

УДК 544.77

СОНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК ШПІНЕЛІ $MnFe_2O_4$ *Ю. В. СУХАЦЬКИЙ¹, М. В. ШЕПІДА¹, С. А. КОРНИЙ²*¹ Національний університет "Львівська політехніка";² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Сонохімічним методом (співосадження в ультразвуковому полі) синтезовано наночастинки шпінелі $MnFe_2O_4$. Встановлено, що дифракційні піки Брегга синтезованого продукту узгоджувались із еталонною моделлю шпінелі $MnFe_2O_4$, а середній розмір кристаліта, розрахований за рівнянням Дебая–Шеррера, становив ~ 7 нм. Отримані наночастинки шпінелі $MnFe_2O_4$ використано як активатори калію персульфату під час окиснювальної деградації діазинового барвника сафраніну Т. Зазначено, що ступінь деградації сафраніну Т дорівнював 98,3% за тривалості передового окиснення "ультразвук/ $MnFe_2O_4/K_2S_2O_8$ " 7200 s і вмісту каталізатора 0,1 g/l, а константа швидкості – $1,529 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

Ключові слова: сонохімічний синтез, метод співосадження, ультразвук, наночастинки, шпінель, $MnFe_2O_4$.

$MnFe_2O_4$ spinel nanoparticles were synthesized by the sonochemical method (co-precipitation in an ultrasonic field). The Bragg diffraction peaks of the synthesized product agreed with the $MnFe_2O_4$ spinel reference model, and the average $MnFe_2O_4$ crystallite size, calculated using the Debye–Scherrer equation, and was ~ 7 nm. The obtained $MnFe_2O_4$ spinel nanoparticles were used as potassium persulfate activators during the oxidative degradation of the diazine dye safranin T. The degradation degree of safranin T for the duration of the advanced oxidation "ultrasound/ $MnFe_2O_4/K_2S_2O_8$ " of 7200 s and a catalyst loading of 0.1 g/l was equal to 98.3%, and the rate constant was $1.529 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

Keywords: sonochemical synthesis, co-precipitation method, ultrasound, nanoparticles, spinel, $MnFe_2O_4$.

Вступ. Наночастинки шпінелі $MnFe_2O_4$ мають велику площу поверхні, володіють високими механічною твердістю та хімічною стабільністю, а також помірно намагнетченістю насичення [1]. Структурні, електромагнетні, оптичні властивості наночастинок $MnFe_2O_4$ є передумовою їх численних прикладних застосувань, зокрема у сенсорах [2, 3], фотокаталізаторах [4–9], магнетних носіях запису і рідинах для зберігання та/або пошуку інформації [10], технології магнетно-резонансної томографії, системах керованого постачання ліків [11]. Ці властивості залежать від мікроструктурних характеристик, форми та розміру частинок $MnFe_2O_4$, які можна контролювати під час синтезу [12].

Найчастіше для синтезу наночастинок $MnFe_2O_4$ використовують такі методи [12, 13]: співосадження, гідротермальний, сольвотермічний, золь-гелю, темплатний, поліольний, мікроемульсійний, термічного розкладу, твердофазних реакцій тощо. Властивості наночастинок шпінелі $MnFe_2O_4$ можна цілеспрямовано регулювати вибором методу та параметрів (температури [14], рН [10], мольного співвідношення прекурсорів [15] тощо) синтезу.

Співосадження – один з найефективніших методів синтезу наночастинок $MnFe_2O_4$, перевагами якого є простота, низька температура, невисока вартість,

Контактна особа: С. А. КОРНИЙ, e-mail: korniy_sergiy@ukr.net

коротка тривалість синтезу, висока ймовірність отримання гомогенних частинок мультиоксидів металів [12].

