



Quyosh pechida sintez qilingan CoFe_2O_4 asosidagi katalizatorning xususiyatlari

Muxammad S. Payzullahanov ¹, Javohir Z. Shermatov ^{1, a)}, Otabek T. Rajamatov ^{1, b)},
Valentina G. Minkina ², Sirojiddin SH. Maxmudov ³, Lutfulla Z Pardayev ^{3, a)}

¹ DSc, k.i.x., O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Materialshunoslik instituti, Toshkent, 100084, O'zbekiston; fayz@bk.ru <https://orcid.org/0000-0003-1156-6459>

^{1, a)} PhD, k.i.x., O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Materialshunoslik instituti, Toshkent, 100084, O'zbekiston; shermatov-82@bk.ru <https://orcid.org/0000-0002-0152-2957>

^{1, b)} PhD doktorant, O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Materialshunoslik instituti, Toshkent, 100084, O'zbekiston; 1985128@bk.ru <https://orcid.org/0000 0003 4838 1079>

² DSc, y.i.x., Belarus Milliy Fanlar akademiyasi A.V. Likova nomidagi Issiqlik va massa almashinuvi instituti, 220007, Belarus Respublikasi; <https://orcid.org/0000-0003-3267-4846>

³ PhD, dorts. Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent, 100095, O'zbekiston; sirojiddin62shavkatov@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-4382-2050>

^{3, a)} magistrant, Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent, 100095, O'zbekiston; lutfiddin96pardaey@mail.ru

Dolzarbliq: sintez usuli ma'lum zarracha o'lchami, tuzilishi, mikro tuzilishi va o'ziga xos sirt maydoni va faza barqarorligiga ega bo'lgan materialni olishda muhim ro'l o'ynaydi. Ushbu parametrlar birgalikda ma'lum xususiyatlarni aniqlaydi. Asosiy sintez usullari: qattiq fazali reaksiyalar, termik parchalanish, gidrotermik va solvotermik usullar, birgalikda cho'ktirish, sol-gel va mikroto'lqinli ishlov berish. Biroq, har bir usul o'zining afzalliklari va kamchiliklariga ega va shpineldan yuqori sifatli ferrit materiallarni olishning optimal usuli yo'q. Shuning uchun quyosh pechida Fe_2O_3 + CoO aralashmasi eritmasidan sintez qilingan CoFe_2O_4 kobalt ferritining tuzilishi va xususiyatlarni o'rganish.

Maqsad: 8,87 Å panjara parametri bilan kobalt ferrit CoFe_2O_4 ning kubik modifikatsiyasini ifodalovchi bir fazali materialni olish. Yangi sintez qilingan material $H_c=60$ Oe, $Ms=30$ emu/g parametrlari bilan yumshoq magnit xarakterga ega bo'lishi kerak; 1100 °C da pishirilgan material $H_c = 80$ Oe, $Ms = 50$ emu/g ko'tarilgan parametrlarni ko'rsatadi.

Usullari: aralashma agat xovonchada etil spirti (10 og'irlik) qo'shilgan holda maydalangan va diametri 12 mm va balandligi 15 mm bo'lgan tabletkalar xoliga keltirilgan. Tabletkalar quyosh pechining diametri 30 mm bo'lgan doira shaklidagi markazlashtirilgan nuqtada joylashgan eritish stoliga qo'yildi. Eritma suvg'a quyilishi bilan sovutilgan. Qattiqlashtirilgan quymalar maydalangan, qoliplangan va 1100 °C da sinterlangan.

Natijalar: quyosh pechida eritmadan sintez yo'li bilan olingan material tuzilishi va magnit parametrlari tufayli organik xom ashyonи isloh qilish orqali vodorod sintezining katalitik jarayonlarida qo'llanilishi mumkin.

Kalit so'zlar: vodorod, katalizator, yoqilg'i xujayralari, qayta tiklanadigan energiya, quyosh pechi, keramika, gidroliz, hosil qilish, tsikl.

Характеристики катализатора на основе CoFe_2O_4 синтезированного на солнечной печи

Мухаммад С. Пайзуллаханов ¹, Жавохир З. Шерматов ^{1, a)}, Отабек Т. Ражаматов ^{1, b)},
Валентина Г. Минкина ², Сирохиддин Ш. Махмудов ³, Лутфулла З. Пардаев ^{3, a)}.

