

УДК 661.8

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА ЦИНКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ–МЕТОДА

© 2023 г. Н. П. Шабельская^{1, 2, *}, М. А. Егорова¹,
А. М. Раджабов¹, В. А. Ульянова¹, Ю. А. Гайдукова¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская обл., 346428 Россия

²Южный федеральный университет, ул. Б. Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Исследован процесс формирования структуры феррита цинка с использованием золь–гель–метода в присутствии ряда органических темплатов: полиакриламида, лимонной кислоты, сахарозы, карбамида. Полученные материалы охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, оценены размеры кристаллитов по методу Шеррера. Показано, что формирование структуры шпинели наиболее полно протекает при использовании полиакриламида или лимонной кислоты в качестве органического темплата. В случае использования лимонной кислоты удастся получить материалы с минимальным размером кристаллитов. В присутствии сахарозы или карбамида в качестве органического темплата образцы не однофазны. Выполнена термодинамическая оценка протекающих процессов. Проведенное исследование позволяет осуществлять осознанный выбор органического прекурсора в процессе синтеза мелкокристаллических ферритов со структурой шпинели.

Ключевые слова: синтез феррита цинка, органический темплат, лимонная кислота, карбамид, полиакриламид, сахароза

DOI: 10.31857/S0002337X23030119, **EDN:** YSVJLQ

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой проблемой химической технологии неорганических веществ на современном этапе является разработка и синтез материалов, обладающих совокупностью необходимых эксплуатационных характеристик [1–3]. Одним из лидеров в этом отношении выступают сложные оксидные системы, содержащие ферриты переходных металлов [4–6]. Согласно имеющимся литературным источникам, использование подобных материалов в современной технике весьма разнообразно: в качестве суперконденсаторов [7, 8], катализаторов разложения хлорида тетрациклина [9, 10]; бурно развиваются на современном этапе направление разработки составов, поиск путей применения фотокатализаторов и адсорбентов на основе оксидных материалов, в т. ч. ферритов цинка [11–14]. Феррит цинка успешно используют в качестве адсорбента тяжелых металлов [13], соединений селена [14], восстановления и адсорбции Cr(VI) [15].

Одним из активно развивающихся направлений химической технологии оксидных шпинелей является разработка методов синтеза нанострук-

турированных материалов [16]. Для этого применяют сольвотермальные методы [17, 18], золь–гель–технологии [19–22], в т. ч. синтез с применением органического прекурсора [23–26]. В качестве темплата может быть использована аскорбиновая кислота [24], сахарный тростник [23], агар-агар [25]. Однако до настоящего времени остается не до конца выясненным механизм формирования структуры таких материалов.

Цель данной работы – изучение технологических особенностей синтеза феррита цинка с применением золь–гель–реакции в присутствии ряда органических прекурсоров.

Результаты работы позволят проводить осознанный выбор органического прекурсора в реакциях синтеза мелкокристаллических ферритов со структурой шпинели по методу Печини.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для получения образцов феррита цинка служили одномолярные растворы. Приготовление растворов осуществляли из кристаллических нонагидрата нитрата желе-

Таблица 1. Фазовый состав феррита цинка, полученного с различными органическими прекурсорами

Образец	Прекурсор	a , нм	Примесные фазы (мол. %)	D , Å
1	Полиакриламид	0.8443	–	303.9
2	Лимонная кислота	0.8441	–	303.9
3	Сахароза	0.8443	ZnO (10)	586.4
4	Карбамид	0.8412	Zn _x Fe _{0.85-x} O (30), ZnO (10)	586.7

за(III) и гексагидрата нитрата цинка, использовали реактивы квалификации “х. ч.”. Смесь растворов в молярном соотношении исходных реагентов $Fe^{3+} : Zn^{2+} = 2 : 1$ загружали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, затем при постоянном перемешивании вводили 15 мл водного 25%-ного раствора аммиака, добавляли раствор органического прекурсора (25 мл, концентрация 6.25 моль/л), проводили обезвоживание до образования сухого остатка и термообработку до полного разложения органического компонента. Более детально методика получения материала описана в работах [27, 28]. Для получения информации о влиянии вида органического прекурсора-топлива исследовали процесс формирования структуры феррита цинка в присутствии следующих органических веществ: полиакриламида (образец 1), сахарозы (образец 2), лимонной кислоты (образец 3), карбамида (образец 4).

