УДК 661.847:[54.057+544.4]

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ЦИНКА

Семченко В.В., Шабельская Н.П., Кузьмина Я.А.

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

В работе проанализирован процесс образования наноразмерного феррита цинка со структурой шпинели. Обсужден возможный механизм формирования структуры материала, включающий промежуточную стадию образования комплексных соединений катионов переходных металлов, входящих в состав шпинели, с лимонной кислотой и их последующего разрушения при нагревании. Синтез проходит через стадию образования малорастворимых гидроксидов цинка (II) и железа (III) при взаимодействии с гидроксидом аммония с последующим растворением гидроксидов. Возможно также протекание процессов формирования нанодисперсных порошков оксидов железа и феррита цинка, которые в дальнейшем могут выступать в качестве зародыша образования целевого продукта, и аммиачных комплексов цинка. Изучение морфологии поверхности полученных материалов позволяет сделать вывод, что в формировании образцов с пористой каркасной структурой принимают участие прекурсоры аналогичной формы. Полученные образцы охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, метода БЕТ. Согласно результатам рентгенофазового анализа, образец представляет собой феррит цинка (II) со структурой кубической шпинели. Показано, что материал имеет развитую поверхность, средний размер кристаллитов, определенный по уравнению Дебая – Шеррера, составляет 3 нм, площадь поверхности по методу BET – 207 м^2/г. Предложенный метод формирования структуры феррита цинка отличается простотой аппаратурного оформления и небольшим набором технологических операций. Кроме того, он исключает использование вредных для здоровья органических веществ. Установлена высокая каталитическая активность синтезированных материалов в процессе окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. Полученные результаты могут быть полезны для разработки материалов для очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Ключевые слова: феррит цинка, шпинели, синтез, катализатор Фентона, окислительная деструкция органического красителя

THE SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF THE NANOSIZED ZINC FERRITE

Semchenko V.V., Shabelskaya N.P., Kuzmina Ya.A.

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

In the present work, the process of formation of nano-sized zinc ferrite with a spinel structure is analyzed. A possible mechanism for the formation of material structure, including intermediate formation of complexes of transition metal cations (being a part of composition of spinel) with citric acid and their subsequent heat destruction, was discussed. The synthesis passes through the formation of low-soluble zinc (II) and iron (III) hydroxides by reaction with ammonium hydroxide, followed by dissolution of hydroxides. Formation of nanodispersed powders of iron oxides and zinc ferrite, which can further act as a nucleus for obtaining a target product, and ammonium zinc complexes is also possible. The study of surface morphology of obtained materials allows us to conclude that precursors of a similar shape participate in formation of samples with a porous framework structure. The samples obtained were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, BET method. Based on the results of X-ray phase analysis, the sample is ferrite of zinc (II) with cubic spinel structure. It is shown that the material has a developed surface, the average crystallite size determined by the equation of Debye-Scherrer is 3 nm, the BET surface area is 207 m^2/g. Method of formation of zinc ferrite structure has a simple hardware design and small set of operations. In addition, it eliminates the use of harmful organic substances. High catalytic activity of synthesized materials was detected during oxidative degradation of methyl orange in the presence of hydrogen peroxide. The results obtained can be useful for development of materials for wastewater treatment of industrial facilities using organic dyes in production cycles.

Keywords: ferrit of zink, spinel, synthesis, Fenton catalyst, oxidative degradation of organic dye

Шпинели на основе феррита цинка $ZnFe_2O_4$ находят применение в качестве магнитомягких материалов [1], известно их использование в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов [3], сенсоров [4], адсорбентов катионов тяжелых металлов [5]. Немаловажным при использовании феррита цинка является его нетоксичность. С этим связано возможное применение $ZnFe_2O_4$ в медицине [2]. Одной из активно развивающихся областей применения феррита цинка является использование его в качестве катализатора ряда важных процессов. Так, в работах [6–8] обсуждено применение феррита цинка в качестве фотокатализатора. Имеются сведения [8] о высокой каталитической активности феррита цинка в процессах разложения органических веществ.

