

УДК 661.856+004.92

doi:10.20998/2413-4295.2018.45.28

## ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕЗУ КИСЕНЬВМІСТНИХ СПОЛУК КОБАЛЬТУ З ВИКОРИСТАННЯМ КОНТАКТНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПЛАЗМИ

О. В. СЕРГЄЄВА<sup>1\*</sup>, О. А. ПІВОВАРОВ<sup>2</sup>, Л. А. ФРОЛОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>кафедра спеціалізованих комп'ютерних систем, Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро, УКРАЇНА

<sup>2</sup> кафедра технології неорганічних речовин та екології, Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро, УКРАЇНА

\*e-mail: ov.sergeyeva@gmail.com

**АНОТАЦІЯ** Метою дослідження є аналіз технології синтезу кисневих з'єднань кобальту з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми та виявлення напрямків до її подальшого вдосконалення. Об'єктом даного дослідження був процес отримання оксидних частинок кобальту з використанням контактної нерівноважної плазми зниженого тиску при обробці рідкого середовища. Для виявлення особливостей даного процесу з точки зору отримання оксидних порошків проводиться технічний аудит. Дослідження проводилося з використанням лабораторного обладнання і програмних модулів пакета HSC Chemistry 5.11. Для знаходження попередніх умов формування міжфазних меж користувалися діаграмами в координатах потенціал Е-рН водного середовища (діаграми Пурбе). Виявлено, що в залежності від початкового стану  $\text{Co}(\text{OH})_2$  у воді, долі кисню у вмісті осадів може змінюватися. При цьому, додавання перекису водню призводило до зменшення долі гідроокисних з'єднань у осадах. Рентгенографічний аналіз виявив наявність серед сухих осадів  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}\beta$ ,  $\text{Co}$ . Розраховано, що розміри частинок лежать в діапазоні 10 - 110 нм. Мікрофотографії підтверджують відповідність цих розрахунків дійсності. На якість осаду впливають такі чинники: щільність струму і концентрація аніонів, температура процесу. Зростання температури збільшує коефіцієнт дифузії, але вимагає більш високої щільності струму для отримання порошку. Виявлено, що зменшення шару рідини сприяє збільшенню виходу оксидних сполук. Результати аналізу дозволяють зробити висновок про те, що при використанні технологій плазмової обробки рідких середовищ для отримання сполук ультра-і нанорозмірного характеру виникає необхідність вибору параметрів, що є оптимальними для даного процесу. Результати аналізу дозволяють зробити висновок про те, дану технологію можна покращити за рахунок контролю вхідного рН розчину; використання відпрацьованого розчину в ємності з вихідним розчином для його підкислення; доопрацювання реакторного блоку з метою проведення обробки розчину в плівковому або близькому до нього режимі; вибору раціональних параметрів сушіння осаду.

**Ключеві слова:** кобальт; оксиди; нанорозмірні сполуки; плазма; рідке середовище; технологія

## TECHNOLOGY OF OBTAINING OXYGEN-CONTAINING COBALT COMPOUNDS USING CONTACT NON-EQUILIBRIUM LOW-TEMPERATURE PLASMA

O. SERGEYEVA<sup>1</sup>, A. PIVOVAROV<sup>2</sup>, L. FROLOVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of specialized computer systems, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepro, UKRAINE

<sup>2</sup> Department of inorganic matter technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepro, UKRAINE

**ABSTRACT** The purpose of this study is to analyze the technology of the synthesis of oxygen-containing cobalt compounds using contact non-equilibrium low-temperature plasma and identify directions for its further improvement. The object of this study was the process of obtaining oxygen-containing cobalt particles using contact non-equilibrium low-pressure plasma when processing a liquid medium. To identify the features of this process from the point of view of obtaining oxide powders, a technical audit was conducted. The study was conducted using laboratory equipment and software modules of the HSC Chemistry 5.11 package. To find the preliminary conditions for the formation of interphase boundaries, we used diagrams in the coordinates of the potential of the E – pH of the aquatic environment (Purbé diagrams). It was found that, depending on the initial state of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in water, the fate of oxygen in the precipitation content may vary. At the same time, the addition of hydrogen peroxide led to a decrease in the proportion of hydroxide compounds in the sediments. X-ray analysis revealed the presence of  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}\beta$ ,  $\text{Co}$  among dry precipitation. The nature of the diffraction patterns of cobalt compounds indicates a predominant amount of oxide and hydroxide compounds, the latter being in  $\beta$ -form. It is calculated that the particle size lies in the range of 10 - 110 nm. Micrographs confirm the compliance of these calculations with reality. It is revealed that a decrease in the layer of liquid contributes to an increase in the yield of oxide compounds. The results of the analysis allow us to conclude that when using the technologies of plasma-chemical processing of liquid media to produce compounds of ultra-small and nano-sized nature, it becomes necessary to select parameters optimal for this process. The results of the analysis allow us to conclude that this technology can be improved by controlling the incoming pH of the solution; the use of the spent solution in the tank with the initial solution for acidification; completion of the reactor block in order to carry out the treatment of the solution in film or close to it; selection of optimal parameters of drying sludge.

