

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu, Mn), ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКСАЛАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Антипова Ю.В.¹, Карпов Д.В.^{1,2}, Сайкова С.В.^{1,2}

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

john12345768@yandex.ru

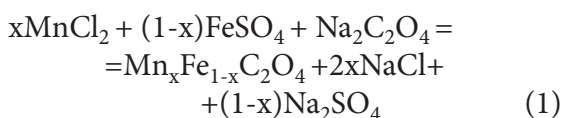
В последние годы большое внимание уделяется изучению свойств магнитных наноматериалов на основе ферритов переходных металлов. Интерес ученых к наночастицам на основе ферритов обусловлен возможностью их широкого применения в биомедицине (доставка лекарственных препаратов, лечение онкологических заболеваний, в качестве контрастов для магнитно-резонансной томографии) [1], создании магнитных устройств записи, космической промышленности [2]. Ферриты широко используются в химической промышленности в качестве катализаторов [3].

Целью работы является изучение физико-химических свойств наночастиц ферритов марганца и меди, полученных термическим разложением оксалатных прекурсоров.

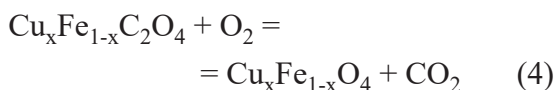
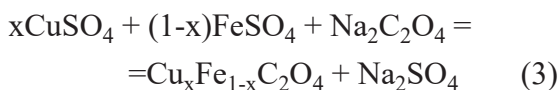
В качестве химических реагентов использовали следующие реактивы: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, натрий щавелевокислый. Отдельные водные растворы оксалатных предшественников готовили путем смешивания водного раствора оксалата натрия и водного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с солью переходного металла: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (prec1 для получения MnFe_2O_4) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (prec2 для получения CuFe_2O_4). Отделяли выпавшие желтые осадки путем центрифугирования, промывали водой до нейтральной реакции и высушива-

ли при 100°C . Затем прокачивали при 300°C , пока цвет порошков не изменился с желтого на черный.

Процессы образования и разложения prec1 можно представить реакциями (1) и (2) соответственно.



Процессы образования и разложения prec2 можно представить реакциями (3) и (4) соответственно.



Рентгенограммы, полученные для prec1 (рисунок 1А) и prec2 (рисунок 1Б) соответствуют рентгенограмме $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Мы полагаем, что марганец и медь изоморфно замещают часть железа в prec1 и prec2 соответственно. Замещение возможно ввиду близких радиусов ионов Cu^{2+} (0,73 А), Fe^{2+} (0,78 А), Mn^{2+} (0,83 А) [4]. Размер области когерентного рассеяния для prec1 составил 86,87,8 нм, для prec2 – 43,6 3,9 нм.