¹ DSc, с.н.с., Институт Материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100084, Узбекистан; fayz@bk.ru <https://orcid.org/0000-0003-1156-6459>

^{1, a)} PhD, с.н.с., Институт Материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100084, Узбекистан; shermatov-82@bk.ru <https://orcid.org/0000-0002-0152-2957>

^{1, b)} PhD, докторант, Институт Материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100084, Узбекистан; 1985128@bk.ru <https://orcid.org/0000 0003 4838 1079>

¹ DSc, в.н.с., Институт тепло и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларусь. <https://orcid.org/0000-0003-3267-4846>

³ PhD, доц., Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, 100095, Узбекистан; sirojiddin62shavkatov@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-4382-2050>

^{3, a)} magistrant, Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, 100095, Узбекистан; lutfiddin96pardaey@mail.ru

Актуальность: свойства материала, такие как размер частиц, структура, микроструктура и удельная поверхность, фазовая стабильность определяются методом его получения. Основными методами синтеза являются твердофазные реакции, термическое разложение, гидротермальные и сольваттермические методы, совместное осаждение, процесс золь - гель и микроволновая обработка. При этом каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, и нет оптимального способа получения высококачественных ферритовых материалов из шпинели. Поэтому изучение структуры и свойств феррита кобальта CoFe_2O_4 , синтезированного из расплава смеси Fe_2O_3 + CoO на солнечной печи является актуальным.

Цель: получение однофазного материала, представляющего кубическую модификацию феррита кобальта CoFe_2O_4 с параметром решетки 8,87 Å. Свежесинтезированный материал должен проявлять магнитомягкий характер с параметрами $H_c=60$ Э, $Ms=30$ emu/g; в то время как обожженный при 1100°C материал проявляет повышенные параметры $H_c=80$ Э, $Ms=50$ emu/g.

Методы: смесь перемалывали в агатовой ступке с добавкой этилового спирта (10 мас %), формировали в



форме таблеток диаметром 12 мм и высотой 15 мм. Таблетки помещали на плавильный столик, находящегося на фокальном пятне формы круга диаметром 30 мм солнечной печи. Расплав охлаждали путем слива в воду. Закаленные отливки мололи, формовали, спекали при 1100 °C.

Результаты: материал, полученный синтезом из расплава на солнечной печи по структуре и магнитным параметрам может быть использован в каталитических процессах синтеза водорода риформингом органического сырья.

Ключевые слова: водород, катализатор, топливные элементы, возобновляемая энергия, солнечная печь, керамика, гидролиз, генерация, цикл.

Characteristics of a catalyst based on CoFe_2O_4 synthesis in a solar furnace

Muxammad S. Payzullahanov ¹, Javohir Z. Shermatov ^{1, a)}, Otabek T. Rajamatov ^{1, b)},
Valentina G. Minkina ², Sirojiddin SH. Makhmudov ³, Lutfulla Z Pardayev ^{3, a)}

¹ DSc, Senior Researcher., Institute of Materials Science of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100084, Uzbekistan; fayz@bk.ru <https://orcid.org/0000-0003-1156-6459>

^{1, a)} PhD, Senior Researcher., Institute of Materials Science of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100084, Uzbekistan; shermatov-82@bk.ru <https://orcid.org/0000-0002-0152-2957>

^{1, b)} Doctoral student PhD, Institute of Materials Science of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100084, Uzbekistan; 1985128@bk.ru https://orcid.org/0000_0003_4838_1079

² DSc, Leading researcher., A.V. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-3267-4846>

³ PhD., Assoc., Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095, Uzbekistan; sirojiddin62shavkatov@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-4382-2050>

^{3, a)} Masters student, Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095, Uzbekistan; lutfiddin96pardaey@mail.ru

Relevance: the synthesis method plays an important role in obtaining a material with a given particle size, structure, microstructure and specific surface area, and phase stability. These parameters together determine certain properties. The main synthesis methods are solid phase reactions, thermal decomposition, hydrothermal and solvothermal methods, co-precipitation, sol-gel and microwave processing. However, each method has its own advantages and disadvantages, and there is no optimal way to obtain high-quality ferrite materials from spinel. Therefore, the study of the structure and properties of cobalt ferrite CoFe_2O_4 , synthesized from a melt of a mixture of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ in a solar furnace is very interest.

Aim: the obtaining a single-phase material representing a cubic modification of cobalt ferrite CoFe_2O_4 with a lattice parameter of 8.87 Å. The freshly synthesized material should exhibit a soft magnetic character with parameters $H_c=60$ Oe, $M_s=30$ emu/g; while the material fired at 1100°C exhibits increased parameters $H_c=80$ Oe, $M_s=50$ emu/g.