**Keywords:** cobalt; oxides; nanoscale compounds; plasma; liquid media; technology

### Вступ

Наразі оксидні сполуки кобальту застосовують в таких продуктах, як: батареї для мобільних

телефонів, комп'ютерів, гібридних автомобілів, і інших «гаджетів»; суперсплави для лопаток турбін, головним чином в реактивних двигунах; пігменти і

барвники; зносостійкі і жароміцні сплави; каталізатори, в тому числі для скраплення газу; магніти [1]. Також можливе використання кобальтових частинок при створенні нових каталізаторів для різних промислових процесів, в якості наповнювача для лаків і фарб, у виробництві гальванічних елементів і інших областях техніки [2]. При цьому характеристики і варіанти їх практичного застосування в значній мірі залежать від способу отримання, який зазвичай визначає їх структуру, розміри, фізичні та хімічні властивості і т. ін. [3]. У зв'язку з цим актуальними є дослідження, присвячені пошуку шляхів удосконалення технологічних процесів, що дозволяють отримувати частинки з заданими властивостями.

Серед способів отримання мікро- та наночастинок [2–11] можна виділити великі групи методів хімічного [3], електрохімічного [7,8], електроімпульсного [4,9] і плазмохімічного [5,6,10,11] синтезу.

### Мета роботи

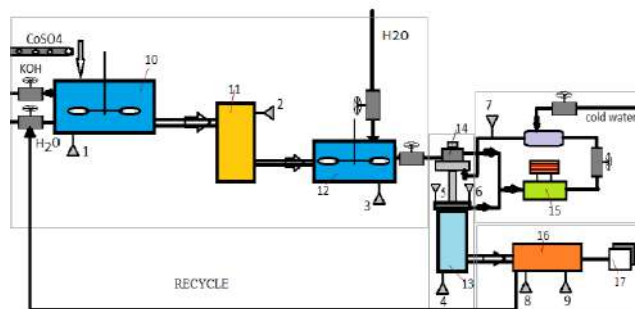
Метою дослідження був аналіз технології синтезу з'єднань кобальту, що містять кобальт, з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми [11] та виявлення напрямків до її подальшого вдосконалення.

### Виклад основного матеріалу

Об'єктом даного дослідження є процес отримання оксидних та металевих частинок з водних розчинів при використанні контактної нерівноважної плазми зниженого тиску. Для виявлення особливостей даного процесу з точки зору отримання оксидних порошків проводився технологічний аудит. Його метою було визначення наступних параметрів процесу: рН осадження осадів при обробці розчинів, величини окисно-відновних потенціалів, достатніх для протікання реакцій і умови утворення частинок із заданими параметрами. Дослідження проводилося з використанням лабораторного обладнання і програмних модулів пакета HSC Chemistry 5.11 (Outotec, Фінляндія). Технологічну схему процесу наведено на рис. 1.

Схема працює в такий спосіб: розчинна сіль ( $\text{CoSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ) змішується з водою в ємності 10. Додається луг. У центрифугі 11 відділяють  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , що отримано, та далі розбавляють водою у чані 12. Далі отримана суспензія передається в плазмохімічний реактор 13 на обробку, звідки надходить у фільтр/сушарку 16 і далі на пакетування 17.

Крім того, існує можливість повторного використання рідини, що яка зостається після фільтрування осаду.



1- датчик, 2- тахометр, 3- реакція на  $\text{SO}_4$ , 4 – датчик, 5 – температурний датчик, 6 – тензометр, 7 – датчик напору, 8 – температурний датчик, 9 – психрометр, 10 – чан для змішування, 11 – центрифуга, 12 – чан для промивки, 13 – плазмохімічний реактор, що має вбудовані датчики оцінки стану, 14 – компресор, 15 – теплообмінник, 16 – фільтр/сушарка, 17 – пакетування

Рис. 1 – Примірна структурна схема процесу отримання кисневмісних з'єднань кобальту з використанням плазмохімічного реактору

Плазмохімічний реактор, в якому і відбуваються основні перетворення, в рідких середовищах, є пристроєм, в якому поєднується цілий комплекс процесів. Основними з них можна вважати електрохімічні, плазмохімічні, хімічні, процеси кавітації бульбашок газів, що утворюються в результаті розкладання води, дифузійні, теплообмінні і т. п.