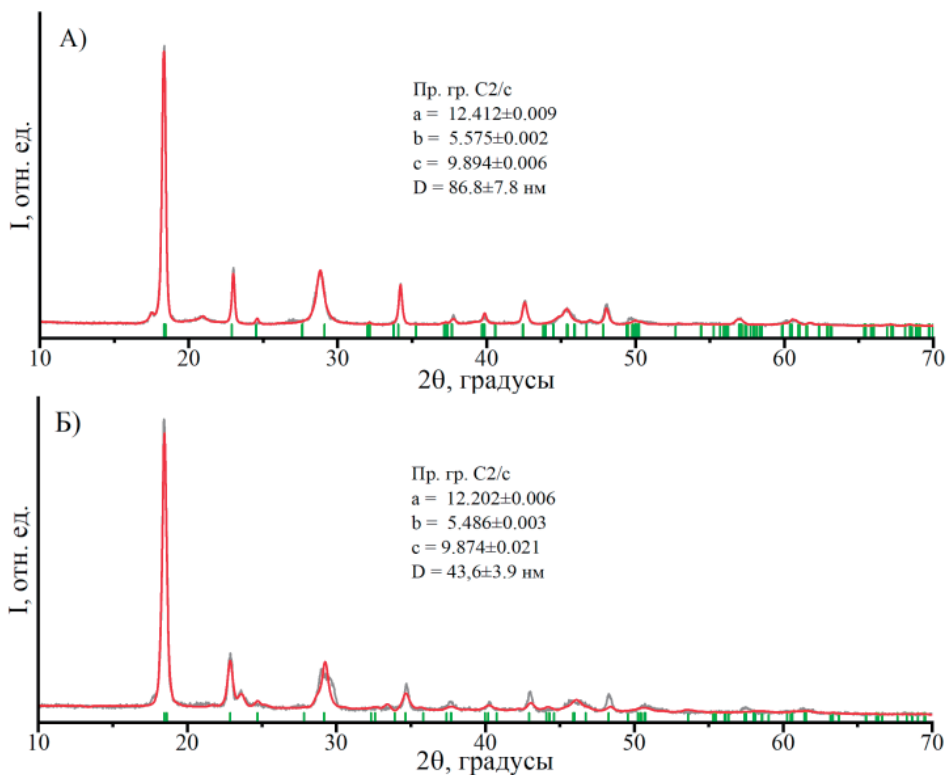


Рисунок 1 – Рентгенограммы оксалатных прекурсоров: А) prec1; Б) prec2

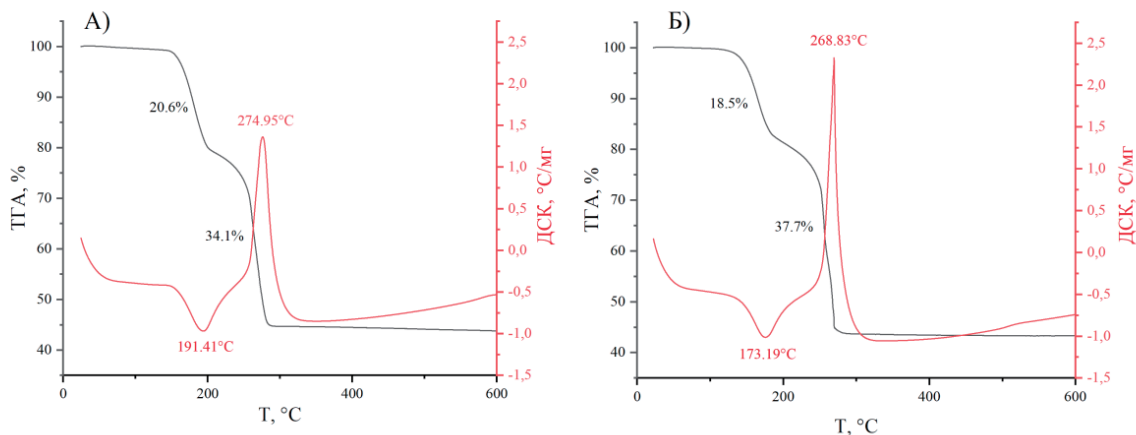


Рисунок 2 – Термограммы оксалатных прекурсоров: А) prec1; Б) prec2.

Термическое разложение оксалатных прекурсоров осуществляется в две стадии. Первая стадия сопровождается потерей 20,6% и 18,5% массы по ТГ-кривой для prec1 (рисунок 2А) и prec2 (рисунок

2Б) соответственно, и эндотермически-ми эффектами на ДСК-зависимостях (удаление кристаллогидратной воды). На второй стадии, безводная смесь разлагается с потерей 34,1% массы для

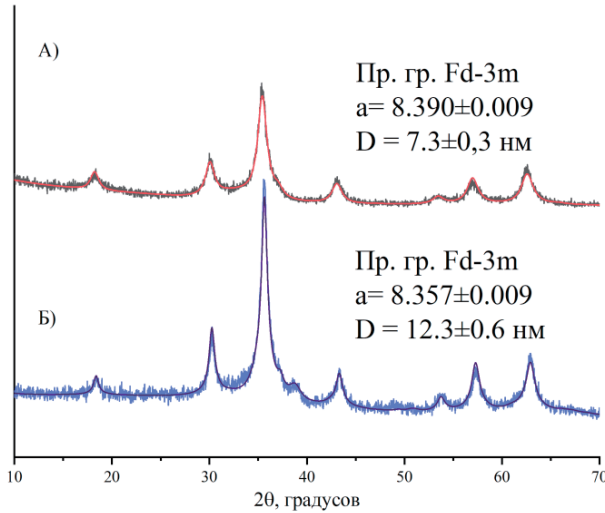


Рисунок 3 – Рентгенограммы наночастиц ферритов переходных металлов: А) $MnFe_2O_4$; Б) $CuFe_2O_4$

prec1, и 37,7% для prec2. Экспериментальная потеря веса, как в случае prec1, так и в случае prec2, соответствует теоретически рассчитанному значению обезвоживания дигидратов образовавшихся оксалатов.