Для определения фазового состава и морфологических особенностей полученных материалов был проведен рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARL X'TRA, CuK_{α} -излучение). Для изучения поверхности образцов были получены микрофотографии на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200.

Размер областей когерентного рассеяния находили по методу Шеррера (использовали линию 400):

$$D = 0.9\lambda / (B \cos \theta),$$

где λ – длина волны (1.5406 Å), θ – угол дифракции, B – ширина пика на половине высоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов на первой стадии сопровождался образованием аморфного осадка (буро-коричневого цвета) в процессе смешивания растворов солей с раствором аммиака, затем следовало растворение осадка после введения органического прекурсора. В процессе термообработки формировался твердый гелеобразный материал, при разложении которого получался готовый продукт. Фазовый состав синтезированных материалов приведен в табл. 1.

Рентгенограммы образцов феррита цинка приведены на рис. 1. Согласно полученным ре-

зультатам, при использовании в качестве органического прекурсора полиакриламида или лимонной кислоты удается получить однофазные образцы (рис. 1, дифрактограммы 1, 2). В присутствии сахарозы (рис. 1, дифрактограмма 3) или карбамида (рис. 1, дифрактограмма 4) помимо основной фазы феррита цинка образцы содержат оксиды цинка или смешанного оксида цинка-железа (табл. 1). В присутствии полиакриламида, лимонной кислоты и сахарозы образцы имеют близкие значения параметра элементарной ячейки (табл. 1), в присутствии карбамида формируется материал с меньшим значением параметра. Данное обстоятельство может быть связано с образованием структуры с повышенной дефектностью.

Полученные материалы высокопористые. На рис. 2 в качестве примера приведены микрофотографии однофазных образцов с полиакриламидом и лимонной кислотой.

Рассчитанные размеры кристаллитов (табл. 1) позволяют сделать вывод, что наиболее высокодисперсные образцы феррита цинка удается получить с использованием лимонной кислоты и полиакриламида.

Для проведения сравнительной термодинамической оценки технологических параметров были рассчитаны изменения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакции формирования структуры феррита цинка в присутствии некоторых изученных органических прекурсоров. Данные для расчета приведены в табл. 2.

Расчет теплового эффекта реакции ($\Delta_r H$) проводили по следствию из закона Гесса аналогично [29]. Расчет значений изобарно-изотермического потенциала реакции ($\Delta_r G$) для температуры 298 К проводили по формуле

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S.$$

Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Согласно проведенным расчетам, формирование структуры феррита цинка в процессе топохимической реакции (1) (табл. 3) сопровождается поглощением теплоты (является эндотермическим процессом), подобные процессы длительны по времени и высокоэнергетозатратны. Можно предположить, что проведение реакции с использованием органического вещества в качестве топ-