Загальна схема процесів, що протікають в плазмохімічному реакторі на прикладі чистої води, наведена у [12].

Відзначимо, що основні процеси, що призводять до появи нових компонентів розчину, протікають на межі розділу фаз і на катоді. Однак, при використанні розчинів, можливе протікання хімічних процесів у всьому об'ємі рідини.

Зазначимо, що найбільш легко керованими є методи на основі використання електрохімічних процесів різної спрямованості [2].

У технологіях, заснованих на застосуванні контактної нерівноважної плазми, останню використовують для обробки розчинів з метою отримання нових сполук в умовах [5,11,12], що сприяють подальшій агрегації атомів й іонів з утворенням наночастинок [4,5]. Однак, при цьому необхідно визначати оптимальні параметри процесу.

Для знаходження попередніх умов формування міжфазних меж ми користувалися діаграмами в координатах потенціал E-pH водного середовища (діаграми Пурбе) [13]. Дані діаграми наочно відображають термодинамічне стійкі форми існування елементів (іонів, молекул, атомних кристалів і металів) в розчинах при різних значеннях водневого показника рН та окисно-відновного потенціалу E [13,14].

Вибір сірчанокислового розчину обумовлений його дешевизною, простотою, стабільністю складу. Для розрахунків використовувався пакет прикладних програм HSC Chemistry [14], що включає вбудовані бази довідкових даних по термодинамічним, фізичним і хімічним властивостям неорганічних і органічних речовин, і розрахункові модулі, включаючи модуль розрахунку діаграм E-pH. Результат розрахунку для системи Co-H<sub>2</sub>O наведено на рис.2. (Аналогічні значення отримані для концентрацій по кобальту 0,01, 0,1 та 10 моль/л).

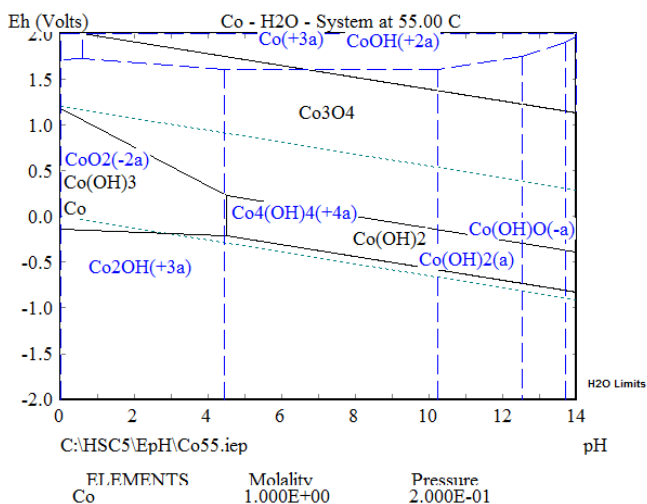


Рис. 2 – Діаграма Пурбе для системи Co-H<sub>2</sub>O

При розрахунках розглядався вплив тиску, концентрацій і температур.

Зауважимо, що концентрація Co<sup>2+</sup> впливає на якісний склад розчину. При збільшенні змісту кобальту (II) зменшується область домінування Co(OH)<sub>2</sub>(тв) за рахунок появи двоядерних гідрокомплексів [15].

Як можна побачити на рис.2 умови, що сприяють утворенню та стабільному існуванню оксидних форм кобальту відповідають нижня межа – діапазону від pH=2, E=≥1,2В, до pH=4,3, E=≥0,4В; від значення pH=4,3 значення E змінюється таким чином, що межа йде паралельно границям стійкості води. Верхня межа – відстоїть від верхньої границі майже на 1В і йде паралельно неї. Отже, згідно з розрахунками, можна відмітити, процес доцільно проводити в умовах, що лежать поблизу від верхньої границі стійкості води, що відповідає приповерхневій межі рідини у реакторі.

При проведенні обробки рідини наочно було видно, як змінюється колір, починаючи з при поверхневої зони рідини у реакторі.

При вивченні отриманого осаду використовувалися хроматографічні та дериватографічні (на рис. 3 надано результати опрацювання цих методів) та рентгенографічні (рис. 4) методи досліджень.

Структурні дослідження проводились методом порошкової рентгенівської дифракції (ДРОН-2.0, Cu-Kα- випромінювання) при T=298 К відповідно до методики [16].