В статье [5], разложение оксалатов некоторых переходных металлов в атмосфере азота сопровождается эндотермическим эффектом. В данной работе разложение проводили в атмосфере воздуха и наблюдали экзотермический эффект. Таким образом, как в случае prec1, так и в случае prec2, второй пик на ДСК-зависимости соответствует совмещенным эндо- и экзотермическому эффектам, которые обусловлены, соответственно, разложением оксалатного прекурсора и окислением продуктов разложения кислородом воздуха. При температуре выше $300^\circ C$ заметного изменения массы образца не происходит. Относительно низкой температуре разложения оксалатов по-видимому способствует кислород воздуха. Авторы работы [5] наблюдали снижение температуры разложения оксалатов в воздушной атмосфере по сравнению с инертной.

После температурной обработки при $300^\circ C$ продукт прокаливания prec1 исследовали методом РФА (рисунок 3А). Согласно данным рентгенофазового анализа, продукт представляет собой чистую фазу феррита марганца. Размер области когерентного рассеяния, определенный по методу Ритвельда составил $7,30 \pm 0,3$ нм.

После температурной обработки при $300^\circ C$ продукт прокаливания prec2 также исследовали методом РФА (рисунок 3Б). Полученные рефлекс соответствуют фазе феррита меди кубической структуры. Рефлекс при 38° отвечает фазе оксида меди (II), содержание которого не превышает 2 масс. %. В большинстве работ по получению феррита меди присутствует примесь CuO вне зависимости от стехиометрии прекурсора. Точная причина образования тенорита как побочного продукта неизвестна. Размер области когерентного рассеяния, определенный по методу Ритвельда составил $12,3 \pm 0,6$ нм.

Коллоидные растворы ($C=1$ г/л) полученных ферритов стабилизировали добавлением 100 мкл 0,1 М однозамещенного цитрата натрия. По резуль-

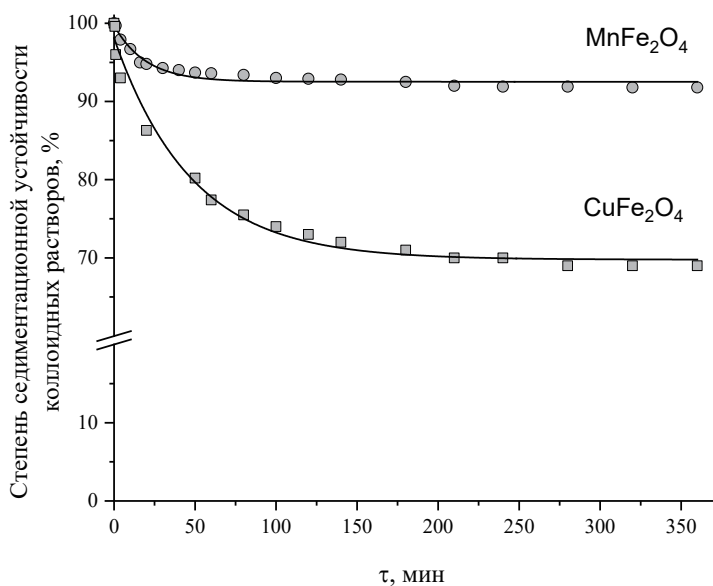


Рисунок 4 – Зависимость седиментационной устойчивости коллоидных растворов от времени