Важным свойством гетерогенных катализаторов является развитая поверхность, что обеспечивает большое количество активных центров на единицу массы образца. В связи с этим в последние годы внимание исследователей обращено к изучению возможностей синтеза наноразмерных материалов со структурой шпинели.

Для синтеза мелкокристаллических образцов ферритов используют различные методы, в частности – разложение органического компонента реакционной смеси, в качестве которого могут выступать поливиниловый спирт [5], полиэтиленгликоль [9], мочевина [6] и другие.

Для получения нанокристаллических образцов феррита цинка может быть использован метод, предложенный в работе [6]. Данный метод заключается в растворении нитратов цинка (II) и железа (III) в водно-этанольной смеси, с добавлением мочевины. Смесь подвергают ультразвуковому диспергированию при температуре 60 °C, выдерживают в течение 48 часов, добавляют гидроксид натрия до значений pH 9–10, центрифугируют, промывают, высушивают при температуре 60 °C, вакуумируют, спекают при температуре 550 °C в течение 3 часов. В работе [10] предложена методика синтеза из свежеприготовленного оксида цинка с добавлением хлорида железа (III), аскорбиновой кислоты и гидротермальной обработке полученной смеси в течение 12 часов при температуре 180 °C. Аналогично в работе [4] нитраты железа (III) и цинка (II) растворяют в смеси этанол-этиленгликоль в соотношении (1:9), помещают в автоклав, выдерживают при температуре 180 °C в течение 24 часов, центрифугируют, промывают, высушивают при температуре 80 °C в течение 12 часов, отжигают при температуре 400 °C в течение 2 часов.

Сочетанием описанных выше методик может быть способ, предложенный авторами [7], согласно которому синтез проводят с применением ультразвуковой обработки. При этом нитраты железа (III) и цинка (II) растворяют в этиленгликоле, добавляют ацетат натрия и подвергают гидротермальной обработке при температуре 160 °C в течение 12 часов.

В работе [9] предложен метод, согласно которому нитраты цинка (II) и железа (III) смешивают с раствором полиэтиленгликоля, добавляют ацетат натрия и помещают в СВЧ-печь при мощности 120 Ватт в течение 5 минут и 700 Ватт в течение 10 минут, затем высушивают при температуре 60 °C в течение 24 часов.

Как видно из приведенного обзора методов синтеза мелкокристаллических порошков, для получения шпинелей $ZnFe_2O_4$ используют многостадийные методики с применением сложного аппаратурного обеспечения. Для обеспечения диспергирования образующегося продукта часто используют вредные для здоровья органические прекурсоры.

В этой связи целью настоящего исследования являлась разработка простого метода синтеза наноразмерного феррита цинка без применения в качестве исходных вредных органических веществ и изучение его свойств в процессе каталитической деструкции пероксидом водорода органического красителя.

Материалы и методы исследования

Для получения образцов феррита цинка $ZnFe_2O_4$ были использованы растворы с концентрацией 1,0 моль/л. Приготовление растворов проводили из реактивов $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «хч». Смесь растворов нитрата железа (III) (50 мл) и нитрата цинка (II) (25 мл) помещали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, добавляли 15 мл 25 %-ного водного раствора аммиака, затем смешивали с 25 мл раствора лимонной кислоты с концентрацией 6,25 моль/л, выпаривали до образования сухого остатка и подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей.