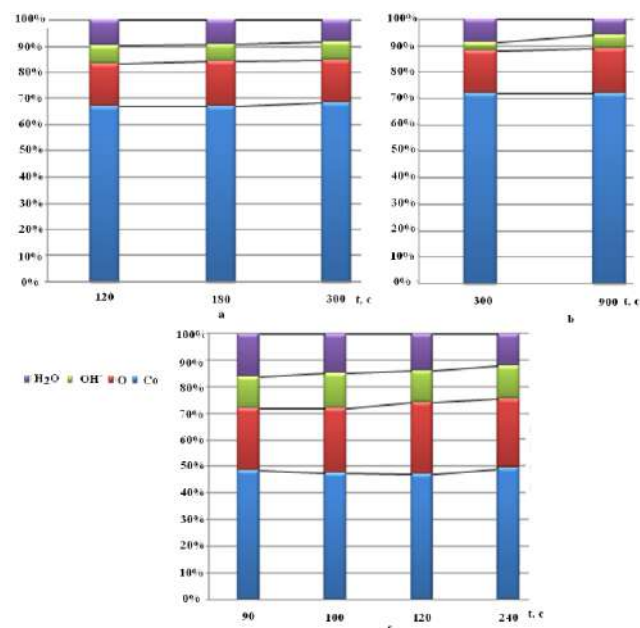


Рис. 3 – Елементний зміст кобальтовмісного осаду, % після обробки. Початковий склад оброблюваного середовища: а – у воді Co(OH)<sub>2</sub> – рожевий; б – у воді Co(OH)<sub>2</sub>-синій+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%); с – у воді Co(OH)<sub>2</sub>-синій

Таблиця 1 – Розмірні характеристики порошків, які сушилися при кімнатній температурі

№п/п	Діапазон розмірів, нм				Час контакту з плазмою, с	Примітки*
	0-29	30-59	60-99	≥100		
	Кількість часток, %					
1	54,95	39,55	5,5	-	300	БПС
2	56,89	37,72	5,38	-	300	ПВПС
3	55,67	37,11	6,19	1,03	180	СвР
4	45,56	46,66	7,78	-	180	СтР
5	61,80	35,96	2,24	-	120	БПВС
6	48,72	41,03	8,54	1,7	120	ПВПС
7	22,08	54,55	23,38	-	90	СвР
8	60,82	35,06	4,12	-	300	ДП
9	57,89	37,89	4,12	-	180	ДП
10	52,71	42,04	4,25	1	900	СвР

\*БПВС – Без промивання водою перед сушінням  
ПВПС – Промивання водою перед сушінням  
СвР – Свежий розчин  
СтР – Старий розчин  
ДП – додавання H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3%- 15мл/л



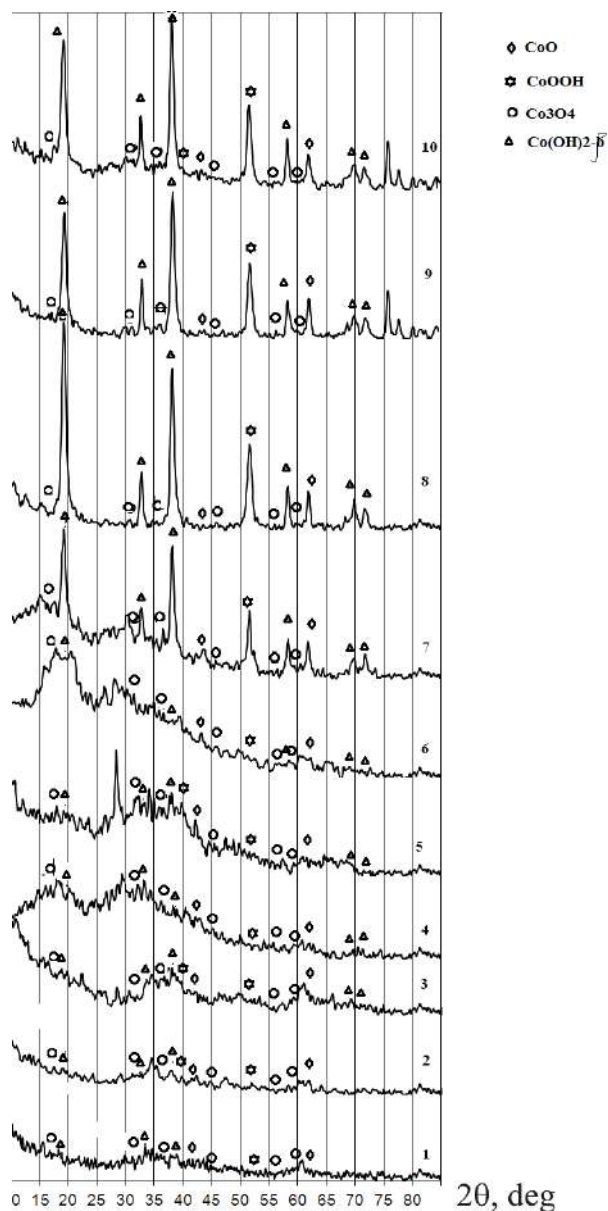


Рис. 4 – Діфрактограми з'єднань кобальту

Як видно з рис. 3, залежно від початкового стану  $\text{Co}(\text{OH})_2$  у воді, доля кисню у змісті осадів може змінюватися. При цьому, додавання перекису водню призводило до зменшення долі гідроокисних з'єднань у осадах.