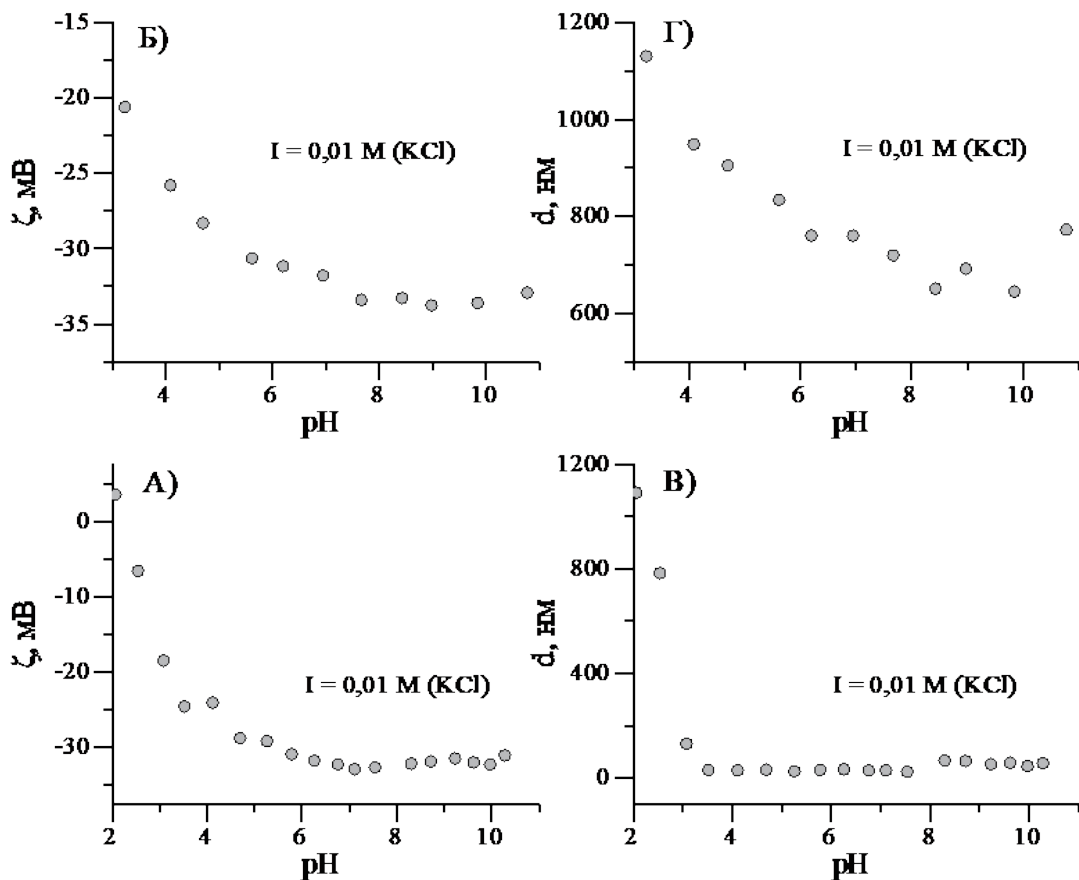


Рисунок 5 – Зависимость ζ -потенциала: А) MnFe_2O_4 , Б) CuFe_2O_4 и гидродинамического диаметра: В) MnFe_2O_4 , Г) CuFe_2O_4 частиц от pH.

татам визуального наблюдения, золь феррита марганца не образует осадка в течение 6 месяцев, золь феррита меди – в течение 20 минут.

Построили график зависимости седиментационной устойчивости от времени (рисунок 4). Небольшое изменение степени седиментационной устойчивости в случае золя феррита марганца говорит о стабильности полученной системы. В случае коллоидного раствора феррита меди наблюдалось изменение седиментационной устойчивости раствора в широком диапазоне (экспоненциальный характер изменения может говорить о седиментации более крупных частиц в составе суспензии).

По данным DLS, среднее значение ζ -потенциала обеих зольей составляет -30 мВ (рисунок 5А, 5Б), что может сви-

детельствовать о стабилизации за счет электростатического фактора.

Среднее значение гидродинамического диаметра частиц феррита марганца составило 44 нм (рисунок 5В), гидродинамический диаметр частиц феррита меди – 769 нм (рисунок 5Г). Эти значения соответствуют размерам агрегатов наночастиц вместе с гидратным слоем, которые содержатся в исследуемых суспензиях.

Таким образом, были получены наночастицы ферритов марганца и меди. Методика синтеза характеризуется высокой воспроизводимостью и простой реализацией, позволяет получать наночастицы $MnFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ за относительно короткое время, без использования дорогостоящего оборудования.