Фазовый состав изучали на дифрактометре ARL X'TRA, использовали Cu-*K*α излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 333, 440. Микрофотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе. Определение площади поверхности проводили методом BET на аппарате ChemiSorb 2750 в Центре коллективного пользования «Нанотехнологии» НИИ Нанотехнологий и новых материалов Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Расчет среднего размера кристаллов *D*, нм, проводили по уравнению Дебая – Шеррера [11] по линии 311:

$$D = 0{,}9 \cdot \lambda / (B \cdot \cos\theta),$$

где $\lambda = 1{,}5406$ нм – длина волны, B – полная ширина пика на уровне половины интенсивности, θ – угол дифракции.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого с концентрацией 40 мг/л. Подробно методика рассмотрена в работе [12]. В типичной процедуре 10 мл исходного раствора метилового оранжевого помещали в плоскодонную колбу, добавляли 0,0010 г катализатора и 2 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 3 % (мас.). Определение концентрации метилового оранжевого в растворе проводили фотоколориметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4,2 через определенные интервалы времени. Расчет количества метилового оранжевого, подвергшегося каталитической деструкции (P), проводили по формуле

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} 100,$$

где C_0 – начальная концентрация раствора, мг/л; C – текущее значение концентрации раствора, мг/л.

Результаты исследования и их обсуждение

При смешивании растворов исходных солей с раствором аммиака в ходе приготовления образцов наблюдали образование аморфного осадка бурого цвета, затем его растворение. Процессы, происходящие в системе, могут быть представлены следующими уравнениями.

1. Образование малорастворимых гидроксидов цинка (II) и железа (III) при взаимодействии с основанием:

$$Zn(NO_3)_2 + 2NH_3 \cdot H_2O = Zn(OH)_2 + 2NH_4NO_3,$$

$$Fe(NO_3)_3 + 3NH_3 \cdot H_2O = Fe(OH)_3 + 3NH_4NO_3.$$

2. Растворение гидроксидов в избытке гидроксида аммония:

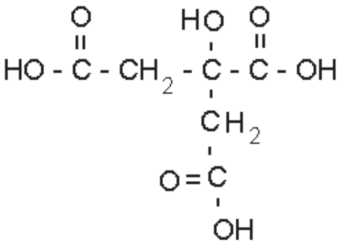
$$Zn(OH)_2 + 2NH_3 \cdot H_2O = (NH_4)_2[Zn(OH)_4],$$

$$Fe(OH)_3 + NH_3 \cdot H_2O = (NH_4)[Fe(OH)_4].$$

В рассматриваемых условиях возможно также протекание процессов формирования нанодисперсных порошков оксидов железа и феррита цинка [13], которые в дальнейшем могут выступать в качестве зародыша образования целевого продукта, и аммиачных комплексов цинка по реакции

$$Zn(NO_3)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](NO_3)_2.$$

При введении в систему раствора лимонной кислоты, имеющей формулу



возможно образование комплексных соединений (подобно отмеченным в [14] для хромсодержащих систем) по реакциям

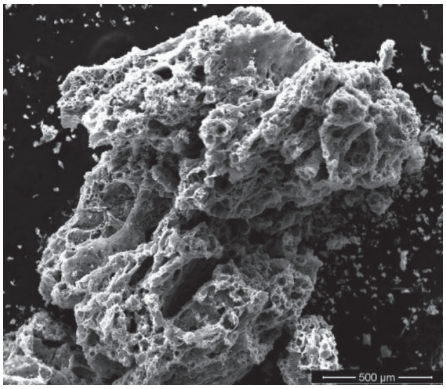
$$(NH_4)_2[Zn(OH)_4] + 2C_6H_8O_7 =$$

$$= (NH_4)_2[Zn(C_6H_6O_7)_2] + 4H_2O,$$

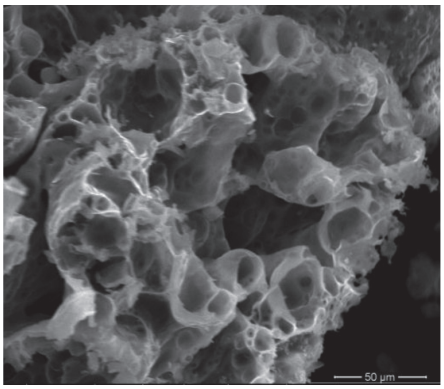
$$(NH_4)[Fe(OH)_4] + 2C_6H_8O_7 =$$

$$= (NH_4)[Fe(C_6H_6O_7)_2] + 4H_2O.$$

Изучение морфологии поверхности полученных материалов (рис. 1) позволяет сделать вывод, что в формировании образцов с пористой каркасной структурой принимают участие прекурсоры аналогичной формы.