Рентгенографічний аналіз виявив наявність серед сухих осадів  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}\beta$ ,  $\text{Co}$ . Характер діфрактограм з'єднань кобальту, свідчить про наявність оксидних та гідроксидних з'єднань, причому останні у  $\beta$ -формі.

Аналіз діфрактограм, дозволив отримати дані про розмірні характеристики сухих часток кобальтовмісних осадів, які наведено у табл. 1, а також розмірні характеристики частинок детально описані в роботі [11]. Як бачимо з табл. 1, розміри частинок лежать в діапазоні 10-110 нм. Розрахунки виконувалися за методикою [16].

Для отримання зображень осадків використовувався растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И, зображення отримували в режимі роботи у вторинних електронах. Остаточний тиск у колонні мікроскопу (в області пушки) не більш  $6,7 \cdot 10^{-4}$  Па ( $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.). Струм пушки 115 мА.

Мікрофотографії (рис. 5) підтверджують відповідність цих розрахунків дійсності.

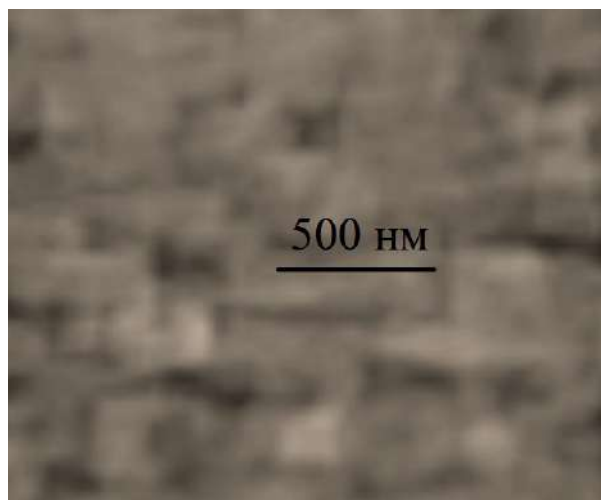


Рис. 5 – Частинки, кобальтовмісного осаду, після плазмохімічної обробки

#### Обговорення результатів

За умови потрапляння в поле розчинності катіонів або у поле стійкості  $\text{Co}_3\text{O}_4$  процес зміни окрасу рідини у приповерхневій зоні рідини, спостерігався практично з перших секунд обробки контактної нерівноважної плазмою зниженого тиску. Це свідчить про відповідність розрахунків дійсності, що також підтверджується

Зміна параметрів процесу впливає на якісні характеристики процесу. Основні параметри, які можна змінювати є тиск, концентрації, температура та шар рідини, що оброблюється.

При цьому збільшення сили струму у реакторі відповідно призводить збільшенням швидкості процесу перетворень за рахунок інтенсифікації процесів на межі плазма-рідина, що сприяє отриманню більшої кількості кисневмісних з'єднань.

Відзначимо, що зменшення шару рідини сприяє збільшенню виходу оксидних сполук. Також при зменшенні товщини шару оброблюваної рідини розмір часток осаду зменшується, очевидно, це відбувається за рахунок збільшення кількості зародків і зменшення концентрації.

Крім того, кристалічна структура частинок утворюється не відразу, а через певний час. Встановлено, що структура первинних частин, в масі аморфна [16]. Потім в об'ємі частинок відбувається процес кристалізації й сферичні великі частки радіусом близько  $10^{-6}$  м розпадаються на безліч

дрібних частинок, але вже кристалічної будови. Таким чином, розмір одержуваних кристалічних частинок обумовлений не тільки умовами зародження зародків і зростання аморфних частинок, але і умовами їх кристалізації [16].

На якість осаду впливають такі чинники: щільність струму і концентрація аніонів, температура процесу. Зростання температури збільшує коефіцієнт дифузії, але вимагає більш високої щільності струму для отримання порошку. Однак, враховуємо, що при тиск в реакторі складає 0,2 бар температура розчину не перевищує 55 °С.

Крім процесів, що протікають при плазмохімічній обробці, на якість порошоків впливають умови сушіння. Вони залежать від якостей поверхні, на якій лежить мокрій осад при сушінні, температури процесу, вологості осаду та ін. Детальніше описано у дослідях, виконаних нами раніше [6,11,12].

Таким чином, можна говорити про те, що проблемними місцями даної технології є:

- 1) правильний підбір параметрів, як середовища, так і плазмового розряду, що є основним інструментом обробки.
- 2) необхідність вибору параметрів процесу сушіння, які дозволяють отримувати продукцію потрібної якості.

