

УДК 546.732:662.611:66.011

А.А. Берестовая, В.В. Шаповалов, д-р хим. наук, профессор (ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{CoSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NaO}_2$

Экспериментально и теоретически проанализировано взаимодействие в системе $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$. Установлено, что достаточно высокая температура, которая достигается во фронте самораспространяющегося взаимодействия (СРВ), перестройка кристаллических решеток реагирующих веществ, образование новых кристаллических структур, а также выделение кислорода способствуют образованию оксидов в весьма реакционном состоянии с малыми размерами частиц. А данные микроанализа частиц правильной огранки показал, что основными компонентами продукта взаимодействия являются атомы (ионы) железа и кобальта, что также подтверждает образование фазы CoFe_2O_4 .

Ключевые слова: самораспространяющееся взаимодействие, суперпарамагнетизм, феррит, наночастица, тепловой эффект, кинетические параметры.

Интерес к новым магнитным материалам и способам их получения обусловлен прежде всего перспективами их практического применения. Они могут использоваться для записи информации со сверхвысокой плотностью, для решения некоторых медицинских задач, для катализа, для создания сверхмощных магнитов, различных сенсоров и т.д. Магнитные свойства определяются многими факторами, среди которых следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию (для структурно неоднородных частиц). Особый интерес представляет синтез малоразмерных частиц магнитного материала. Если размер частиц материала уменьшается до некоторой предельной величины, то в области температур выше температуры блокировки и ниже температуры Кюри частицы магнитоупорядоченного вещества приобретают свойства «суперпарамагнетика» [1, 2]. Особенность суперпарамагнетика состоит в том, что парамагнитными центрами в нем являются не отдельные атомы (ионы), а ферромагнитные однодоменные частицы, которые могут содержать до 10⁵ атомов, связанных между собой обменными взаимодействиями, поэтому как магнитные моменты, так и достигаемые значения магнитной восприимчивости для суперпарамагнетика весьма велики. Суперпарамагнетизм - квазипарамагнитное состояние вещества, включающее в себя наночастицы магнитоупорядоченных магнетиков, слабо взаимодействующих между собой. Данная система частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов с суммарным магнитным моментом $M = V \cdot IS$ частицы (V и IS - ее объем и намагниченность насыщения единицы объема) [3]. В 1930 г. Френкель и Дорфман, показали, что частицы достаточно малого размера должны быть однодоменными. Дальнейшие исследования выявили значительное увеличение коэрцитивной силы ферромагнетика при переходе от многодоменной к однодоменной структуре, что важно для создания постоянных магнитов. Результаты расчета характерного размера частицы (для некоторых магнитных материалов), при котором она становится однодоменной, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Критический диаметр однодоменной сферической частицы [4]

Материал	Co	Ni	Fe	BaFe ₁₂ O ₁₉	Fe ₃ O ₄	Y- Fe ₂ O ₃	SmCo ₅
Критический диаметр, нм	~70	~44	~21	~580	~128	~166	~1500

Из приведенных данных следует, что получение суперпарамагнитных материалов напрямую связано с задачей получения наноразмерных частиц. В крупных наночастицах энергетические факторы способствуют образованию доменных стенок. Однако, когда размер частицы меньше ($\sim n \cdot 10$ нм), условия для формирования доменных стенок становятся неблагоприятными, и каждая частица образует отдельный домен. Именно это и происходит с суперпарамагнитной наночастицей. Магнитные наночастицы представляют большой интерес для исследователей из широкого спектра дисциплин, в том числе магнитные жидкости, катализа, биотехнологии и биомедицины, магнитный резонансной томографии, хранения данных, и экологических восстановлений. Магнитные наночастицы в качестве меток, успешно применяются как магнитные адсорбентов сродством к магнитной сепарации различных белков (ферментов, антител, антигенов, рецепторов), нуклеиновых кислот (ДНК, РНК, олигонуклеотиды), наркотиков и ксенобиотиков, канцерогенов и водорастворимых красителей, ионы тяжелых металлов и радионуклидов [5, 6, 7]. Кроме того, у магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств: гигантское магнетосопротивление, аномально большой магнетокалорический эффект и др. [1]. В настоящее время для синтеза наночастиц сложного состава преимущественно применяют химические методы (табл. 2)

Таблица 2. Сравнение методов синтеза наночастиц [7]