Список литературы

- 1 Liu, C. Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic $MnFe_2O_4$ spinel ferrite nanocrystallites / C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104, No6. – P. 1141-1145.
- 2 Faham, M. PEG decorated glycine capped Mn-ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method for biomedical application / M. Faham, H. Shokrollahi, G. Yousefi, S. Abbasi // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 829. – P. 274-278.
- 3 Karimipourfard, D. Novel heterogeneous degradation of mature landfill leachate using persulfate and magnetic $CuFe_2O_4$ /RGO nanocatalyst / D. Karimipourfard, R. Eslamloueyan, N. Mehranbod // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – V. 131. – P. 212 – 222.
- 4 Abulafia [электронный ресурс] // Radii for All Species: webs. – URL : <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php> (дата обращения : 28.05.2023)
- 5 Mohamed, M.A. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres / M.A. Mohamed, A.K. Galwey, S.A. Halawy // Thermochimica Acta. – 2005. – V.429, No 1. – P. 57-72.

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL FERRITE (Cu, Mn) NANOPARTICLES OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION OF OXALATE PRECURSORS

Antipova Y.V.¹, Karpov D.V.^{1,2}, Saikova S.V.^{1,2}

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

²Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia

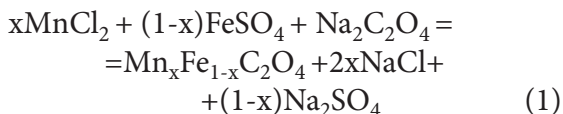
john12345768@yandex.ru

In recent years, much attention has been paid to the study of the properties of magnetic nanomaterials based on ferrites of transition metals. Scientists' interest in ferrite-based nanoparticles is due to the possibility of their wide application in biomedicine (drug delivery, cancer treatment, as contrasts for magnetic resonance imaging) [1], the creation of magnetic recording devices, the space industry [2]. Ferrites are widely used in the chemical industry, as catalysts [3].

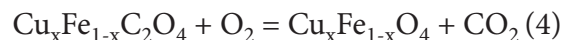
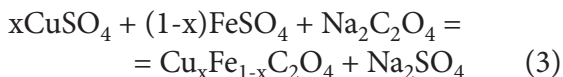
The aim of the work is to study the physicochemical properties of manganese and copper ferrite nanoparticles obtained by thermal decomposition of oxalate precursors.

The following reagents were used as chemical reagents: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sodium oxalate. Discrete aqueous solutions of oxalate precursors were prepared by mixing an aqueous solution of sodium oxalate and an aqueous solution of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ with a transition metal salt: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (prec1 to obtain MnFe_2O_4) and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (prec2 to obtain CuFe_2O_4). The yellow precipitates were separated by centrifugation, washed with water to a neutral reaction and dried at 100 °C. Then calcined at 300 °C until the color of the powders changed from yellow to black.

The processes of formation and decomposition of prec1 can be represented by reactions (1) and (2), respectively.



The processes of formation and decomposition of prec2 can be represented by reactions (3) and (4), respectively.



The XRD obtained for prec1 (Figure 1A) and prec2 (Figure 1B) correspond to the $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ radiograph. The absence of other peaks indicates the monophasicity of the resulting product. We think that manganese and copper isomorphically replace some of the iron in prec1 and prec2, respectively. Substitution is possible due to the close radii of Cu^{2+} (0,73 Å), Fe^{2+} (0,78 Å), Mn^{2+} (0,83 Å) [4]. The size of the coherent scattering region for prec1 was 86.8 ± 7.8 nm, for prec2 – 43.6 ± 3.9 nm.