У результаті зазначимо, що найбільш суттєвими факторами, що впливають на межі стійкості сполук і елементів у розчинах, є їхня концентрація, рН та товщина шару оброблюваної рідини та параметри плазмового розряду, що пов'язано з тим, що фізико-хімічні механізми протікання реакцій досить складні і при їх протіканні спостерігаються синергетичні ефекти, залежності яких не зовсім зрозумілі.

### Висновки

Результати аналізу дозволяють зробити висновок про те, що при використанні технологій плазмохімічної обробки рідких середовищ для отримання сполук ультра-і нанорозмірного характеру виникає необхідність вибору параметрів, оптимальних для даного процесу.

Це дозволяє зробити висновок про можливість удосконалення технологічної схеми за рахунок:

- 1) контролю вхідного рН розчину, що забезпечує оптимальний вихід сполук;
- 2) використання відпрацьованого розчину в емності з вихідним розчином для його підкислення;
- 3) доопрацювання реакторного блоку з метою проведення обробки розчину в плівковому або близькому до нього режимі, що має привести до збільшення виходу оксидів і зменшення розмірів частинок;
- 4) вибір правильного набору параметрів сушіння осаду.

### Список літератури

1. Кобальта оксид. URL: <http://www.profhimpostavka.ltd.ua/cobalta-okis/index.html>.
2. **Ершов, Б. Г.** Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / **Б. Г. Ершов** // *Российский химический журнал*. – 2001. – Т. XLV. – № 3. – С. 20-30.
3. **Pieters, B.** The impact of microtechnologies on chemical and pharmaceutical production processes./ **B. Pieters, G. Andrieux, J. C. Eloy** // *Chemical Engineering and Technology*, – 2007. – V. 30. – № 3. – P. 407-409. – doi: 10.1002/ceat.200600315.
4. **Pileni, M. P.** Reverse micelles used as templates: a new understanding in nanocrystal growth / **M. P. Pileni** // *J. Exp. Nanosci.* – 2006. – Vol. 1. – № 1. – P. 13-27.
5. **Bruggeman, P.** Plasmas in and in contact with liquids: a retrospective and an outlook / **P. Bruggeman** // *Journal of Physics D: Applied Physics. The 2012 Plasma Roadmap*. – 2012. – V. 45. – № 25. – P. 253001. – doi:10.1088/0022-3727/45/25/253001.
6. **Сергеева, О. В.** Факторы, влияющие на характер плазменного разряда с электролитным катодом при фиксированном давлении / **О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров** // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2015. – №3/6(75). – С. 31-35. – doi: 10.15587/1729-4061.2015.44243.
7. **Иванова, Н. Д.** Электрохимический синтез наноструктурных оксидов Cr, Mo, Co и их свойства / **Н. Д. Иванова, Е. И. Болдырев, О. А. Стадник и др.** // *Доп. НАН України*. – 2009. – № 2. – С. 131-134.
8. **Tronel, Fr.** Study of the electro-oxidation of CoO and Co(OH)<sub>2</sub> at 90 °C in alkaline medium / **Fr. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, L. Goubault, P. Bernard, Cl. Delmas** // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 179. – P. 837-847.
9. **Rahman, M. M.** Hydrothermal synthesis of nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials under pulsed magnetic field and with an aging technique, and their electrochemical performance as anode for lithium-ion battery / **M. M. Rahman, J. Wang, X. Deng, Y. Li, H. Liu** // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 55. – № 2. – P. 504-510.
10. **Pivovarov, A. A.** Contact Nonequilibrium Plasma as a Tool for Treatment of Water and Aqueous Solutions: Theory and Practice / **A. A. Pivovarov, A. V. Kravchenko, A. P. Tishchenko, N. V. Nikolenko, O. V. Sergeeva, M. I. Vorob'eva, S. V. Treshchuk** // *Russian Journal of General Chemistry*, 2015. – Vol. 85. – No. 5. – P. 1339-1350. – doi:10.1134/S1070363215050497.
11. **Сергеева, О. В.** Характеристики кислородсодержащих соединений кобальта полученных плазмохимической обработкой водных растворов / **О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров** // *Вестник НТУ «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2016. – № 12 (1184). – С. 176-180. – doi:10.20998/2413-4295.2016.12.26.
12. **Sergeyeva, O.** Determination of optimal parameters for the production of copper-containing particles during plasma-chemical treatment of aqueous solutions / **O. Sergeyeva, A. Pivovarov** // *Технологічний аудит та резерви виробництва*. – 2017. – № 4/3(36). – P. 4-8. – doi: 10.15587/2312-8372.2017.109145.
13. **Гаррелс, Р. М.** Растворы, минералы, равновесия / **Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст**. – Москва: Мир, 1968. – 368 с.
14. **HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical**