Синтетический метод	Соосаждение	Термическое разложение	Микроэмульсия	Гидротермальный синтез
Синтез	Очень простой, условия окружающей среды	сложный, инертная атмосфера	сложный, условия окружающей среды	простой, высокое давление
Температура, °C	20-90	100-320	20-50	220
Время реакции	минуты	часы, дни	часы	часы, дни
Растворитель	вода	органические соединения	органические соединения	вода
Реагент для покрытия поверхности	добавление во время или после реакции	добавление во время реакции	добавление во время реакции	добавление во время реакции
Распределение размера	относительно узкий	очень узкий	относительно узкий	очень узкий
Управление формой	не очень хорошее	очень хорошее	хорошее	очень хорошее
Масштабируемость	высокая	высокая	низкая	средняя

Из приведенных методов для синтеза магнитных материалов на основе ферритов наиболее часто применяются методы совместного осаждения (часто в сочетании с термическим методом) [8 - 11]. Отмечается, что относительно небольшие изменения условий синтеза частиц CoFe_2O_4 методом щелочного гидролиза солей трехвалентного железа Fe^{3+} и двухвалентного кобальта Co^{2+} (разница в температуре синтеза, составляющая 10°C , дополнительный прогрев и условия осаждения в полимерной матрице) приводят к существенным изменениям свойств образцов CoFe_2O_4 (вклад суперпарамагнитной фракции, степень инверсии шпинели, средний размер наночастиц, коэрцитивность, намагниченность насыщения) [12].

В качестве перспективного метода синтеза рассматривается возможность получения ферритов в реакциях горения. Так наночастицы, легированного алюминием CoFe_2O_4 , были получены при горении системы содержащей нитраты кобальта, железа и алюминия с глицином, в качестве топлива [13]. Нанокристаллические образцы феррита состава $\text{Mn}_x\text{Mg}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$) синтезированы в процессе горения в системе содержащей глицин в качестве топлива и нитраты металлов в качестве окислителей. Результаты показали, что нанокристаллические Mn-Mg-Zn ферриты имеют средний размер частиц 40 нм. Параметр решетки линейно возрастает с увеличением содержания Mn. Магнитные измерения показывают, что коэрцитивная сила уменьшается, а намагниченность возрастает с увеличением содержания Mn [14].

Для получения магнитных материалов значительный интерес могут представлять твердофазные системы, содержащие соли неорганических кислот и пероксидные соединения щелочных металлов, в которых, после инициирования тепловым источником, развивается фронт горения (самораспространяющегося взаимодействия - СРВ). Весьма детально [15–18] (табл.3) изучено взаимодействие в системах типа:



и



Таблица 3. Характеристики самораспространяющихся реакций в сульфатно-пероксидных системах. r_k – радиус иона металла [15]

№	Соль	r_k , А [342]	Образующийся оксид	Q, кДж/кг	Температура во фронте горения, К	Скорость горения U, мм/мин
Na_2O_2						
1	PbSO_4	1,26	PbO	460,8	975	26
2	MgSO_4	0,74	MgO	949,5	1055	20
3	FeSO_4	0,80	FeO	926,5	1123	63
4	CdSO_4	0,99	CdO	761,7	1157	33
5	CuSO_4	0,80	CuO	1102,2	1157	63
6	NiSO_4	0,74	NiO	1039,8	1157	67
7	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,67	Fe_2O_3	1338,0	1228	103
8	MnSO_4	0,91	Mn_3O_4	1235,7	1287	96
9	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,57	Al_2O_3	1493,0	1360	240
NaO_2						
10	PbSO_4	1,26	PbO	400,8	870	15
11	FeSO_4	0,80	FeO	775,1	1007	45
12	CdSO_4	0,99	CdO	661,0	1045	20
13	NiSO_4	0,74	NiO	876,4	1090	36
14	CuSO_4	0,80	CuO	934,3	1095	38
15	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,67	Fe_2O_3	1121,0	1157	56
16	MnSO_4	0,91	Mn_3O_4	1054,8	1157	77
17	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,57	Al_2O_3	1235,0	1205	120

Установлено, что достаточно высокая температура, которая достигается во фронте СРВ, перестройка кристаллических решеток реагирующих веществ, образование новых кристаллических структур, а также выделение кислорода способствуют образованию этих оксидов в весьма реакционном состоянии с малыми размерами частиц. Обращает на себя внимание и тот факт, что температуры во фронте горения явно ниже температур плавления образующихся оксидов, что будет препятствовать образованию сплавленных конгломератов. Образующийся Na_2SO_4 играет роль реагент для покрытия поверхности частиц и также препятствует агрегации и диффузионному спеканию частиц. Вместе с тем, взаимодействие в системах, содержащих смесь сульфатов и пероксидных соединений натрия, которые интересны для получения сложных оксидных систем не изучено.

Цель настоящей работы состояла в установлении принципиальной возможности образования фазы CoFe_2O_4 при экзотермическом самораспространяющемся взаимодействии в твердофазной системе $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$.