Сонохімічний синтез ґрунтується на виникненні в рідкій фазі ультразвукової (УЗ) кавітації, що передбачає утворення, ріст і сплескування кавітаційних бульбашок. УЗ-кавітація супроводжується низкою фізичних та хімічних ефектів, а саме [16]: високими локальними температурою і тиском, здатністю до деформації кристалів, виникненням напружень зсуву, інтенсифікацією дифузії, розриванням хімічних зв'язків, формуванням високореакційноздатних радикалів і, відповідно, ініціюванням хімічних реакцій. Деякі фізичні ефекти, які зумовлює дія УЗ (наприклад, ударні хвилі) механічно впливають на реакційну систему, змінюючи, зокрема, морфологію, кристалічність та склад поверхні твердих частинок, диспергованих у рідині.

Магнетний гібрид $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-MnO}_2$ (1:9), який синтезували гідротермальним методом, використали для активації калію пероксомоносульфату (КПМС) під час окиснювальної деградації азобарвника (Orange G) [7]. Внаслідок використання передового окиснення " $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-MnO}_2$ (1:9)/КПМС" впродовж 30 min досягнули ступеня деградації барвника Orange G 96,8%, а константа швидкості окиснювальної деградації дорівнювала $0,113 \text{ min}^{-1}$. Умови деградації барвника: концентрація Orange G у стічних водах – 50 mg/l; pH реакційного середовища – 3; температура – 25°C; концентрація каталізатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-MnO}_2$ (1:9) – 100 mg/l; концентрація КПМС – 1000 mg/l.

Мета роботи – дослідити структурні характеристики частинок шпінелі MnFe_2O_4 , синтезованих методом співосадження в УЗ-полі (сонохімічним методом), та їх апробація як активатора калію персульфату під час окиснювальної деградації діазинового барвника (сафраніну Т).

Матеріали та методика експерименту. Для синтезу наночастинок шпінелі MnFe_2O_4 використовували метод співосадження в УЗ-полі (частота – 20 kHz). Генератор УЗ – випромінювач магнетострикційного типу (Bandelin Sonopuls HD 2200.2). Питома потужність УЗ-оброблення реакційного середовища 200 W/l.

Мангану (II) хлорид тетрагідрат ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) і заліза (III) хлорид гексагідрат ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) за їх мольного співвідношення відповідно 1:2 і стаціонарного режиму перемішування розчиняли у 300 ml дистильованої води. Отриманий розчин нагрівали до температури 70°C на водяній бані. Нагрітий розчин піддавали дії акустичних коливань УЗ-діапазону. При цьому до розчину краплинами за постійного перемішування додавали осаджувальний агент (водний розчин натрію гідроксиду з концентрацією 2 M) до досягнення pH 11. Контролювали pH реакційного середовища pH-метром ADWA AD1200 ATC із комбінованим скляним електродом і термокомпенсатором. Після цього вимикали генератор УЗ й припиняли подавати натрію гідроксид. Утворену суспензію з дисперсною фазою коричневого кольору впродовж 2 h перемішували за температури 60°C, щоб забезпечити повну кристалізацію та ріст наночастинок. Для видалення домішок отриманий продукт тричі промивали деіонізованою водою й етанолом. Відділення твердих частинок від рідкої фази виконували центрифугуванням (частота – 5000 rpm; тривалість – 5 min). Потім тверду фазу послідовно сушили впродовж 12 h за температури 100°C і відпалювали на повітрі впродовж 5 h. Температура кальцинації – 400°C, швидкість нагрівання матеріалу – 5°C/min.

Досліджували фазовий склад, розмір кристалітів і параметри кристалічної ґратки синтезованого продукту методом рентгенівської дифракції (XRD) з використанням дифрактометра AERIS Research (Malvern PANalytical) з CuK_α -випромінюванням. Середній розмір кристалітів (D , nm) обчислювали за рівнянням Дебая–Шеррера [3]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

де k – константа Шеррера (для частинок сферичної форми – $k \approx 0,9$); λ – довжина хвилі X-випромінювання ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$); β – повна ширина на половині максимуму піків відбивання, rad; θ – кут Бреґа (кут дифракції), rad.

Якісний та кількісний елементний склад продукту вивчали методом енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) за допомогою спектрометра INCA Energy 350 (Oxford Instruments), морфологію синтезованих частинок – методом сканівної електронної мікроскопії (SEM) (мікроскоп ZEISS EVO 40XVP). Функціональні групи ідентифікували методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR) (спектрометр Spectrum Two, Perkin Elmer).