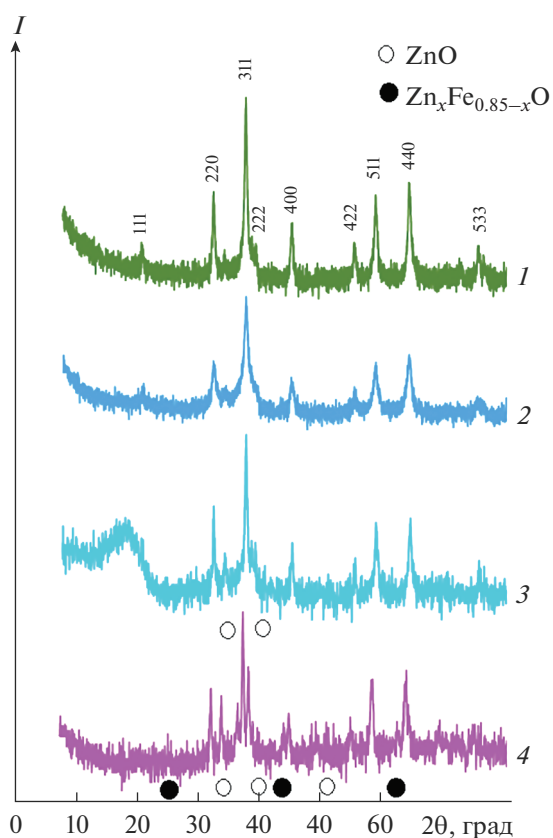


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $ZnFe_2O_4$, полученных разложением солей в присутствии органического прекурсора: 1 – полиакриламид, 2 – лимонная кислота, 3 – сахароза, 4 – карбамид (индексированы линии шпинели).

лива позволит существенно снизить продолжительность синтеза за счет изменения пути протекания процесса. Как следует из данных расчета, значение энергии Гиббса реакции (1) положи-

тельно. Возможно, данный процесс протекает по стадиям (реакции (6)–(8), табл. 3), включающим термический распад оксида цинка на металлический цинк и газообразный кислород (протекание этой реакции становится возможным при повышении температуры), восстановление оксида железа(III) металлическим цинком до магнетита и далее образование конечного продукта.

Термодинамическая оценка протекающих реакций разложения органического вещества (реакции (2)–(5), табл. 3) показывает, что все они являются экзотермическими и могут протекать в рассматриваемых условиях. Следовало ожидать увеличения полноты протекания реакций в ряду карбамид–лимонная кислота–сахароза (в соответствии с изменением $\Delta_r G$). Однако корреляция полноты завершения реакции с энергией Гиббса реакции окислительной деструкции органического прекурсора установлена только в случае сахарозы и карбамида.

Одной из возможных параллельных реакций может быть окисление аммиака (экзотермическая реакция (5), табл. 3). Это создает дополнительно локальные зоны повышения температуры и способствует более полному протеканию процесса шпинелеобразования. На основе полученных данных можно предположить, что количество образовавшейся оксидной шпинели увеличивается с ростом теплового эффекта реакции деструкции органического прекурсора. Такая закономерность соблюдается в случае использования сахарозы и карбамида.

В случае использования лимонной кислоты как темплата количество образовавшегося феррита цинка было максимальным в изученных условиях. Такой результат может быть связан с образованием промежуточных соединений – вероятнее всего, хелатных комплексов катионов переходных металлов и лимонной кислоты. Далее эти комплексы под действием высокой температуры раз-

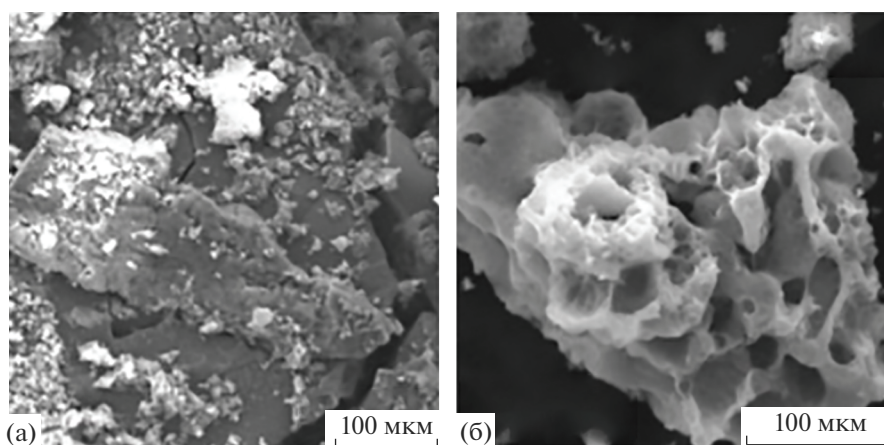


Рис. 2. Микрофотографии образцов феррита цинка, синтезированных с применением полиакриламида (а), лимонной кислоты (б).