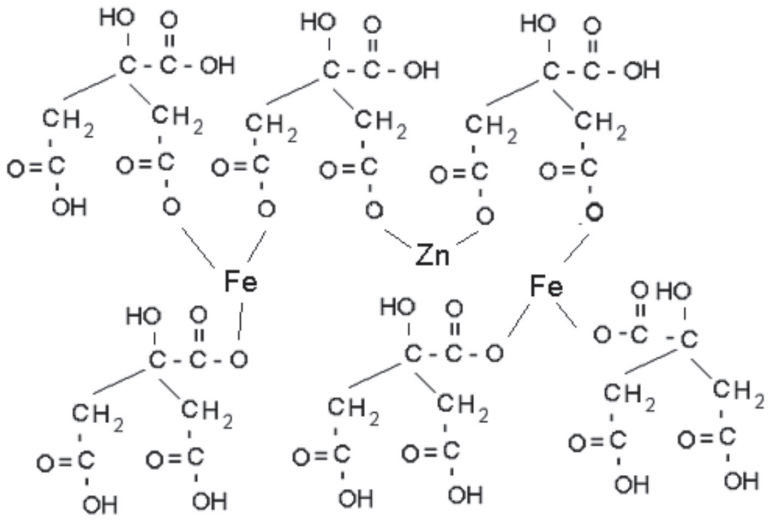
а)



б)

Рис. 1. Микрофотография образца феррита цинка (II). Увеличение: а) x 150; б) x 1274

В этой связи можно предположить, что формирование феррита цинка протекает через стадию образования хелатных комплексов цитратов с катионами переходных элементов



в соответствии с возможным уравнением реакции

$$(NH_4)_2[Zn(C_6H_6O_7)_2] + 2(NH_4)[Fe(C_6H_6O_7)_2] =$$
$$= [ZnFe_2(C_6H_6O_7)_2(C_6H_7O_7)_4] + 4NH_3.$$

Подобные комплексы имеют объемную структуру, которую будут сохранять образующиеся продукты процесса.

При дальнейшей термообработке прекурсоры разлагаются с интенсивным выделением газообразных веществ и формированием конечного продукта реакции

$$[ZnFe_2(C_6H_6O_7)_2(C_6H_7O_7)_4] + 27\ O_2 =$$
$$= ZnFe_2O_4 + 36CO_2 + 20H_2O.$$

Подтверждением предложенного механизма реакции может являться указанная в [14] возможность использования прекурсоров – комплексных солей переходных элементов – в синтезе оксидных соединений.

Протеканию процесса синтеза может способствовать экзотермическая реакция разложения нитрата аммония, образующегося при взаимодействии растворов солей с водным раствором аммиака.

Процесс завершается образованием пористой массы желтого цвета. При дальнейшем нагревании наблюдали разложение прекурсора с формированием кристаллического порошка кирпично-коричневого цвета с ячеистой структурой и порами большого диаметра (рис. 1). Площадь удельной поверхности, измеренная методом BET, составляет 207 м^2/г.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 2) образец представляет собой феррит цинка (II) со структурой кубической шпинели (Franklinite, PDF Number 010-70-6490). Параметр элементарной ячейки a = 0,84440 нм.

Расчет среднего размера кристаллитов по уравнению Дебая – Шеррера по наиболее интенсивной линии дает результат D = 3,0 нм.

Предложенный метод формирования структуры феррита цинка отличается простотой аппаратурного оформления и небольшим набором технологических операций. Кроме того, он исключает использование вредных для здоровья органических веществ.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. В ходе проведенного исследования установлено, что синтезированный нанокристаллический феррит цинка проявляет высокую каталитическую активность в реакции Фентона. Временная зависимость количества метилового оранжевого, подвергшегося каталитической деструкции, приведена на рис. 3.