Отримані наночастинки використовували для активації калію персульфату під час окиснювальної деградації діазинового барвника сафраніну Т ($C_{20}H_{19}ClN_4$) в УЗ-полі (передове окиснення – $U_3/MnFe_2O_4/K_2S_2O_8$). Експериментальні дослідження з деградації сафраніну Т здійснювали за температури $60^\circ C$ у термостатованому скляному реакторі, який містив 200 ml водного розчину барвника (концентрація – 20 mg/l або 57,06 μM). Реакції окиснення ініціювали дозуванням у водний розчин барвника калію персульфату і шпінелі $MnFe_2O_4$ (каталізатор розкладу персульфатів). Вміст каталізатора змінювали у межах від 0,1 до 1 g/l. pH реакційного середовища регулювали водним розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0,1 M. Для УЗ-оброблення середовища (частота УЗ – 22 kHz) використовували магнетострикційний випромінювач “Ultrasonic Disintegrator UD-20”.

Результати та їх обговорення. Утворення цільового продукту підтверджено методом рентгенівської дифракції (рис. 1). Дифракційні піки Бреґа належать до кристалічних площин (111), (220), (311), (222), (400), (422), (333), (440) і (533), що узгоджується із моделлю шпінелі $MnFe_2O_4$ з просторовою групою $Fd-3m$ (еталон – JCPDS No. 10-0319) [17]. Параметр ґратки – $a = 8,347 (3) \text{ \AA}$. На дифрактограмі не спостерігали характерного для домішок піка. Це свідчило про високу чистоту кристалів $MnFe_2O_4$. За піком при $2\theta = 35,64^\circ$, що відповідає площині (311), розрахували середній розмір кристаліта $MnFe_2O_4$, який становив $\sim 7 \text{ nm}$.

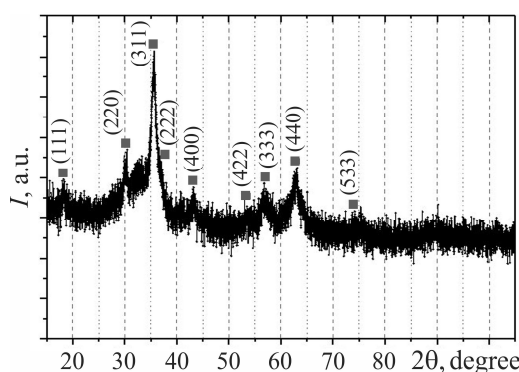


Рис. 1. Дифрактограма наночастинок $MnFe_2O_4$, синтезованих методом співосадження в УЗ-полі.

Fig. 1. XRD pattern of $MnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation method in the US field.

Наночастинки $MnFe_2O_4$ формуються внаслідок взаємодії хлоридів металів та осаджувального агента (NaOH) за реакціями [12]



За результатами енергодисперсійного рентгенівського аналізу синтезований сонохімічним методом продукт містить Mn (25,50 wt%; 16,72 at.%), Fe (52,59 wt%;

33,93 at.%) та O (21,91 wt%; 49,35 at.%), що додатково підтверджує чистоту нанокристалів MnFe_2O_4 .

З рис. 2 видно, що MnFe_2O_4 утворює агломерати, які складаються з частинок розміром 5...20 nm, що задовільно узгоджується з результатами розрахунків розмірів кристалітів за рівнянням Дебая–Шеррера. Цю агломерацію можна пояснити взаємодією між магнетними частинками.

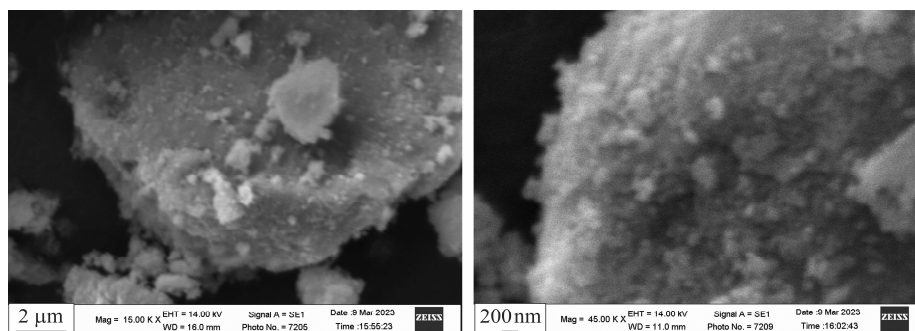


Рис. 2. СЕМ зображення наночастинок MnFe_2O_4 .