- Database / Outotec Research Oy Information Service, Finland. URL: [www.outotec.com/hsc](http://www.outotec.com/hsc).
15. **Теслюк, Д. А.** Теоретический анализ сульфитного синтеза прекурсора для получения высокодисперсных порошков оксида кобальта (II), никеля (II) и меди (II) / **Д. А. Теслюк, М. В. Васёха** // *X международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Сборник трудов.* – Самара: Самарский ГТУ, 2013. – С. 74-79.
  16. **Лернер, М. И.** Современные технологии получения наноразмерных материалов / **М. И. Лернер.** – Томск: ТПУ, 2008. – 102 с.
  8. **Tronel, Fr., Guerlou-Demourgues, L., Goubault, L., Bernard P., Delmas, Cl.** Study of the electro-oxidation of CoO and Co(OH)<sub>2</sub> at 90 °C in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 2008, **179**, 837-847.
  9. **Rahman, M. M., Wang, J., Deng, X., Li, Y., Liu, H.** Hydrothermal synthesis of nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials under pulsed magnetic field and with an aging technique, and their electrochemical performance as anode for lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 2009, **55**, 2, 504-510.
  10. **Pivovarov, A. A., Kravchenko, A. V., Tishchenko, A. P., Nikolenko, N. V., Sergeeva, O. V., Vorob'eva, M. I., Treshchuk, S. V.** Contact Nonequilibrium Plasma as a Tool for Treatment of Water and Aqueous Solutions: Theory and Practice. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, **85**, 5, 1339-1350, doi:10.1134/S1070363215050497.
  11. **Sergeyeva, O. V., Pivovarov, A. A.** Features oxygenated cobalt compounds derived plasma chemical treatment of aqueous solutions. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI". 2016, **12** (1184), 176-180, doi:10.20998/2413-4295.2016.12.26.
  12. **Sergeyeva, O., Pivovarov, A.** Determination of optimal parameters for the production of copper-containing particles during plasma-chemical treatment of aqueous solutions. *Technological audit and production of reserves*. 2017, **4/3** (36), 4-8, doi: 10.15587/2312-8372.2017.109145.
  13. **Garrels, R. M., Christ, C. L.** Solutions, Minerals & Equilibria. – Jones & Bartlett Publishers, 1990, 464.
  14. HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database. Outotec Research Oy Information Service, Finland. Available at: <http://www.outotec.com/hsc>.
  15. **Teslyuk, D. A., Vasyoha, M. V.** Theoretical analysis sulphite precursor for the synthesis of fine powders of cobalt oxide (II), nickel (II) and copper (II). *Kurnakovskoe X International Meeting on the physical and chemical analysis. Proceedings.* Samara, Samara State Technical University, 2013, 74-79.
  16. **Lerner, M. I.** Sovremennye tehnologii polucheniia nanorazmernykh materialov [Modern technologies for producing nanoscale materials]. Tomsk: TPU, 2008, 102.

#### References (transliterated)

1. Kobal'ta oksyd. Available at: <http://www.profhimpostavka.ltd.ua/cobalta-okis/index.html>.
2. **Ershov, B. G.** Nanochastitsy metallov v vodnykh rastvorah: elektronnyye, opticheskie i kataliticheskie svoystva. *Rossiiskii himicheskii zhurnal*, 2001, **XLV**, 3, 20-30.
3. **Pieters, B., Andrieux, G., Eloy, J. C.** The impact of microtechnologies on chemical and pharmaceutical production processes. *Chemical Engineering and Technology*, 2007, **30** (3), 407-409, doi: 10.1002/ceat.200600315.
4. **Pileni, M. P.** Reverse micelles used as templates: a new understanding in nanocrystal growth. *J. Exp. Nanosci*, 2006, **1**, 1, 13-27.
5. **Bruggeman, P.** Plasmas in and in contact with liquids: a retrospective and an outlook. *Journal of Physics D: Applied Physics. The 2012 Plasma Roadmap*, **45**, 25, 253001, doi:10.1088/0022-3727/45/25/253001.
6. **Sergeyeva, O. V., Pivovarov, A. A.** Factors influencing the nature of the plasma discharge with electrolyte cathode at a fixed pressure *East European Journal of advanced technologies*, 2015, **3/6** (75), 31-35, doi:10.15587/1729-4061.2015.44243.
7. **Ivanova, N. D., Boldyrev, E. I., Stadnik, O. A.** Electrochemical synthesis of nanostructured oxides of Cr, Mo, Co and their properties. *Extras. National Academy of Sciences of Ukraine*, 2009, **2**, 131-134.