В работе использовали, высушенный под вакуумом $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ квалификации «ч». CoSO_4 получали обезвоживанием $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при $t = 250^\circ\text{C}$. Качество сушки солей контролировалось термографически и ИК-спектроскопией. Супероксид натрия с содержанием активного кислорода 41,5% использовался без предварительной подготовки. ДТА и термогравиметрический анализ проводили на установке с автоматической записью массы и чувствительностью $\pm 0,5$ мг при скорости нагрева 15 град/мин с использованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве эталона. Смеси $\text{CoSO}_4:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3:\text{NaO}_2$ готовились таким образом, чтобы супероксида натрия было достаточно для полного связывания сульфат-иона, содержащегося в солях, в Na_2SO_4 . Для измерения скорости СРВ из порошкообразных смесей сульфатов с Na_2O_2 или NaO_2 при давлении прессования 1000–1500 кг/см² готовились образцы диаметром 30 мм и высотой 60–65 мм. Скорость СРВ определялась исходя из длины образца и времени распространения фронта реакции после инициирования процесса высокотемпературным источником. Качественный состав продуктов СРВ определялся ИК-спектроскопически на спектрофотометре «Spercord 75IR». Идентификации образующих фаз в продуктах реакции проведен на дифрактометре ДРОН-УМ1. Пробы от воздействия атмосферной влаги защищали пленкой рентгеноаморфного полистирола толщиной 10 мкм. Для исследования морфологии поверхности образцов и проведения химического микроанализа применяли растровый электронный микроскоп РЭММА – 102 – 02 (производство ОАО SELMI, Украина)

В условиях динамического нагрева поведение системы $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$ не отличается от индивидуальных систем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$ и $\text{CoSO}_4 - \text{NaO}_2$. Согласно результатам ДТА и ТГ, взаимодействие в смеси $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$ так же как и в бинарных системах протекает в две основные стадии. Первая стадия в интервале температур 120–250°C соответствует эндотермическому разложению NaO_2 до Na_2O_2 [19]:



В процессе этой стадии образец постепенно теряет массу. Вторая стадия при 260°C фиксируется на кривой ДТА в виде сильного экзотермического эффекта и сопровождается резкой потерей массы, обусловленной выделением пероксидного кислорода. В продуктах реакции ИК-спектроскопически фиксируется Na_2SO_4 , а потеря массы образцов, с учетом содержания компонентов в исходной смеси, соответствует уравнениям (1) и (2), где Me – Fe^{3+} или Co^{2+} .

В условиях эксперимента скорость распространения фронта СРВ в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$ составляет 127 мм/мин. В системе $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$ скорость распространения фронта уменьшается по мере увеличения содержания сульфата кобальта (рис.1)

В основу модели для расчета линейной скорости горения в изучаемой системе положено уравнение Фурье для цилиндрического стержня без тепловой изоляции боковой поверхности [20], дополненное внутренним источником тепла в виде химических реакций [21]:

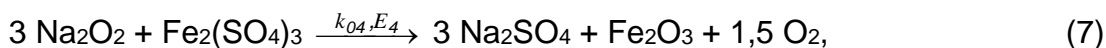
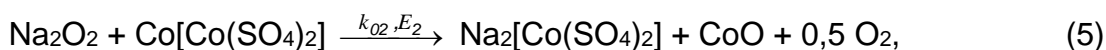
$$U \frac{dT}{dx} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{1}{C} \sum_{i=1}^n (Q_i \frac{dm_i}{d\tau}) - \frac{4}{C\rho D} \cdot [\beta(T - T_0) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_0^4)], \quad (3)$$

$U = \frac{dx}{d\tau} = \text{const}$, (из условия постоянной скорости движения фронта горения в образце)

$$1) T \leq T_{\text{адб}}; 2) t = 0, x = 0; 3) x = 0, \alpha_i = 0, T = T_{\text{нач}};$$

где U — линейная скорость распространения фронта СРВ, м/с; T_0 — температура окружающей среды; $T_{\text{адб}}$, $T_{\text{нач}}$, T — адиабатическая, начальная и текущая температуры, К; x — линейная координата, м; Q_i — тепловой эффект реакций (4–7), кДж/кг; $\beta = 5$ Вт/(м К) — коэффициент конвективного теплообмена между образцом и окружающей средой; $\varepsilon = 0,75$ — средняя степень черноты образцов; средняя теплоемкость образца $C = 0,9$ кДж/(кг·К); ρ — средняя плотность образца, 1500 кг/м³; a — коэффициент температуропроводности, м²/с; $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) — постоянная Стефана-Больцмана; D — диаметр образца: $D = 0,03$ м;