Таблица 2. Значения энтальпии и энтропии индивидуальных веществ

Исходное вещество	ΔH , кДж/моль	S , Дж/(моль К)
ZnO	-351	44
Fe ₂ O ₃	-824	87
Zn	131	161
Fe ₃ O ₄	-1117	146
ZnFe ₂ O ₄	-1171	129
CO ₂	-394	214
H ₂ O	-242	189
NH ₃	-46	193
N ₂	0	200
O ₂	0	205
C ₆ H ₁₂ O ₆ (сахароза)	-2222	360
C ₆ H ₈ O ₇ (лимонная кислота)	-1260	280
CH ₄ N ₂ O (карбамид)	-333	105

Таблица 3. Значения изобарно-изотермического потенциала и теплового эффекта реакции

№	Реакция	$\Delta_r G$, кДж	$\Delta_r H$, кДж
1	ZnO + Fe ₂ O ₃ = ZnFe ₂ O ₄	+5	+4
2	C ₆ H ₁₂ O ₆ + 6O ₂ = 6CO ₂ + 6H ₂ O	-2800	-2553
3	C ₆ H ₈ O ₇ + 4.5O ₂ = 6CO ₂ + 4H ₂ O	-2027	-1777
4	CH ₄ N ₂ O + 1.5O ₂ = CO ₂ + 2H ₂ O + N ₂	-658	-545
5	2NH ₃ + 1.5O ₂ = N ₂ + 3H ₂ O	-656	-634
6	ZnO = Zn + 0.5O ₂	+417	+482
7	3Fe ₂ O ₃ + Zn = 2Fe ₃ O ₄ + ZnO	-123	-113
8	2Fe ₃ O ₄ + 3ZnO + 0.5O ₂ = 3ZnFe ₂ O ₄	-154	-226

рушаются с формированием реакционноспособных активных частиц, что приводит к более полному взаимодействию оксидов переходных металлов с образованием целевого продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что наиболее полно процесс формирования ферритов со структурой шпинели по золь-гель методу протекает при использовании полиакриламида или лимонной кислоты в качестве органического прекурсора. При этом удается получить материалы с минимальным размером кристаллитов.

Выполненная термодинамическая оценка позволила предположить стадийность реакции формирования феррита цинка.

Проведенное исследование позволяет осуществлять осознанный выбор органического прекурсора