Methods: the mixture was ground in an agate mortar with the addition of ethyl alcohol (10 wt.%) and molded into tablets with a diameter of 12 mm and a height of 15 mm. The tablets were placed on a melting table located on the focal spot of a circle shaped with a diameter of 30 mm of the solar furnace. The melt was cooled by pouring into water. Hardened castings were ground, molded, and sintered at 1100 °C.

Results: the material obtained by synthesis from a melt in a solar furnace can be used in catalytic processes of hydrogen synthesis by reforming organic raw materials due to its structure and magnetic parameters.

Key words: hydrogen, catalyst, fuel cells, renewable energy, solar furnace, ceramics, hydrolysis, generation, cycle.

1. Введение (Introduction)

Сегодня потребность в топливе и электроэнергии в нашей стране возрастает, а это требует эффективного и целенаправленного использования природных ресурсов. Поэтому поощряется широкое применение водорода и возобновляемых источников энергии для потребления и производства населением. Водород рассматривают в качестве топлива будущего, поскольку он является экологически чистым энергоносителем и играет важную роль в быстроразвивающейся технологии различных топливных элементов.

При электро- или фотохимическом расщеплении воды образуются водород и кислород, процессы разложения воды могут служить для получения возобновляемой энергии, однако, как правило, выделение кислорода ускоряет один катализатор, а выделение водорода – другой. Необходимость использования двух катализаторов является существенной проблемой для упрощения процесса: каждому катализатору требуется свой подход при оптимизации процесса; их интеграцию в единое устройство не всегда просто обеспечить.

В данной работе было исследовано влияние состава на эффективность синтезированного катализатора $\text{CoO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ при многократном использовании для получения водорода с плотностью потока 200 Вт/см² в солнечной печи.

Материалы со структурой шпинели MFe_2O_4 (M – двухвалентный катион) представляют собой многофункциональную керамику и привлекают большое внимание исследователей. Например, шпинели на основе феррита кобальта (II) CoFe_2O_4 относятся к магнитным материалам [1,2]. В то же время феррит кобальта может быть использован как электрод литий-ионных



источников тока [3], топливных элементов [4]. Предполагается, что наблюдаемые свойства могут быть регулированы варьированием микроструктуры керамического материала. Следовательно, исследование феррита кобальта со структурой шпинели, синтезированного из расплава на солнечной печи, представляется актуальным.

2. Методы и материалы (Methods and materials)

Солнечные технологии, в отличие от традиционных, характеризуются высокой скоростью нагрева, позволяют получить мелкодисперсный однородный материал высокой химической чистоты. В то же время в ферритовых материалах одновременно происходит процесс ферритизации. Такие особенности обуславливают возможности создания усовершенствованной керамики, композитов интерметаллических составов, функционально-градиентных материалов.

Стехиометрические количества сырья, рассчитанные в мольных процентах, сначала смешивали и измельчали мокрым способом на шаровой мельнице с корундовыми шарами в течение 8 часов. На базе готовой смеси формовались (50 кН) образцы стержней диаметром 5 мм и длиной 140 мм, которые устанавливались на фокальную плоскость солнечной печи и расплавлялись под воздействием концентрированного солнечного излучения при плотности потока 200 Вт/см². Расплавы охлаждались методом слива в воду, при которой скорость охлаждения составляла порядка 1000 град/с. Затем материал измельчают мокрым способом до размера 1-10 мкм.

На полученных образцах состава $\text{CoO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ проверяли эффективность катализатора при его многократном использовании.

3. Результаты (Results)

Важной характеристикой катализатора является сохранение его эффективности при многократном использовании.

Кинетические кривые экспериментов на воспроизводимость эффективности катализатора приведены на рисунках 1,2. Во всех опытах использовалось 0,1 г катализатора феррита кобальта. При проведении тестирования катализатора каждый опыт повторялся 2-3 раза, и погрешность измерений составляла не более 1%.

Первоначально свежий катализатор промывался дистиллированной водой, высушивался при температуре 100 °С и промытый образец использовался в процессе гидролиза борогидрида натрия.