Fig. 2. SEM-images of MnFe_2O_4 nanoparticles.

Функціональні групи хімічних зв'язків наночастинок MnFe_2O_4 , відпалених за температури 400°C , ідентифікували за FTIR-спектром (рис. 3).

Широка смуга поглинання за 3344 cm^{-1} відповідає валентним коливанням гідроксильних груп та адсорбованих на поверхні частинок води, а пік за 1632 cm^{-1} – H-O-H згинальним коливанням [10]. Два піки за 527 і 400 cm^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язків M-O ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$). Пік за 400 cm^{-1} зумовлений валентними коливаннями Mn^{2+} в октаедричній позиції, а за 527 cm^{-1} – валентними коливаннями Fe^{3+} у тетраедричній. Зміщення останнього в область більших хвильових чисел можна пояснити зменшенням довжини зв'язку в тетраедричній структурі порівняно з октаедричною [17].

Внаслідок активації калію персульфату комбінованою дією трьох чинників (наночастинками шпінелі MnFe_2O_4 , УЗ і підвищеною температурою) утворилися сульфатні ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) та гідроксильні (OH^\bullet) радикали з високим окисно-відновним потенціалом (відповідно 2,5...3,1 і 2,8 V) [18], які й брали участь в окиснювальній деградації діазинового барвника сафраніну Т.

Використовуючи передове окиснення $\text{УЗ}/\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ впродовж 2700 s за вмісту каталізатора (наночастинок MnFe_2O_4) 0,1; 0,5 і 1 g/l, вдалось досягнути ступеня деградації x ($x = (C_0 - C)/C_0$) сафраніну Т відповідно 89,4; 92,7 і 93,6% (рис. 4). Зі збільшенням тривалості оброблення реакційного середовища до 7200 s за вмісту каталізатора MnFe_2O_4 0,1; 0,5 і 1 g/l ступінь деградації зростав відповідно до 98,3; 98,5 і 98,6%. Отже, збільшення тривалості окиснювальної деградації сафраніну Т з використанням $\text{УЗ}/\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ практично нівелювало вплив вмісту каталізатора на ступінь деградації.

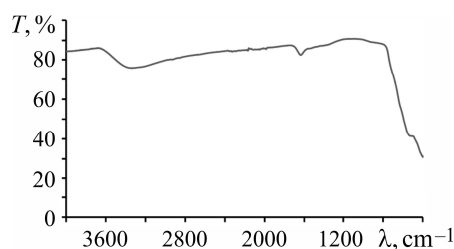


Рис. 3. FTIR-спектр наночастинок MnFe_2O_4 .

Fig. 3. FTIR spectrum of MnFe_2O_4 nanoparticles.

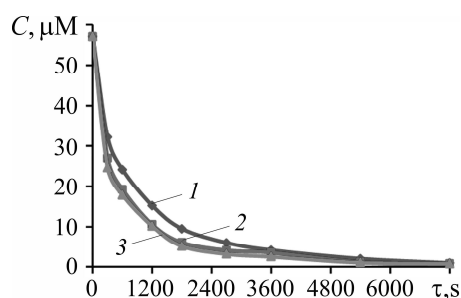


Рис. 4. Вплив вмісту каталізатора (наночастинок MnFe_2O_4) на кінетику окиснювальної деградації сафраніну Т: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1 (умови: $V = 200$ ml; $C_0(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4) = 57,06$ μM ; мольне співвідношення $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4:\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1:100$; $\text{pH} = 3$; температура – 60°C ; питома потужність УЗ-оброблення – 51 W/l).

