) The evaluation of temperature in synthesizing process of natural iron sand based Fe3O4 nanoparticles for Ni ion adsorption. Ceram Int 43:2529
- 32. Venkatesh M at al (2016) Microwave assisted combustion synthesis and characterization of nickel ferrite nanoplatelets. Mod Elect Mat 2:74
- 33. Huo J at al (2009) Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. Mater Lett 63:1183
- 34. Hosni N at al (2018) Synthesis of (2D) MNPs nanosheets of nickel ferrite using a low-cost co-precipitation process. Mater Sci Eng 232-235:48
- 35. Doh SG at al (2004) Characteristics and synthesis of Cu-Ni ferrite nanopowders by coprecipitation method with ultrasound irradiation. J Magn Magn Mater 272:2238
- 36. Пат. на корисну модель 136147 Україна, МПК (2019.01) С01G 53/00. «Спосіб одержання магнітних нікелевих феритів співосадженням з горінням» [Текст] / Лесік С.М., Возняк В.С., Іваненко І.М., Астрелін І.М.; заявник і патентовласник Нац. техн. ун-т України «КПІ». U 201900935; заявл. 30.01.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. №15, 2019. 4 с.: іл.
- Пат. на корисну модель 143114 Україна, МПК (2020.01) С01G 53/00. «Спосіб отримання композитного каталізатора нікелевого фериту на матриці активного вугілля» [Текст] / Лесик С.М., Возняк В.С., Іваненко І.М., Астрелін І.М.; заявник і патентовласник Нац. техн. ун-т України «КПІ». – U 2020 00839; заявл. 10.02.2020; опубл. 10.07.2020, Бюл. №13, 2020. – 4 с.: іл.
- 38. Waldron R. D. at al (1955) Infrared spectra of ferrites. Phys. Rev 6(99):1727.
- Watawe S. C. at al (2001) IR studies of some mixed Li-Co ferrites. Intl. J. Inorg Mater. 3:819.

ДОДАТОК А





NiFe₂O₄ за температури 60 °C

Рисунок А.2 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄ з композитами NiFe₂O₄/AB_B за температури 60 °C



Рисунок А.3 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄ з композитами NiFe₂O₄/AB₀ за температури 60 °C



Рисунок А.4 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄ з NiFe₂O₄ за температури 70 °C





Рисунок А.5 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄ з композитами NiFe₂O₄/AB_B за температури 70 °C

Рисунок А.6 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄ з композитами NiFe₂O₄/AB₀ за температури 70 °C





Рисунок А.7 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄

Рисунок А.8 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄ з композитами NiFe₂O₄/AB_B за температури 80 °C





Рисунок А.9 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH₄

ДОДАТОК Б





Рисунок Б.2 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу реакції для композитів NiFe₂O₄/AB_B за температури 60 °C





Рисунок Б.3 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу реакції для композитів NiFe₂O₄/AB_B за температури 60 °C

Рисунок Б.4 – Залежність натурального логарифму концентрації борогідриду натрію від часу реакції для NiFe₂O₄ за температури 70 °C





Рисунок Б.5 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу реакції для композитів NiFe₂O₄/AB_B за температури 70 °C

Рисунок Б.6 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу

реакції для композитів NiFe₂O₄/AB_B за температури 70 °C





Рисунок Б.7 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу реакції для NiFe₂O₄ за температури 80 °C

Рисунок Б.8 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу реакції для композитів NiFe₂O₄/AB_B за температури 80 °C





Рисунок Б.9 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу реакції для композитів NiFe₂O₄/AB_B за температури 80 °C

ДОДАТОК В

	1		
3nonor		$\tau_{1/2}, c$	
эразок	60 °C	70 °C	80 °C
NF-400Air	467	218	149
NF-500Air	526	242	170
NF-600Air	738	417	243
NF*-400Air	285	132	94
NF*-500Air	297	192	99
NF*-600Air	519	252	167
Cin/NF(4:6)-400Air	358	217	113
Cin/NF (4:6)-500Air	457	289	141
Cin/NF (4:6)-600Air	481	301	156
Cin/NF(6:4)-400Ar	527	247	170
Cin/NF(6:4)-500Ar	705	335	225
Cin/NF(6:4)-600Ar	895	345	285
Cox/NF(4:6)*-500Air	538	393	267
Cox/NF(3:5)-500Ar	732	334	227
Cox/NF(2:5)-500Ar	505	276	185

Таблиця В.1 – Час напівперетворення NaBH₄ у присутності синтезованих

зразків