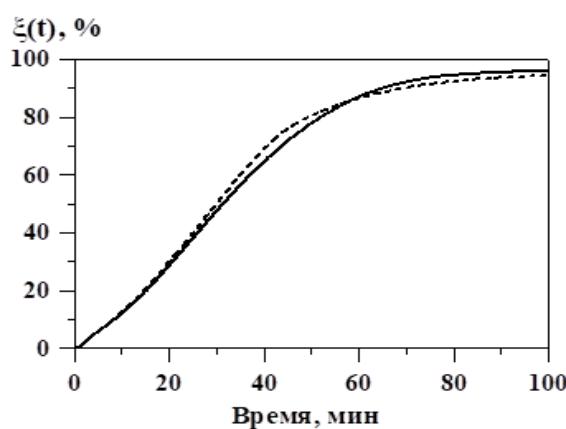


Рис.1. Влияние промывки катализатора водой на скорость гидролиза: свежего (сплошная кривая), после промывки (пунктирная кривая)

Fig.1. Effect of washing the catalyst with water on the rate of hydrolysis: fresh (solid curve), after washing (dashed curve)

Из рис.1 следует, что кривые гидролиза практически совпадают, а вымывание пыли не повлияло на скорость гидролиза.

После каждого циклического испытания использованный катализатор тщательно промывали дистиллированной водой до pH = 6-7, отделяли от раствора, сушили при 100 °С и использовали повторно. Полученные при многократном использовании катализатора кинетические кривые качественно подобны, и наблюдается медленное уменьшение скорости генерации водорода (рис.2).

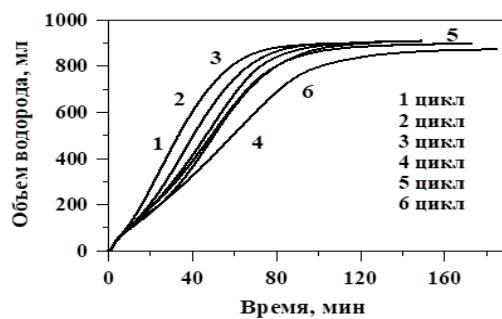


Рис.2. Влияние многократного использования катализатора при 30°C на воспроизводимость его эффективности в 1,06 M NaBH₄

Fig.2. Effect of repeated use of the catalyst at 30 °C on the reproducibility of its performance in 1.06 M NaBH₄

После четырех циклов эффективность катализатора составляет 75% активности и сохраняется после пятого цикла (рис.3).

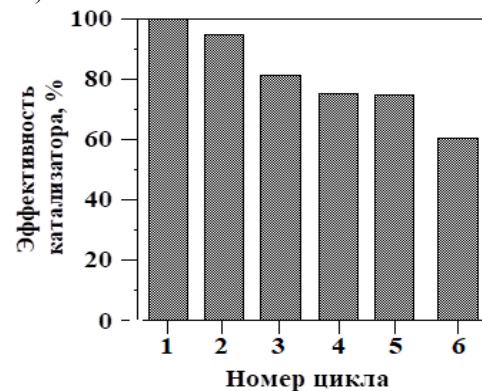


Рис.3. Влияние многократного использования катализатора на его эффективность

Fig.3. Effect of repeated use of the catalyst on its efficiency

Одним из причин уменьшения активности является изменение функции распределения частиц по размерам, что при сохранении веса используемого катализатора может вести к уменьшению удельной поверхности катализатора. Чтобы проверить это предположение были измерены функции распределения частиц катализатора по размерам (Q), до и после окончания процесса гидролиза (рис4).