В качестве внутреннего источника тепла приняты химические реакции:



Для схемы реакций (4 - 7) кинетические уравнения имеют вид:

$$\text{для NaO}_2: \frac{dm_1}{d\tau} = -m_{01} \cdot k_{01} \cdot \exp(-E_1/RT) \cdot f_1(a_1); \quad (8)$$

$$\text{для Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]: \frac{dm_2}{d\tau} = -m_{02} \cdot k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT) \cdot f_2(\alpha_2); \quad (9)$$

для $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$:

$$\frac{dm_3}{d\tau} = m_{02} \cdot k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT) \cdot f_2(\alpha_2) - k_{03} \cdot \exp(-E_3/RT) \cdot f_3(\alpha_3); \quad (10)$$

для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:
$$\frac{dm_4}{d\tau} = -m_{04} \cdot k_{04} \cdot \exp(-E_4/RT) \cdot f_4(\alpha_4); \quad (11)$$

для Na_2O_2 :

$$\frac{dm_5}{d\tau} = -v_{\text{Na}_2\text{O}_2} \cdot \frac{dm_1}{d\tau} + v_{\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]} \cdot \frac{dm_2}{d\tau} + v_{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]} \cdot \frac{dm_3}{d\tau} + v_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot \frac{dm_4}{d\tau} \quad (12)$$

где
$$v_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{M(\text{Na}_2\text{O}_2)}{2 \cdot M(\text{NaO}_2)}; \quad v_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{3 \cdot M(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)}; \quad v_{\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]} = \frac{M(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2])};$$

$$v_{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]} = \frac{M(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2])}$$

m_1 - m_5 – текущие массовые доли NaO_2 , $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2O_2 ; m_{0i} – исходная массовая доля компонента в смеси; α – степень превращения компонента, $\alpha_i = 1 - m_i/m_{0i}$; k_{0i} , E_i – предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакций (4) – (5), соответственно; τ – время; $f(\alpha)$ – кинетическая функция зависящая от механизма процесса (принята по механизму сжимающейся сферы $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$).

Из-за отсутствующего значения ΔH_{298}^0 для $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$, тепловые эффекты реакций (5) и (6) оценивали исходя из соотношения площадей под кривыми ДТА взаимодействия пероксида натрия и $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$, взятых в соотношении соответствующем реакции (5), и в соотношении соответствующем суммарной реакции:



Для данной реакции тепловой эффект может быть рассчитан с использованием известных стандартных теплот образования участников реакции, если принять, что ΔH_{298}^0 для $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ равна удвоенному значению приведенной в литературе теплоте образования CoSO_4 .

Расчет проведен с помощью программы [21] при использовании кинетических параметров (E/R и k_0) приведенных в табл. 4.

Таблица 4. Значения кинетических параметров [16, 17, 19]

Реакция	E/R	Предэкспоненциальный множитель, k_0 , c^{-1}
$2\text{NaO}_2 \xrightarrow{k_{01}, E_1} \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	15500	$9,7 \cdot 10^7$
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] \xrightarrow{k_{03}, E_3} \text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] + \text{CoO} + 0,5 \text{O}_2$	4550	20
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] \xrightarrow{k_{04}, E_4} 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CoO} + 0,5 \text{O}_2$	8650	$5 \cdot 10^3$
$3\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{k_{02}, E_2} 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{O}_2$	9400	$1,6 \cdot 10^6$

Сравнение (рис. 1) экспериментальных скоростей горения с расчетными в отсутствие взаимодействия между оксидами, показывает, что реакция образования феррита кобальта практически не влияет на скорость фронта СРВ, и, следовательно, определяющими стадиями, формирующими фронт СРВ, являются реакции взаимодействия сульфатов кобальта и железа с пероксидными соединениями. Образование CoFe_2O_4 , вероятно, протекает за фронтом реакции и скорость СРВ не является индикатором, свидетельствующим об образовании феррита. Сопоставление тепловых эффектов суммарной реакции взаимодействия сульфатов с супероксидом натрия по схеме:



и теплоты образования феррита кобальта по схеме (расчет по данным[20]):



подтверждает этот факт. Как видно, теплота образования феррита из оксидов несоизмеримо меньше теплоты взаимодействия между солями и пероксидами натрия и не может оказывать существенного влияния на скорость горения в системе $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$.