Thermal decomposition of oxalate precursors is carried out in two stages. The first stage is accompanied by a loss of 20.6% and 18.5% of the mass according to the TG-curve for prec1 (Figure 2A) and prec2 (Figure 2B), respectively, and endothermic effects on the DSC dependencies (removal of crystallohydrate water). In the second

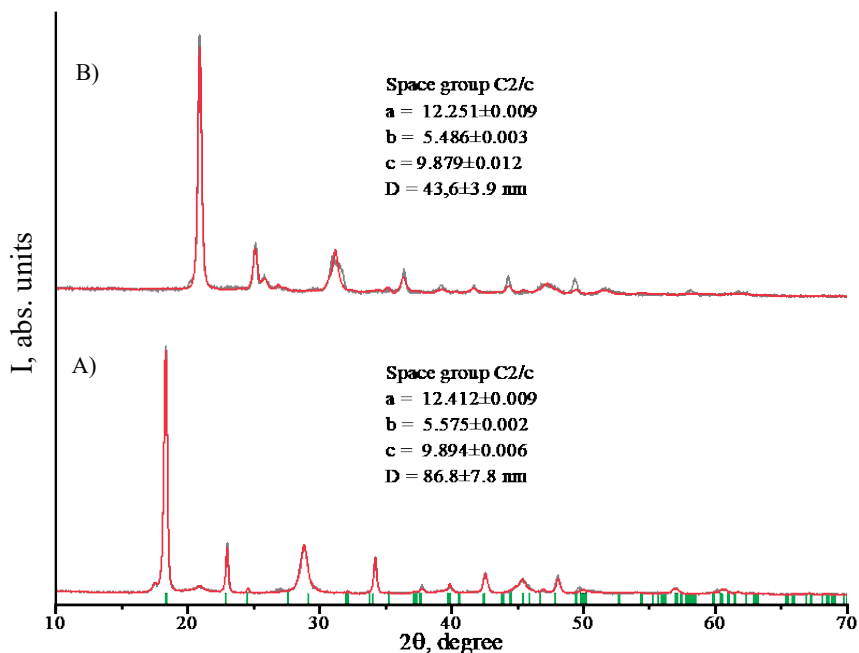


Figure 1 – X-ray diffraction of oxalate precursors: A) prec1; B) prec2

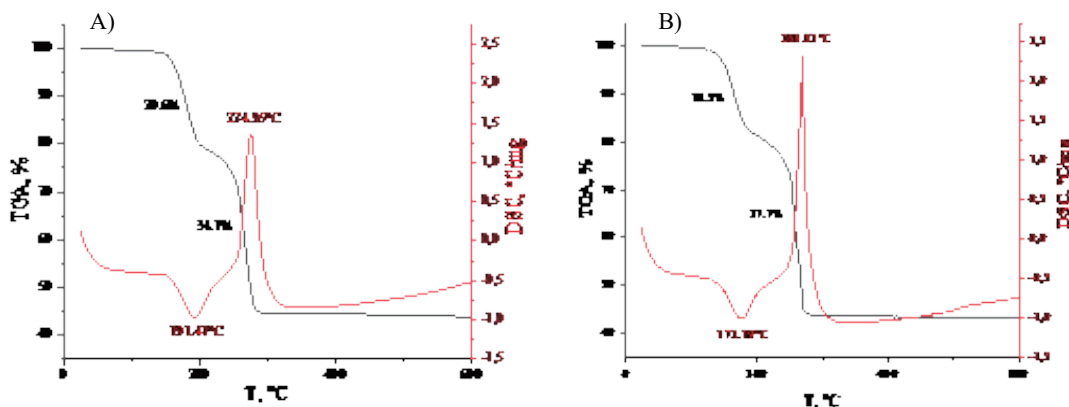


Figure 2 – TGA and DSC oxalate precursors: A) prec1; B) prec2

stage, the anhydrous mixture decomposes with a loss of 34.1% of the mass for prec1, and 37.7% for prec2.

Experimental weight loss, both in the case of prec1 and in the case of prec2, corresponds to the theoretically calculated value of dehydration of the formed oxalate dihydrates.

In the article [5], the decomposition of oxalates of some transition metals in

a nitrogen atmosphere is accompanied by an endothermic effect. In this work, decomposition was carried out in an air atmosphere and an exothermic effect was observed. Thus, both in the case of prec1 and in the case of prec2, the second peak on the DSC dependence corresponds to the combined endothermic and exothermic effects, which are caused, respectively, by the decomposition of the oxalate precursor