Согласно результатам проведенного исследования, в случае применения синтезированного катализатора $ZnFe_2O_4$ в процессе окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода при температуре реакции 86 °C удается достичь полного удаления органического вещества из водного раствора в течение 5 минут. Полученные результаты могут служить ориентиром для выбора материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

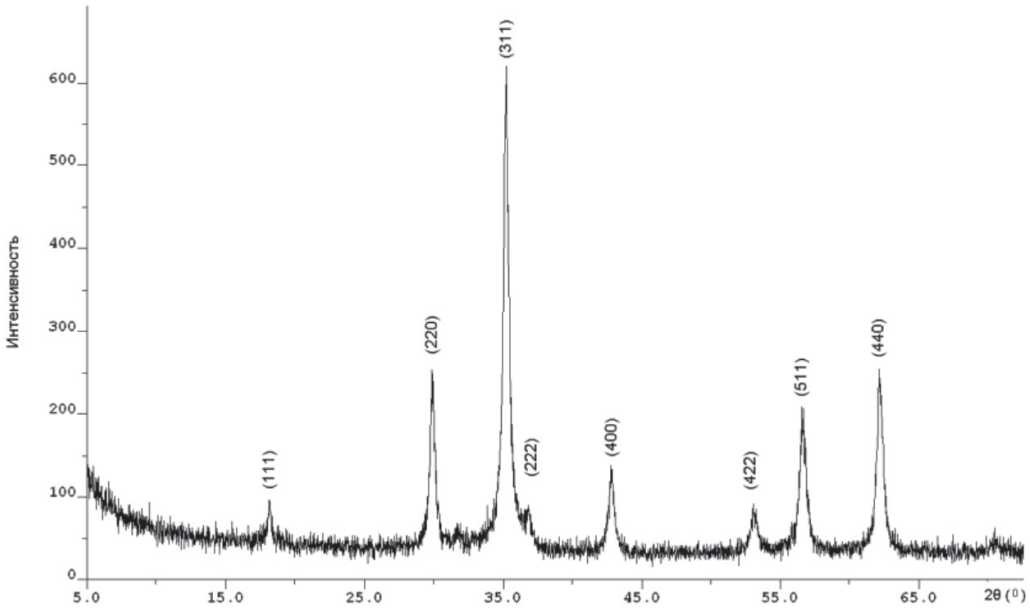


Рис. 2. Рентгенограмма образца феррита цинка (II)

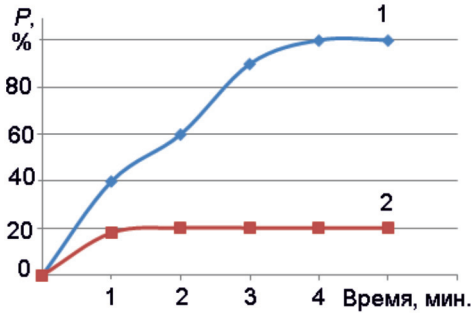


Рис. 3. Зависимость степени разложения органического красителя от времени протекания реакции: 1 – в присутствии катализатора $ZnFe_2O_4$, 2 – без катализатора

Выводы

1. Предложен простой метод получения наноразмерного феррита цинка из растворов солей соответствующих переходных элементов в среде водных растворов аммиака и лимонной кислоты. Обсужден механизм формирования структуры образцов через образование комплексных цитратов переходных элементов и их последующего разрушения при нагревании. Показана возможность получения гомогенной смеси, приводящей к формированию каркасной структуры феррита цинка. Определен по формуле Дебая – Шеррера средний размер кристаллитов образующегося феррита цинка, который составил 3 нм. Полученные образцы имеют сильно развитую поверхность и могут представлять интерес в качестве нетоксичных катализаторов, адсорбентов.

2. Изучены свойства синтезированного материала в процессе окислительной деструкции органического красителя в присутствии пероксида водорода. Проведение реакции при температуре 86 °C сопровождается полным удалением органического вещества из водного раствора в течение 5 минут. Полученные результаты могут служить ориентиром для выбора материалов, перспективных для применения в системах водоподготовки и обеспечения экологической безопасности промышленных предприятий, использующих в производственном процессе органические красители.