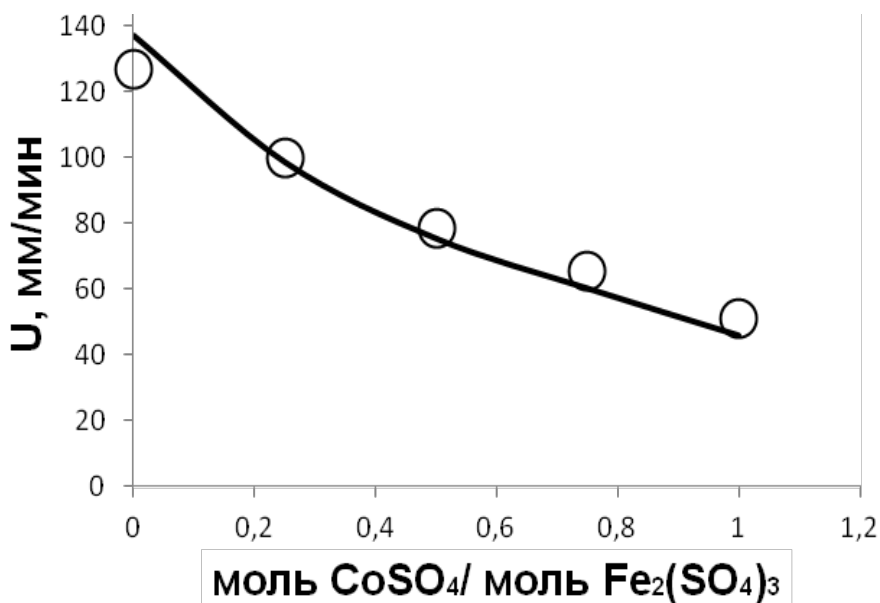


Рис 1. Зависимость скорости перемещения фронта СРВ (U, мм/мин) от содержания CoSO_4 в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CoSO}_4 - \text{NaO}_2$. Линия – расчет; точки - эксперимент

Данные РФА продуктов самораспространяющегося взаимодействия, отмытых от сульфата натрия водой (табл. 3), показывают, что наиболее интенсивные рефлексы соответствуют CoFe_2O_4 . В продуктах присутствует α - и γ - Fe_2O_3 и оксид кобальта, а также некоторые не идентифицированные нами фазы.

В образце частицы имеют кубическую форму либо неправильную огранку и очень склонны, вероятно, из-за магнитных свойств к образованию конгломератов (рис. 2).

Таблица 3 Результаты РФА продуктов самораспространяющегося взаимодействия в системе $\text{CoSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaO}_2$ после промывки от сульфата натрия

Продукт СРВ	Данные ASTM			
	CoFe_2O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	CoO
d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)
4,821(23)	4,847(10)			
4,004(17)				
2,959(30)	2,968(30)	2,950(30)		
2,698(50)			2,700(100)	
2,515(100)	2,531(100)	2,514(100)		
2,449(23)				2,443(30)
2,085(25)		2,086(15)		
1,841(12)			1,841(40)	
1,695(19)			1,694(45)	
1,610(30)	1,615(30)			
1,482(50)	1,483(40)			
1,451(15)			1,454(30)	
1,2736(8)				1,285(20)

Картина электронной дифракции частиц характерна для состояния близкого аморфного. Конгломераты состоят из частиц с размерами порядка 10 нм. В некоторых областях наблюдается крупные прямоугольные частицы одновременно с меньшими частицами и их конгломератами.

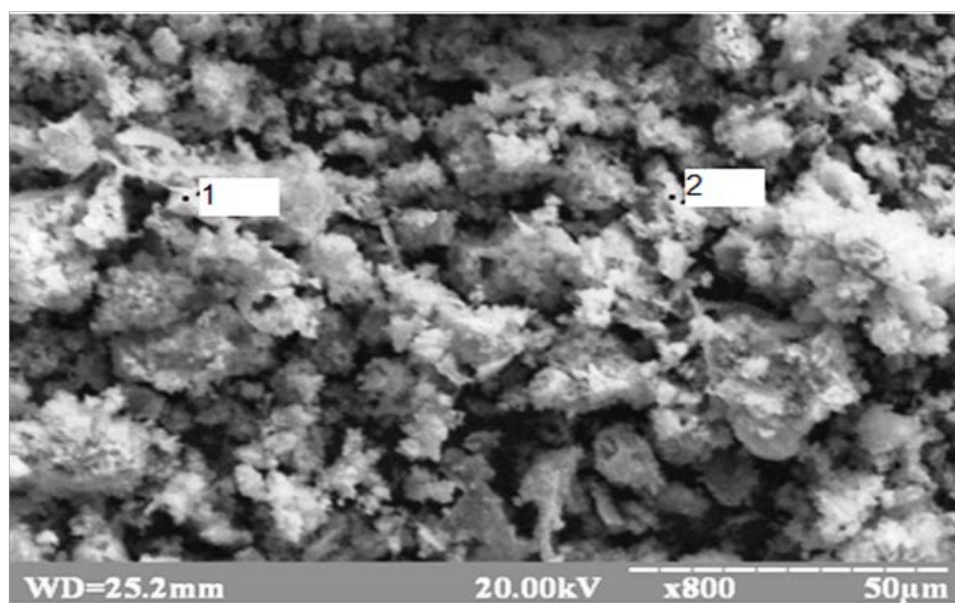


Рис 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц продукта системы $\text{CoSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaO}_2$