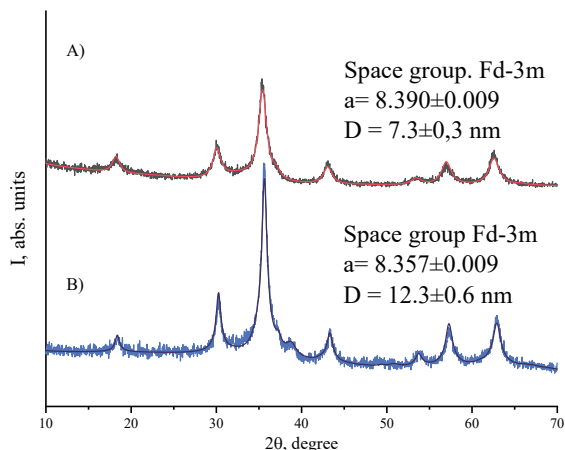


Figure 3 – X-ray diffraction of transition metal ferrite nanoparticles: A) MnFe_2O_4 ; B) CuFe_2O_4

and the oxidation of decomposition products by air oxygen. At temperatures above 300°C , there is no noticeable change in the mass of the sample. The relatively low decomposition temperature of oxalates is apparently promoted by oxygen in the air. The authors of [5] observed a decrease in the decomposition temperature of oxalates in an air atmosphere compared with an inert one.

After temperature treatment at 300°C , the calcination product prec1 was examined by the XRD (Figure 3A). According to XRD data, the product is a pure phase of manganese ferrite. The size of the coherent scattering region determined by the Rietveld method was 7.3 ± 0.3 nm.

After temperature treatment at 300°C , the calcination product prec2 was also examined by the XRD method (Figure 3B). The obtained reflexes correspond to the phase of copper ferrite of cubic structure. The reflex at 38° corresponds to the phase of copper (II) oxide, the content of which does not exceed 2 wt. %. In most works on the production of copper ferrite, there is an admixture of CuO , regardless of the stoichiometry of the precursor. The exact cause of the formation of tenorite as

a by-product is unknown. The size of the coherent scattering region determined by the Rietveld method was 12.3 ± 0.6 nm.

Colloidal solutions ($C=1$ g/l) of the obtained ferrites were stabilized by adding $100 \mu\text{l}$ of 0.1 M monosubstituted sodium citrate. According to the results of visual observation, manganese ferrite sol does not form a precipitate for 6 months, copper ferrite sol – for 20 minutes.

A graph of the dependence of sedimentation stability on time was constructed (Figure 4). A slight change in the degree of sedimentation stability in the case of manganese ferrite sol indicates the stability of the resulting system. In the case of a colloidal solution of copper ferrite, a change in the sedimentation stability of the solution was observed in a wide range (the exponential nature of the change may indicate the sedimentation of larger particles in the suspension).

According to DLS data, the average value of the ζ -potential of both sols is -30 mV (Figure 5A, 5B), which may indicate stabilization due to the electrostatic factor.

The average value of the hydrodynamic diameter of manganese ferrite particles was 44 nm (Figure 5C), the hydrodynamic