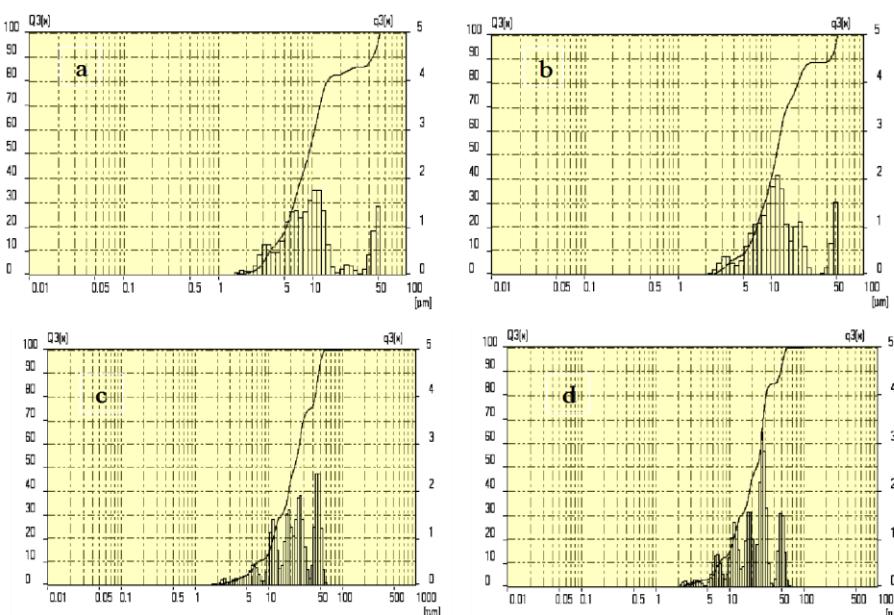


Рис.4. Влияние промывки водой и многократного использования катализатора на распределение его частиц по размерам: свежего (а), после промывки (б), после 3 (с), после 6 (д) циклов

Fig.4. Effect of water washing and repeated use of the catalyst on the distribution of its particles by size: fresh (a), after washing (b), after 3 (c), after 6 (d) cycles



4. Обсуждение (Discussion)

По-видимому, в результате промывки катализатора, после первого эксперимента с его поверхности были удалены какие-то нестабильные компоненты, что изменило сорбционные свойства поверхности. В свежем катализаторе основная группа частиц имеет размеры от 5 до 10 мкм (~38%), частицы с размерами от 1 до 2 мкм составляют 0,84%, а частицы с размерами от 20 до 50 мкм ~13,17% (рис.4а). Частицы с большим размером отсутствуют. После промывки свежего катализатора водой распределение частиц по размерам практически не изменилось (рис.4б), что подтверждается результатами, представленными на рис.1. В катализаторе после 3 циклов частицы с размерами от 5 до 10 составляют 17,93%, а крупные частицы с размерами от 50 до 100 мкм составляют 2,37% (рис.4с). В катализаторе после 6 циклов частицы с размерами от 5 до 10 составляют 8,92%, а крупные частицы с размерами от 50 до 100 мкм составляют 5,44% (рис.4д).

5. Заключение (Conclusion)

Из смеси оксидов CoO и Fe₂O₃, в условиях концентрированного солнечного излучения и плотности потока 200 Вт/см², синтезирован феррит кобальта со структурой шпинели CoFe₂O₄. Такой материал использован в качестве катализатора гидролиза борогидрида натрия NaBH₄ для получения водорода. Исследована эффективность катализатора при его многократном использовании. Кинетические кривые, полученные после повторного использования катализатора, были качественно схожи – наблюдалось медленное снижение скорости образования водорода. После четырех циклов эффективность катализатора составляет 75% активности и сохраняется после пятого цикла. Эволюция функции распределения может быть объяснена потерей (вымыванием) частиц определенных размеров. Возможны и другие механизмы потери активности катализатора, например, образование нерастворимого осадка метабората на катализаторе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dai Y.Q., Dai J.M., Tang X.W., Zi Z.F. et al. Magnetism of CoFe₂O₄ thin films annealed under the magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 394. P. 287–291.
2. Singh S., Munjal S., Khare N. Strain/defect induced enhanced coercivity in single domain CoFe₂O₄ nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 386. P. 69–73.
3. Tansel S., Emine K., Melike S., Onder M. Monodisperse CoFe₂O₄ nanoparticles supported on Vulcan XC-72: High performance electrode materials for lithium-air and lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. 2015. V. 288. P. 36–41.
4. Urbain F., Du R., Tang P., Smirnov V. et al. Upscaling high activity oxygen evolution catalysts based on CoFe₂O₄ nanoparticles supported on nickel foam for power-to-gas electrochemical conversion with energy efficiencies above 80% // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 259. P. 118055.

REFERENCES

1. Dai Y.Q., Dai J.M., Tang X.W., Zi Z.F. et al. Magnetism of CoFe₂O₄ thin films annealed under the magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 394. P. 287–291.
2. Singh S., Munjal S., Khare N. Strain/defect induced enhanced coercivity in single domain CoFe₂O₄ nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 386. P. 69–73.
3. Tansel S., Emine K., Melike S., Onder M. Monodisperse CoFe₂O₄ nanoparticles supported on Vulcan XC-72: High performance electrode materials for lithium-air and lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. 2015. V. 288. P. 36–41.
4. Urbain F., Du R., Tang P., Smirnov V. et al. Upscaling high activity oxygen evolution catalysts based on CoFe₂O₄ nanoparticles supported on nickel foam for power-to-gas electrochemical conversion with energy efficiencies above 80% // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 259. P. 118055.