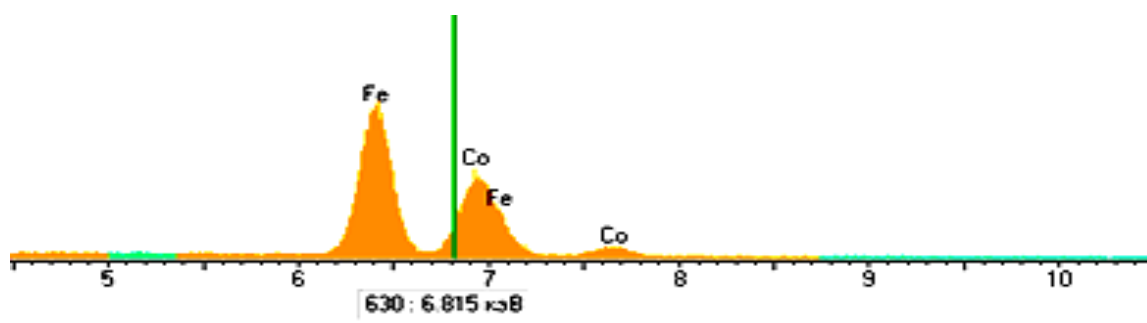


Рис 3. Распределение элементов в точке 1

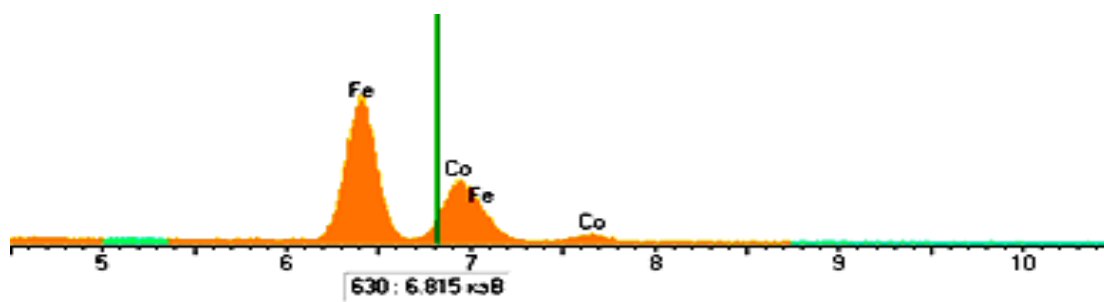


Рис 4. Распределение элементов в точке 2

Данные микроанализа частиц правильной огранки (рис. 3 и 4) показали, что основными их компонентами являются атомы (ионы) железа и кобальта, что также подтверждает образование фазы CoFe_2O_4 . Образование фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CoO связано, вероятно, с большим количеством теплофизических, геометрических, термодинамических и кинетических параметров, которые влияют на образования феррита CoFe_2O_4 в процессе горения. С другой стороны, это создает перспективу в процессе дальнейших исследований получить однофазные образцы.

Список использованной литературы

1. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. — 2005. — Т. 74. — С. 539–574.
2. Звездин А.К. Супермагнетизм сегодня: Магниты-карлики на пути в мир квантов / А.К.Звездин, К.А. Звездин // Природа. — 2001. — № 9. — С. 9–18.
3. Критерии суперпарамагнетизма наноразмерных минералов железа по данным ЯГРС на ^{57}Fe и магнитометрии / В.Ф. Бабанин, А.А. Залуцкий, С.З. Калаева, В.М. Макаров, Н.В. Михалева Д.Э. Пухов, Г.Г. Омелянюк // Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52, вып. 11. — С. 101–108.
4. Келерман Д.Г. Магнетохимия / Д.Г.Келерман. — Екатеринбург: Уральский ГУ, 2008. — С. 156.
5. Першина А.Г. Использование магнитных наночастиц в биомедицине / А.Г. Першина, А.Э.Сазонов, И.В. Мильто // Бюллетень сибирской медицины. — 2008. — Вып. 2. — С. 70–77.
6. Mosiniewicz-Szablewska Ewa. Magnetic Studies of Ferrofluid-Modified Microbial Cells / Ewa Mosiniewicz-Szablewska, Mirka Safarikova, and Ivo Safarik // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. — 2010. — Vol. 10. — С. 2531–2536.
7. Lu A.-H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / Lu A.-H, Salabas E.L., Schuth F. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2007. — V. 46. — P. 1222–1244.
8. Жиров А.И., Бородин Н.С., Поляков А.Ю., Синтез шпинелей $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 2007, С.16 [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.fnm.msu.ru/documents/26/Polyakov-Borodinov.pdf.
9. K.Maaz, Arif Mumtaz+, S.K. Hasanain, Abdullah Ceylan. Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite (CoFe_2O_4) Nanoparticles Prepared by Wet Chemical Route [Электронный ресурс]. Режим доступа: arxiv.org/pdf/cond-mat/0606631.