Список литературы

1. Yao Yu., Qin Ji., Chen H., Wei F., Liu X., Wang Ji., Wang S. One-pot approach for synthesis of N-doped TiO2/ZnFe2O4 hybrid as an efficient photocatalyst for degradation of aqueous organic pollutants // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – vol. 291. – P. 28–37.

2. Meidanchi A., Akhavan O., Khoei S., Shokri A.A., Hajikarimi Z., Khansari N. ZnFe2O4 nanoparticles as radiosensitizers in radiotherapy of human prostate cancer cells // Materials Science and Engineering C. – 2015. – vol. 46. – P. 394–399.

3. Jin R., Liu H., Guan Ya., Zhou Ju., Chen G. ZnFe2O4/C nano discs as high performance anode material for lithium-ion batteries // Materials Letters. – 2015. – vol. 158. – P. 218–221.

4. Zhou X., Liu Ji., Wang C., Sun P., Hu X., Li X., Shimanoe K., Yamazoe N., Lu G. Highly sensitive acetone gas sensor based on porous ZnFe2O4 nanospheres // Sensors and Actuators B. – 2015. – vol. 206. – P. 577–583.

5. Jia Z., Qin Q., Liu Ji., Shi H., Zhang X., Hu R., Li S., Zhu R. The synthesis of hierarchical ZnFe2O4 architecture and their application for Cr(VI) adsorption removal from aqueous solution // Superlattices and Microstructures. – 2015. – vol. 82. – P. 174–187.

6. Xu Q., Feng Ji., Li L., Xiao Q., Wang Ju. Hollow ZnFe2O4/TiO2 composites: High-performance and recyclable visiblelight photocatalyst // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – vol. 641. – P. 110–118.

7. Song G., Xin F., Yin X. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZnFe2O4/TiO2 nanobelts heterostructure in cyclohexanol // Journal of Colloid and Interface Science. – 2015. – vol. 442. – P. 60–66.

8. Lu D., Zhang Ya., Lin S., Wang L., Wang C. Synthesis of magnetic ZnFe2O4/graphene composite and its application in photocatalytic degradation of dyes // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – vol. 579. – P. 336–342.

9. Feng Ji., Wang Yu., Zou L., Li B., He X., Ren Yu., Lv Ya., Fan Z. Synthesis of magnetic ZnO/ZnFe2O4 by a microwave combustion method, and its high rate of adsorption of methylene blue // Journal of Colloid and Interface Science. – 2015. – vol. 438. – P. 318–322.

10. Zhang Ji., Song Ji-M., Niu H.-L., Mao C.-Ji., Zhang S.-Yi, Shen Yu-H. ZnFe2O4 nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gassensing property for acetone // Sensors and Actuators B. – 2015. – vol. 221. – pp. 55–62.

11. Jang. J.S., Hong S.J., Lee J.S. Synthesis of Zinc Ferrite and Its Photocatalytic Application under Visible Light // Journal of the Korean Physik Society. – 2009. – vol. 54, no. 1. – P. 204–208.

12. Синтез композиционного материала TiO2/Fe1,92Ti0,61O4/Fe2O3 и его каталитические свойства / Н.П. Шабельская [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 9 (3). – С. 532–535.

13. Gopalan E.V., Al-Omari I.A., Malini K.A., Joy P.A., Kumar D.S., Yoshida Y., Anantharaman M.R. Impact of zinc substitution on the structural and magnetic properties of chemically derived nanosized manganese zinc mixed ferrites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – vol. 321. – P. 1092–1099.

14. Gabriel C., Raptopoulou C.P., Drouza C., Lalioti N., Salifoglou A. Synthesis, spectroscopic, structural and magnetic studies of new binary Cr(III)–citrate pH-specific structural variants from aqueous media // Polyhedron. – 2009. – vol. 28. – P. 3209–3220.