Fig. 4. Effect of catalyst loading (MnFe_2O_4 nanoparticles) on kinetics of oxidative degradation of safranin T: 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1 (conditions: $V = 200$ ml; $C_0(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4) = 57.06$ μM ; the molar ratio of $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4:\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1:100$; $\text{pH} = 3$; temperature – 60°C ; specific power of US treatment – 51 W/l).

Обчислена константа швидкості окиснювальної деградації сафраніну Т (для реакції псевдопершого порядку) зі збільшенням вмісту каталізатора від 0,1 до 1 g/l зростала в 1,4 раза – від $1,529 \cdot 10^{-3}$ до $2,107 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Однак, зважаючи на незначну залежність ступеня деградації барвника від вмісту каталізатора, для економії останнього доцільно використовувати його мінімально визначену в умовах експерименту кількість – 0,1 g/l.

ВИСНОВКИ

Методом співосадження в УЗ-полі (сонохімічним) синтезовано наночастинки шпінелі MnFe_2O_4 . Структурно-фазові характеристики частинок синтезованого продукту (розмір кристалітів, параметри кристалічної ґратки, елементний склад, морфологію, функціональні групи) досліджували з використанням методів рентгенівської дифракції, енергодисперсійного рентгенівського аналізу, сканівної електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням. Встановлено, що дифракційні піки Бреґга узгоджувались із моделлю шпінелі MnFe_2O_4 з просторовою групою $Fd-3m$ (еталон – JCPDS No. 10-0319). Середній розмір кристаліта MnFe_2O_4 , розрахований за рівнянням Дебая–Шеррера, становив ~ 7 nm. Наночастинки шпінелі MnFe_2O_4 використали як активатори калію персульфату під час окиснювальної деградації діазинового барвника сафраніну Т (передове окиснення – УЗ/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Ступінь окиснювальної деградації сафраніну Т за тривалості оброблення 7200 s і вмісту каталізатора 0,1 g/l дорівнював 98,3%, а константа швидкості – $1,529 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України у межах проєкту наукової роботи молодих вчених “Передові процеси окиснення, зокрема нанокаталітичного, в основі кавітаційних технологій очищення водних середовищ від резистентних N-заміщених органічних сполук” (номер державної реєстрації 0122U000790).

1. *Synthesis and comparative studies of MnFe_2O_4 nanoparticles with different natural polymers by sol-gel method: structural, morphological, optical, magnetic, catalytic and biological activities / A. Mary Jacintha, V. Umopathy, P. Neeraja, and S. Rex Jeya Rajkumar // J. Nanostruct. Chem. – 2017. – 7. – P. 375–387. <https://doi.org/10.1007/s40097-017-0248-z>*
2. *Growth of monodisperse nanospheres of MnFe_2O_4 with enhanced magnetic and optical properties / M. Yasir Rafique, P. Li-Qing, Q. Javed, M. Zubair Iqbal, Q. Hong-Mei, M. Hassan Farooq, G. Zhen-Gang, and M. Tanveer // Chin. Phys. B. – 2013. – 22, № 10. – Article number: 107101. DOI:10.1088/1674-1056/22/10/107101*
3. *Experimental and theoretical investigation of the synthesis, electronic and magnetic properties of MnFe_2O_4 spinel ferrite / K. Aghrich, S. Mtougui, F. Goumrhar, M. Abdellaoui, N. Mamouni, M. Fekhaoui, A. El Moutaouakil, and O. Mounkachi // Energies. – 2022. – 15, № 22. – Article number: 8386. <https://doi.org/10.3390/en15228386>*