10. Синтез и исследование свойств наночастиц феррита кобальта в гибридных мицеллах полистирол-ялож-полиэтиленоксида и додецилсульфата натрия / Т. П. Логинова, О. В. Лыхина, Е. А. Юданова [и др.] // Высокомолекулярные соединения, Серия А. — 2010. — Т. 52, № 8. — С. 1458-1465.
11. Superparamagnetism and spin-glass like state for the $MnFe_2O_4$ nano-particles synthesized by the thermal decomposition method / Ruo-Rui Gao, Yue Zhang, Wei Yu, Rui Xiong, Jing Shi. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2012. — V. 324, Issue 16. — P. 2534–2538.
12. Магнітні властивості та локальні конфігурації атомів ^{57}Fe в порошках $CoFe_2O_4$ і нанокompозитах $CoFe_2O_4/ПВС$ / Ю.А. Федотова, В.Г. Баєв, А.І. Лесникович [и др.] // Фізика твердого тіла. — 2011. — Т. 53, вып. 4. — С. 647–653.
13. Deraz N. M. Production, Physicochemical Characterization and Magnetic Behavior of Nanocrystalline Al-Doped Co/Fe System / N. M. Deraz // Int. J. Electrochem. Sci. — 2012. — Vol. 7. — P. 4596–4607.
14. Mohseni H. Magnetic and structural studies of the Mn-doped Mg–Zn ferrite nanoparticles synthesized by the glycine nitrate process / H. Mohseni, H. Shokrollahi, Ibrahim Sharifi, Kh. Gheisari // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2012. — Vol. 324, Issue 22. — P. 3741–3747.
15. Шаповалов В.В. Закономерности самораспространяющегося взаимодействия сульфатов металлов с пероксидными соединениями натрия / В.В. Шаповалов, А.Н. Гороховский // Укр. хим. журн. — 2001. — Т. 67, № 2. — С. 85–88.
16. Шаповалов В.В. Кинетика и механизм самораспространяющегося взаимодействия $Fe_2(SO_4)_3$ с Na_2O_2 и NaO_2 / В.В. Шаповалов, А.Н. Гороховский // Укр. хим. журнал. — 2000. — Т. 66, № 4. — С. 77–82.
17. Цапко А.А. Самораспространяющееся взаимодействие в системе $CoSO_4 - NaO_2$ / А.А. Цапко, В.В. Шаповалов // Вопросы химии и хим. технологии. — 2012. — № 4. — С. 139–143.
18. Гороховский А.Н. Самораспространяющееся взаимодействие $NiSO_4$ с пероксидными соединениями натрия / А.Н. Гороховский, В.В. Шаповалов // Укр. хим. журнал. — 1999. — Т. 65, № 4. — С. 94–99.
19. Шаповалов В.В. Кинетика термического разложения супероксида натрия / Шаповалов В.В., В.И. Ванин, Ю.В. Мнускина // Вопросы химии и хим. технологии. — 2002. — № 2. — С. 23–26.
20. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. — М.: Техничко-теоретическая литература, 1952. — 392 с.
21. Шаповалов В.В. К вопросу о моделировании процесса горения в гетерогенных твердофазных системах / В.В. Шаповалов, А.Н. Гороховский // Донец. гос. техн. ун-т. — Донецк, 1996. — 43 с. — Рус. — Деп. в ГНТБ Украины 29.04.96, № 1066-УК96. Анот. в: Реф. журн. Депоновані наукові роботи. — 1997. — № 1.
22. База данных ТКВ. Химический факультет МГУ, [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/>

Надійшла до редколегії 07.03.2014.