в процессе синтеза мелкокристаллических ферритов со структурой шпинели.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при участии проекта Министерства науки и высшего образования РФ по поддержке молодежной лаборатории “Агробиотехнологии для повышения плодородия почв и качества сельскохозяйственной продукции” в рамках программы развития межрегионального научно-образовательного центра Юга России (№ ЛабНОЦ-21-01АБ, FENW-2021-0014).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудника Центра коллективного пользования “Нанотехнологии” Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова А.Н. Яценко за помощь в съемке и расшифровке данных РФА и выполнении микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smolii V.A., Kosarev A.S., Yatsenko E.A., Gol'tsman B.N.* Structure Formation in Cellular Glass Based on No-vochekassk CHPP Ash-Slag Wastes // *Glass Ceram.* 2018. V. 75. P. 303–307.
<https://doi.org/10.1007/s10717-018-0075-9>
2. *Yatsenko E.A., Zubekhin A.P., Klimenko E.B.* Electrochemical Methods for Improving the Strength of Adhesion of One-Coat Glass Enamels to Substrate // *Glass Ceram.* 2004. V. 61. P. 90–93.
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000034055.17814.11>
3. *Tomina E.V., Pavlenko A.A., Kurkin N.A.* Synthesis of Bismuth Ferrite Nanopowder Doped with Erbium Ions // *Condens. Mater. Interphases.* 2021. V. 23. № 1. P. 93–100.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>
4. *Mittova I.Ya., Sladkovevtsev B.V., Mittova V.O., Nguyen A.T., Kopeichenko E.I., Khoroshikh N.V., Varnachkina I.A.* Formation of Nanoscale Films of the (Y₂O₃–Fe₂O₃) on the Monocrystal InP // *Condens. Mater. Interphases.* 2019. V. 21. № 3. P. 406–418.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1156>
5. *Копейченко Е.И., Миттова И.Я., Перов Н.С., Нгуен А.Т., Миттова В.О., Алехина Ю.А., Фам В.* Синтез, состав и магнитные свойства нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 388–392.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21040072>
6. *Винник Д.А., Гудкова С.А., Живулин В.Е., Трофимов Е.А.* Типы структур, получение, свойства, перспективы применения твердых растворов на основе ферритов // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 11. С. 1174–1184.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21110130>
7. *Ghasemi A.K., Ghorbani M., Lashkenari M.S., Nasiri N.* Controllable Synthesis of Zinc Ferrite Nanostructure with Tunable Morphology on Polyaniline Nanocomposite for Supercapacitor Application // *J. Energy Storage.* 2022. V. 51. P. 104579.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104579>
8. *Hajlaoui M.E., Gharbi S., Dhahri E., Khirouni K.* Impedance Spectroscopy and Giant Permittivity Study of ZnFe₂O₄ Spinel Ferrite as a Function of Frequency and Temperature // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 90615. P. 164361.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164361>
9. *Fang Y., Liang Q., Li Y., Luo H.* Surface Oxygen Vacancies and Carbon Dopant Co-Decorated Magnetic ZnFe₂O₄ as Photo-Fenton Catalyst towards Efficient Degradation of Tetracycline Hydrochloride // *Chemosphere.* 2022. V. 302. P. 134832.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134832>
10. *Luo J., Wu Y., Chen X., He T., Zeng Y., Wang G., Wang Y., Zhao Y., Chen Z.* Synergistic Adsorption-Photocatalytic Activity Using Z-Scheme Based Magnetic ZnFe₂O₄/CuWO₄ Heterojunction for Tetracycline Removal // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 91025. P. 164954.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164954>
11. *Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Аксенова С.В.* Ионообменное извлечение из растворов катионов Zn²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ фосфатотитановыми матрицами // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 297–301.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22030071>
12. *Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Аксенова С.В.* Процессы сорбции/десорбции катионов Cu²⁺ и Ni²⁺ на аморфных фосфатотитановых сорбентах // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 2. С. 150–154.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22020075>
13. *Zhao X., Baharinikoo L., Farahani M.D., Mahdizadeh B., Farizhandi A.A.K.* Experimental Modelling Studies on the Removal of Dyes and Heavy Metal Ions Using ZnFe₂O₄ Nanoparticles // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. № 1. P. 5987.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-10036-y>
14. *Amin A.M.M., Rayan D.A., Ahmed Y.M.Z., El-Shall M.S., Abdelbasir S.M.* Zinc Ferrite Nanoparticles from Industrial Waste for Se(IV) Elimination from Wastewater // *J. Environ. Manage.* 2022. V. 31215. P. 114956.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114956>
15. *Wu X., Lu J., Huang S., Shen X., Cui S., Chen X.* Facile Fabrication of Novel Magnetic 3-D ZnFe₂O₄/ZnO Aerogel Based Heterojunction for Photoreduction of Cr(VI) under Visible Light: Controlled Synthesis, Facial Change Distribution, and DFT Study // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 59430. P. 153486.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153486>
16. *Бузько В.Ю., Шамрай И.И., Рябова М.Ю., Курева Г.В., Горячко А.И.* Свойства наноразмерного никель-цинкового феррита, полученного различными методами // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 1. С. 41–46.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21010024>
17. *Gautam J., Kannan K., Meshesha M.M., Dahal B., Subedi S., Ni L., Wei Y., Yang B.L.* Heterostructure of Polyoxyometalate/Zinc-Iron-Oxide Nanoplates as an Outstanding Bifunctional Electrocatalyst for the Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 618. P. 419–430.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.103>
18. *Fu Y.-Ming, Tang Y.-Bin, Shi W.-Long, Chen F.-Yan, Guo F., Hao C.-Chen* Preparation of Rambutan-Shaped Hollow ZnFe₂O₄ Sphere Photocatalyst for the Degradation of Tetracycline by Visible-Light Photocatalytic Persulfate Activation // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 2861. P. 126176.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126176>
19. *Миттова И.Я., Перов Н.С., Алехина Ю.А., Миттова В.О., Нгуен А.Т., Копейченко Е.И., Сладковцев Б.В.* Размер и магнитные характеристики нанокристаллов YFeO₃ // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 283–289.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22030113>
20. *Ларионов Д.С., Битанова В.А., Евдокимов П.В., Гаршев А.В., Путляев В.И.* Золь–гель-синтез порошков Са₃(РО₄)₂ и Са_{3–x}Na_{2x}(РО₄)₂ для формирования биокерамики методом 3D-печати // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 317–326.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22030095>
21. *Морозова Л.В.* Синтез нанокристаллических порошков в системе СеО₂(ZrO₂)–Al₂O₃ цитратным золь–гель-методом // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 2. С. 163–172.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21020093>
22. *Sakfali J., Ben Chaabene S., Akkari R., Said Zina M.* One-Pot Sol-Gel Synthesis of Doped TiO₂ Nanostructures for Photocatalytic Dye Decoloration // *Russ.*