4. *Rodiah S. and Ramadhani E.* Highly efficient removal of methylene blue dye from wastewater using CaO–MnFe₂O₄ nanoparticles prepared with teak leaf extract // *al-Kimiya: J. Ilmu Kimia dan Terapan.* – 2022. – **9**, № 2. – P. 62–67. DOI:10.15575/ak.v9i2.20068
5. *A novel MnFe₂O₄–HSO₃ nanocatalyst for heterogeneous Fenton degradation of antibiotics / S. Wu, H. Qin, H. Cheng, W. Shi, J. Chen, J. Huang, and H. Li // Catal. Commun.* – 2022. – **171**. – Article number: 106522. DOI:10.1016/j.catcom.2022.106522
6. *Heterogeneous Fenton degradation of ofloxacin catalyzed by magnetic nanostructured MnFe₂O₄ with different morphologies / H. Qin, Y. Yang, W. Shi, and Y. She // Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2021. – **28**. – P. 26558–26570. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12548-y>
7. *Orange G degradation by heterogeneous peroxymonosulfate activation based on magnetic MnFe₂O₄/α-MnO₂ hybrid / L. T. Thao, T. V. Nguyen, V. Q. Nguyen, N. M. Phan, K. J. Kim, N. N. Huy, and N. T. Dung // J. Environ. Sci.* – 2023. – **124**. – P. 379–396. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.10.008>
8. *A review of activation persulfate by iron-based catalysts for degrading wastewater / K. Zhi, Z. Li, P. Ma, Y. Tan, Y. Zhou, W. Zhang, and J. Zhang // Appl. Sci.* – 2021. – **11**, № 23. – Article number: 11314. <https://doi.org/10.3390/app112311314>
9. *Xie H. and Xu W.* Enhanced activation of persulfate by meso-CoFe₂O₄/SiO₂ with ultrasonic treatment for degradation of chlorpyrifos // *ACS Omega.* – 2019. – **4**, № 17. – P. 17177–17185. DOI: 10.1021/acsomega.9b01626
10. *Modified structural and magnetic properties of nanocrystalline MnFe₂O₄ by pH in capping agent free co-precipitation method / P. Iranmanesh, S. Saeednia, M. Mehran, and S. Rashidi Dafeh // J. Magn. Magn. Mat.* – 2017. – **425**, № 1. – P. 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.105>
11. *Akhtar M. J. and Younas M.* Structural and transport properties of nanocrystalline MnFe₂O₄ synthesized by co-precipitation method // *Sol. State Sci.* – 2012. – **14**, № 10. – P. 1536–1542. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.026>
12. *Junlabhut P., Nuthongkum P., and Pechrapa W.* Influences of calcination temperature on structural properties of MnFe₂O₄ nanopowders synthesized by co-precipitation method for reusable absorbent materials // *Mat. Today: Proc.* – 2018. – **5**, № 6. – P. 13857–13864. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.028>
13. *Akhlaghi N. and Najafpour-Darzi G.* Manganese ferrite (MnFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application – A review // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2021. – **103**, № 25. – P. 292–304. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.043>
14. *Facile hydrothermal synthesis of cubic spinel AB₂O₄ type MnFe₂O₄ nanocrystallites and their electrochemical performance / J. M. Kwon, J.-H. Kim, S.-H. Kang, C.-J. Choi, J. A. Rajesh, and K.-S. Ahn // Appl. Surf. Sci.* – 2017. – **413**, № 15. – P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.022>
15. *Controlled synthesis of MnFe₂O₄ nanoparticles and Gd complex-based nanocomposites as tunable and enhanced T₁/T₂-weighed MRI contrast agents / Z. Wang, J. Liu, T. Li, J. Liu, and B. Wang // J. Mat. Chem. B.* – 2014. – **29**, № 2. – P. 4748–4753. DOI:10.1039/C4TB00342J
16. *Recent developments in sonochemical synthesis of nanoporous materials / S. Głowniak, B. Szczyński, J. Choma, and M. Jaroniec // Molecules.* – 2023. – **28**, № 6. – Article number: 2639. <https://doi.org/10.3390/molecules28062639>
17. *Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe₂O₄ / J. Deng, S. Feng, X. Ma, C. Tan, H. Wang, S. Zhou, T. Zhang, and J. Li // Separation Purification Techn.* – 2016. – **167**, № 14. – P. 181–189. DOI:10.1016/j.seppur.2016.04.035
18. *Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation – A review / Z. Honarmandrad, X. Sun, Z. Wang, M. Naushad, and G. Boczkaj // Water Resources Industry.* – 2023. – **29**. – Article number: 100194. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2022.100194>

Одержано 10.04.2023