#### Сведения об авторах (About authors)

**Сергеева Ольга Вячеславовна** – кандидат технічних наук, доцент, Український державний хіміко-технологічний університет, доцент кафедри спеціалізованих комп'ютерних систем, м. Дніпро, Україна; ORCID: 0000-0002-6634-7694; e-mail: [ov.sergeeva@mail.ru](mailto:ov.sergeeva@mail.ru).

**Olga Sergeyeva** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Ukrainian State University of Chemical Technology, associate professor, Department of specialized computer systems, Dnipro, Ukraine, ORCID: 0000-0002-6634-7694; [ov.sergeeva@mail.ru](mailto:ov.sergeeva@mail.ru).

**Пивоваров Александр Андреевич** – доктор технічних наук, професор, Український державний хіміко-технологічний університет, кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; ORCID: 0000-0003-0520-171X; e-mail: [apivo@ua.fm](mailto:apivo@ua.fm).

**Alexander Pivovarov** – Doctor of Technical Sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, professor of inorganic matter technology and ecology Department, Dnipro, Ukraine; ORCID: 0000-0003-0520-171X; e-mail: [apivo@ua.fm](mailto:apivo@ua.fm).

**Фролова Лилия Анатольевна** – кандидат технічних наук, доцент, Український державний хіміко-технологічний університет, кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; ORCID: 0000-0001-7970-2264; e-mail: [apivo@ua.fm](mailto:apivo@ua.fm).

**Liliya Frolova** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Ukrainian State University of Chemical Technology, professor of inorganic matter technology and ecology Department, Dnipro, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7970-2264; e-mail: [apivo@ua.fm](mailto:apivo@ua.fm).

*Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

**Сергеева, О. В.** Технология синтеза кисневмістних сполук кобальту з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми / **О. В. Сергеева, О. А. Пивоваров, Л. А. Фролова** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 45 (1321). – С. 200-206. – doi:10.20998/2413-4295.2018.45.28.

*Please cite this article as:*

**Sergeyeva, O., Pivovarov, A., Frolova, L.** Technology of obtaining oxygen-containing cobalt compounds using contact non-equilibrium low-temperature plasma. Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, **45** (1321), 200–206, doi:10.20998/2413-4295.2018.45.28.

*Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:*

**Сергеева, О. В.** Технология синтеза кислородсодержащих соединений кобальта с использованием контактной неравновесной низкотемпературной плазмы / **О. В. Сергеева, О. А. Пивоваров, Л. А. Фролова** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2018. – № 45 (1321). – С. 200-206. – doi:10.20998/2413-4295.2018.45.28.

**АННОТАЦИЯ** Целью данного исследования является анализ технологии синтеза кислородсодержащих соединений кобальта с использованием контактной неравновесной низкотемпературной плазмы и выявления направлений к ее дальнейшему совершенствованию. Объектом данного исследования стал процесс получения кислородсодержащих частиц кобальта с использованием контактной неравновесной плазмы пониженного давления при обработке жидкой среды. Для выявления особенностей данного процесса с точки зрения получения оксидных порошков проводился технический аудит. Исследование проводилось с использованием лабораторного оборудования и программных модулей пакета HSC Chemistry 5.11. Для нахождения предварительных условий формирования межфазных границ пользовались диаграммы в координатах потенциал E-pH водной среды (диаграммы Пурбе). Выявлено, что в зависимости от исходного состояния  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в воде, судьбы кислорода в содержании осадков может меняться. При этом, добавление перекиси водорода приводило к уменьшению доли гидроокисных соединений в осадках. Рентгенографический анализ выявил наличие среди сухих осадков  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoOON}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}\beta$ ,  $\text{Co}$ . Характер дифрактограмм соединений кобальта, свидетельствует о преимущественном количестве оксидных и гидроксидных соединений, причем последние в  $\beta$ -форме. Рассчитано, что размеры частиц лежат в диапазоне 10 - 110 нм. Микрофотографии подтверждают соответствие этих расчетов действительности. Выявлено, что уменьшение слоя жидкости способствует увеличению выхода оксидных соединений. Результаты анализа позволяют сделать вывод о том, что при использовании технологий плазмохимической обработки жидких сред для получения соединений ультра- и наноразмерного характера возникает необходимость выбора параметров, оптимальных для данного процесса. Результаты анализа позволяют сделать вывод о том, данную технологию можно улучшить за счет контроля входящего pH раствора; использование отработанного раствора в емкости с исходным раствором для его подкисления; доработки реакторного блока с целью проведения обработки раствора в пленочном или близком к нему режиме; выбора оптимальных параметров сушки осадка.

**Ключевые слова:** кобальт; оксиды; наноразмерные соединения; плазма; жидкие среды; технология.

Поступила (received) 30.11.2018