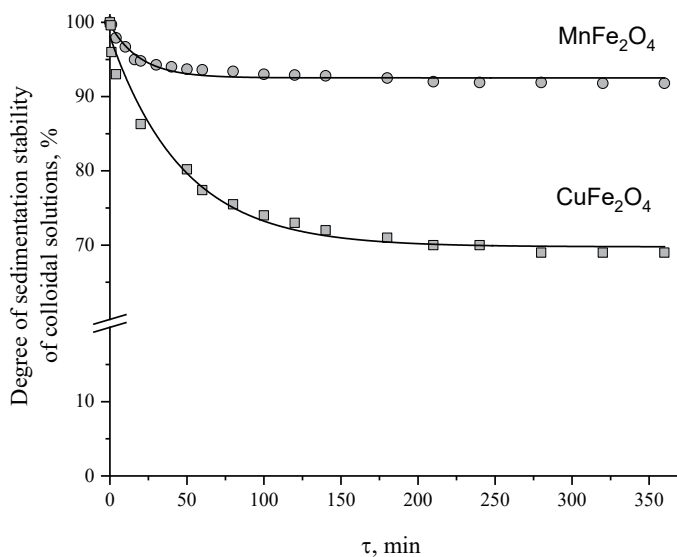


Figure 4 – Dependence of sedimentation stability of colloidal solutions on time

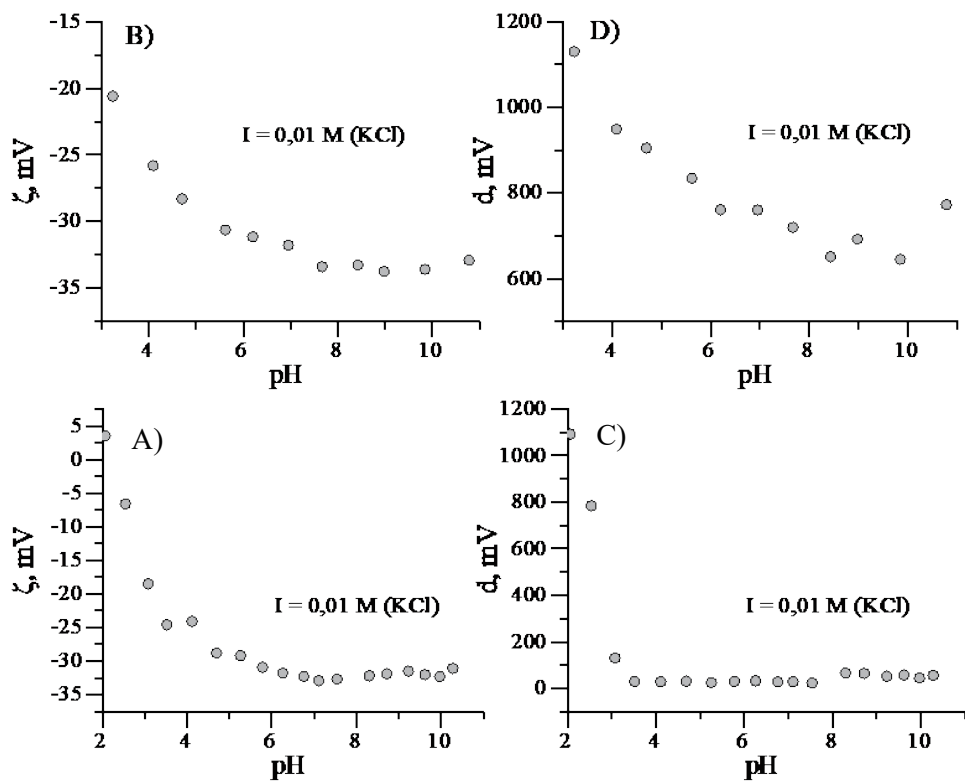


Figure 5 – Dependence of ζ -potential: A) MnFe_2O_4 ; B) CuFe_2O_4 and hydrodynamic diameter: C) MnFe_2O_4 ; D) CuFe_2O_4 particles on pH

diameter of copper ferrite particles was 769 nm (Figure 5D). These values correspond to the sizes of aggregates of nanoparticles together with the hydrate layer contained in the studied suspensions.

Thus, nanoparticles of manganese and copper ferrites were obtained. The synthesis technique is characterized by high reproducibility and ease of implementation,

allows to obtain MnFe_2O_4 and CuFe_2O_4 nanoparticles in a relatively short time, without the use of expensive equipment. Further work on the separation of nanoparticle aggregates is planned.

References

- 1 Liu, C. Reverse micelle mynthesis and characterization of superparamagnetic MnFe_2O_4 spinel ferrite nanocrystallites / C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2000. – V. 104, No6. – P. 1141-1145.
- 2 Faham, M. PEG decorated glycine capped Mn–ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method for biomedical application / M. Faham, H. Shokrollahi, G. Yousefi, S. Abbasi // *Advanced Materials Resserch.* – 2014. – V. 829. – P. 274-278.
- 3 Karimipourfard, D. Novel heterogeneous degradation of mature landfill leachate using persulfate and magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ nanocatalyst / D. Karimipourfard, R. Eslamloueyan, N. Mehranbod // *Process Safety and Environmental Protection.* – 2019. – V. 131. – P. 212 – 222.
- 4 Abulafia [электронный ресурс] // Radii for All Species: webs. – URL : <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php> (дата обращения : 28.05.2023)
- 5 Mohamed, M.A. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres / M.A. Mohamed, A.K. Galwey, S.A. Halawy // *Thermochimica Acta.* – 2005. – V.429, No 1. – P. 57-72.