References

1. Yao Yu., Qin Ji., Chen H., Wei F., Liu X., Wang Ji., Wang S. One-pot approach for synthesis of N-doped TiO2/ZnFe2O4 hybrid as an efficient photocatalyst for degradation of aqueous organic pollutants. Journal of Hazardous Materials, 2015, vol. 291, pp. 28–37.

2. Meidanchi A., Akhavan O., Khoei S., Shokri A.A., Hajikarimi Z., Khansari N. ZnFe2O4 nanoparticles as radiosensitizers in radiotherapy of human prostate cancer cells. Materials Science and Engineering C, 2015, vol. 46, pp. 394–399.

3. Jin R., Liu H., Guan Ya., Zhou Ju., Chen G. ZnFe2O4/C nano discs as high performance anode material for lithium-ion batteries. Materials Letters, 2015, vol. 158, pp. 218–221.

4. Zhou X., Liu Ji., Wang C., Sun P., Hu X., Li X., Shimanoe K., Yamazoe N., Lu G. Highly sensitive acetone gas sensor based on porous ZnFe2O4 nanospheres. Sensors and Actuators B, 2015, vol. 206, pp. 577–583.

5. Jia Z., Qin Q., Liu Ji., Shi H., Zhang X., Hu R., Li S., Zhu R. The synthesis of hierarchical ZnFe2O4 architecture and their application for Cr(VI) adsorption removal from aqueous solution. Superlattices and Microstructures, 2015, vol. 82, pp. 174–187.

6. Xu Q., Feng Ji., Li L., Xiao Q., Wang Ju. Hollow ZnFe2O4/TiO2 composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst. Journal of Alloys and Compounds, 2015, vol. 641, pp. 110–118.

7. Song G., Xin F., Yin X. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZnFe2O4/TiO2 nanobelts heterostructure in cyclohexanol. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, vol. 442, pp. 60–66.

8. Lu D., Zhang Ya., Lin S., Wang L., Wang C. Synthesis of magnetic ZnFe2O4/graphene composite and its application in photocatalytic degradation of dyes. Journal of Alloys and Compounds, 2013, vol. 579, pp. 336–342.

9. Feng Ji., Wang Yu., Zou L., Li B., He X., Ren Yu., Lv Ya., Fan Z. Synthesis of magnetic ZnO/ZnFe2O4 by a microwave combustion method, and its high rate of adsorption of methylene blue. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, vol. 438, pp. 318–322.

10. Zhang Ji., Song Ji-M., Niu H.-L., Mao C.-Ji., Zhang S.-Yi, Shen Yu-H. ZnFe2O4 nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gassensing property for acetone // Sensors and Actuators B, 2015, vol. 221, pp. 55–62.

11. Jang. J.S., Hong S.J., Lee J.S. Synthesis of Zinc Ferrite and Its Photocatalytic Application under Visible Light. Journal of the Korean Physik Society, 2009, vol. 54, no. 1, pp. 204–208.

12. Shabelskaya N.P., et.al. Sintez kompozicionnogo materiala TiO2/Fe1.92Ti0.61O4/Fe2O3 i ego kataliticheskie svojstva [Synthesis of composite TiO2/Fe1,92Ti0,61O4/Fe2O3 and its catalytic properties] // Fundamentalnye issledovaniya – Fundamental research, 2015, no. 9 (3)., pp. 532–535.

13. Gopalan E.V., Al-Omari I.A., Malini K.A., Joy P.A., Kumar D.S., Yoshida Y., Anantharaman M.R. Impact of zinc substitution on the structural and magnetic properties of chemically derived nanosized manganese zinc mixed ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, vol. 321, pp. 1092–1099.

14. Gabriel C., Raptopoulou C.P., Drouza C., Lalioti N., Salifoglou A. Synthesis, spectroscopic, structural and magnetic studies of new binary Cr(III)–citrate pH-specific structural variants from aqueous media. Polyhedron, 2009, vol. 28, pp. 3209–3220.