А. А. Берестова, В. В. Шаповалов САМОРОЗПОВСЮДЖУЮЧА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $CoSO_4 - Fe_2(SO_4)_3 - NaO_2$

Для одержання магнітних матеріалів значний інтерес можуть представляти твердофазні системи, які містять солі неорганічних кислот і пероксидні сполуки лужних металів. Після ініціювання тепловим джерелом в таких системах розвивається фронт горіння (саморозповсюджуюча взаємодія - СРВ).

Установлено, що досить висока температура, яка досягається у фронті СРВ, перебудова кристалічних решіток реагуючих речовин, утворення нових кристалічних структур, а також виділення кисню сприяють утворенню цих оксидів у досить реакційному стані з малими розмірами часток. Температури у фронті горіння нижче температур плавлення оксидів, це перешкоджає утворенню сплавлених конгломератів. Сульфат натрію, який міститься у продукті реакції, відіграє роль реагенту для покриття поверхні часток і також перешкоджає агрегації й дифузійному спіканню часток. Взаємодія в системах, які містять суміш сульфатів і пероксидних сполук натрію, які цікаві для одержання складних оксидних систем, не вивчено.

Ціль роботи полягає у встановленні принципової можливості утворення фази $CoFe_2O_4$ при екзотермічній саморозповсюджуючій взаємодії у твердофазній системі $CoSO_4 - Fe_2(SO_4)_3 - NaO_2$.

Дані РФА продуктів взаємодії, що самопоширюється, відмитих від сульфату натрію водою, показують, що найбільш інтенсивні рефлекси відповідають $CoFe_2O_4$. У продуктах присутній α - і γ - Fe_2O_3 й оксид кобальту, а також деякі не ідентифіковані нами фази.

Дані мікроаналізу часток показав, що основними компонентами продукту взаємодії є атоми (іони) заліза й кобальту, що також підтверджує утворення фази CoFe_2O_4 .

Ключові слова: взаємодія, що самопоширюється, суперпарамагнетизм, ферит, наночастка, тепловий ефект, кінетичні параметри.

A.A. Berestovaya, V.V. Shapovalov THE SELF-PROPAGATION INTERACTION IN SYSTEM $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$

For reception of magnetic materials considerable interest can represent the solid-phase systems containing salts of inorganic acids and peroxide compounds of connection of alkaline metals in which, after initiation by a thermal source, the burning front (self-propagating interaction - SPI) develops.

It is established that high temperature which is reached in front SPI is enough, transformation of crystal lattices of reacting substances, formation of new crystal structures, and also oxygen allocation promote formation of these oxides in rather reactionary condition with the small sizes of particles. Attracts attention and that fact that temperatures in burning front it is obvious below temperatures of fusion formed oxides that will interfere with formation of the alloyed conglomerates. Formed Na_2SO_4 plays a role a reagent for a covering of a surface of particles and also interferes with aggregation and diffusive to sintering of particles. At the same time, interaction in the systems containing a blend of sulphates and peroxide of connections of sodium which topical for reception difficult oxidation systems it is not studied.

The work purpose consisted in an establishment of basic possibility of formation of a phase CoFe_2O_4 at exothermal self-propagation interactions in solid phase to system $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$.

Data X-ray of products of the self-propagating interaction washed from sulphate of sodium by water, shows that the most intensive reflexes correspond to CoFe_2O_4 . At products is present α - and γ - Fe_2O_3 and oxide of cobalt, and also some phases not identified by us.

The data of the microanalysis has shown that the basic components of a product of interaction are atoms (ions) of iron and cobalt that also confirms formation of phase CoFe_2O_4 .

Keywords: self-propagating interaction, superparamagnetism, ferrite, nanoflake, thermal effect, kinetic parametres.

Берестовая Алина Анатольевна – ассистент кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: alina865@yandex.ru

Шапвалов Валерий Васильевич – доктор хим. наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: wwshapovalov@gmail.com

УДК 546.786'655'664'665+546.05+543.427.34

С.В. Радио, канд. хим. наук (Донецкий национальный университет)

**СИНТЕЗ СОЛЕЙ ЛАНТАНОИДОВ С АНИОНОМ ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б,
 $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ce, Dy, Ho)**

Установлены условия образования и из паравольфрамата Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ синтезированы средние соли церия, диспрозия и гольмия с анионом паравольфрамата Б — $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК-спектроскопии показана принадлежность изополианиона в составе выделенных солей к структурному типу паравольфрамата Б. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена однофазность синтезированных солей и показано, что размер зерен образцов находится в пределах 300-750 нм.

Ключевые слова: паравольфрамат Б–анион, церий, диспрозий, гольмий, синтез, ИК–спектроскопический анализ, морфология поверхности.