- J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1324–1337. doi: <https://doi.org/10.1134/S003602362208023X>
23. Patil S.B., Naik H.S.B., Nagaraju G., Viswanath R., Rashmi S.K., Kumar M.V. Sugarcane Juice Mediated Eco-Friendly Synthesis of Visible Light Active Zinc Ferrite Nanoparticles: Application to Degradation of Mixed Dyes and Antibacterial Activities // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 212. P. 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.038>
24. Zhang J., Song J.-M., Niu H.-L., Mao C.-J., Zhang S.-Y., Shen Y.-H. ZnFe₂O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Enhanced Gassensing Property for Acetone // Sens. Actuators, B. 2015. V. 221. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.040>
25. Cherif K., Rekhila G., Omeiri S., Bessekhoad., Trari M. Physical and Photoelectrochemical Properties of the Spinel ZnCr₂O₄ Prepared by Sol Gel Application to Orange II Degradation under Solar Light // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2019. V. 368. P. 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.003>
26. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Features of Glycol-Citrate Synthesis of Highly Dispersed Oxide La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1495–1502. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600939>
27. Шабельская Н.П., Егорова М.А., Арзуманова А.В., Яковенко Е.А., Забабурин В.М., Вальцев А.В. Получение композиционных материалов на основе феррита кобальта(II) для очистки водных растворов // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 2. С. 95–102. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216402.6215>
28. Shabelskaya N.P., Egorova M.A., Vasileva E.V., Polozhentsev O.E. Photocatalytic Properties of Nano-sized Zinc Ferrite and Zinc Chromite // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2021. V. 12. № 1. P. 015004. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/abde3b>
29. Gagarin P.G., Gus'kov A.V., Gus'kov V.N., Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Pechkovskaya K.I., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Efimov N.N., Gavrichev K.S. Thermal, Thermodynamic, and Magnetic Properties of Europium Stannate Eu₂Sn₂O₇ // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1803–1812. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601015>