

Л. А. Фролова, Т. Є. Бутиріна

Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”,
кафедра технології неорганічних речовин та екології
19kozak83@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ СИНТЕЗУ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ NiCo ФЕРИТІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.033>

У статті досліджено вплив умов проведення синтезу на намагніченість насичення та коерцитивну силу NiCo феритів, які були отримані під дією низькотемпературної контактної нерівноважної плазми (КНП). Основними впливовими факторами є початковий рН розчину, температура обробки та тривалість плазмової обробки. Математичні рівняння адекватно описують отримані залежності. Результати показали, що рН реакційного середовища є параметром, який найбільше впливає на магнітний гістерезис для зразків, отриманих при обробці КНП. Зі збільшенням початкового рН значення коерцитивної сили збільшуються.

Ключові слова: шпінель, NiCo ферит, плазма, магнітні характеристики

Вступ

Нанодисперсний ферит кобальту є матеріалом, що виявляє унікальні властивості такі, як значна магнітокристалічна анізотропія, висока коерцитивність, фізична і хімічна стабільність.

Завдяки цьому ферит кобальту знайшов застосування в мікрохвильових та записувальних пристроях, частотних сердечниках, носіях інформації, магнітних рідинах, медицині, природоохоронних технологіях [1–3]. Фізико-хімічні властивості дисперсних феритів кобальту залежать від багатьох чинників, як-от технології отримання, умови синтезу, прекурсори, хімічний склад. Ферит кобальту має структуру оберненої шпінелі, де іони Co^{2+} мають схильність до октаедричних позицій [В], тоді як синтезу наночастинок CoFe_2O_4 використовувалися, керамічні і механохімічні технології. Більшість з них пов'язані з обробкою за високої температури, що призводить до стійкої агломерації первинних частинок [5,6].

Протягом багатьох років розробка нових технологій синтезу і дослідження традиційних технологій отримання фериту кобальту привертає значну увагу дослідників [7–10].

Пов'язано це з тим, що розподіл катіонів по тетраедричних [А] і октаедричних [В] позиціях, розмір зерен, дефекти структури, фазовий склад продукту безпосередньо залежать від умов отримання фериту кобальту [11, 12]. Одним із способів впливу на властивості є допування фериту кобальту катіонами металів.

Змінюючи розміри, форму, склад і будову наночастинок фериту, можна в певних межах керувати магнітними характеристиками матеріалів на їхній основі. Однак контролювати всі ці фактори при синтезі однорідних за розмірами і хімічним складом наночастинок вдається далеко не завжди, тому властивості однотипних наноматеріалів можуть значно відрізнятися.

Одним із способів вирішити проблему отримання феритів зі заданими властивостями є заміна традиційних високотемпературних технологій гідрофазними [13,14]. Відомі такі способи їхнього одержання: зелені технології, комбіноване співосадження гідроксидів, електроліз водних розчинів солей, використання зворотних емульсій, співосадження солей. Перспективними, але маловивченими методами інтенсифікації технологічних процесів, є ультразвукова обробка, тліючий розряд, СВЧ обробка розчинів. У роботах [10–13] досліджувався вплив різноманітних інтенсифікуючих факторів на властивості феритів перехідних металів. Використання контактної низькотемпературної нерівноважної плазми для синтезу оксидних систем також розглянуто в роботах [14, 15]. Залежно від параметрів КНП можна змінити швидкість процесів, що перебігають між декількома неоднорідними середовищами, і таким чином змінювати фазовий і морфологічний склад одержуваних продуктів.

Раніше в роботі [16] були проведені дослідження з вивчення впливу КНП на хід процесу феритизації в подібних системах. Однією з найважливіших стадій у застосуванні цього процесу є правильний підбір параметрів, як середовища, так і плазмового розряду, який є основним інструментом обробки. Це пов'язано з тим, що фізико-хімічні механізми реакцій досить складні і під час їхнього перебігу спостерігаються синергетичні ефекти, вплив яких недосконало вивчено. Для виявлення особливостей цього процесу з точки зору отримання феритних нанодисперсних порошків використовувався метод планування експерименту. Його метою було визначити вплив таких параметрів процесу: рН розчинів, температура, час обробки. У цій роботі розглядали можливість вибору оптимальних режимів феритизації з використанням методу планування експерименту, що дає можливість отримати залежності між вхідними параметрами і функцією відгуку, знайти оптимальні параметри процесу.

Метою цієї роботи було вивчити вплив обробки КНП на магнітні характеристики продуктів, які утворюються в системі Fe^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , вибір оптимальних умов отримання феритів з високими магнітними характеристиками.

Матеріали та методи досліджень

Отримання співосаджених сполук здійснювалося шляхом зливання за безперервного перемішування відповідної суміші 0,5 М розчинів кобальт(II) сульфату, ферум(II) сульфату та нікель сульфату з необхідним мольним співвідношенням катіонів кобальту до нікелю 1:1. Співвідношення катіонів кобальту і нікелю до катіонів феруму становило 1:2. Необхідне рН отримували, додаючи розчин 1М NaOH, з подальшою обробкою КНП. Опис плазмового реактору наведено на рисунку 1. Катод, виконаний з нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т, анод – з вольфраму, і розташовувався над поверхнею рідини, на відстані 1,5–2 см. Напруга підпалу становила 12000–15000 В, тривалість імпульсу 1,0–1,5 мс.

Концентрація катіонів кобальту та нікелю в отриманих зразках визначалася комплексонометрично та фотометрично, катіонів феруму – перманганатним і біхроматним методом. Для контролю ходу реакції реактор був оснащений електродною системою, що містить скляний електрод ЕСЛ 43-07 для вимірювання рН, платиновий електрод для вимірювання окисно-

відновного потенціалу та електрод порівняння ЕВЛ-1МЗ. Всі осади промивали до негативної реакції на сульфат-іон. Після витримки осад відокремлювали шляхом магнітної сепарації. Відмиті і відфільтровані осади сушили за температури 180⁰С. Відносні магнітні властивості визначали за допомогою вібраційного магнітометра. Намагніченість насичення і коерцитивну силу визначали з побудованої петлі гістерезису. Фазовий склад висушених порошків визначався методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-2.0, Cu-K α -випромінювання). Морфологію частинок феритів досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6390LV.

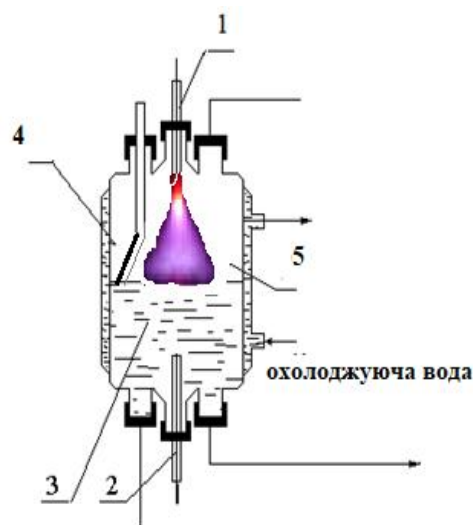


Рис. 1. Плазмохімічний реактор:

1 – анод; 2 – катод; 3 – розчин;
4 – провідник, 5 – плазмовий розряд

На підставі чисельних попередніх експериментів, були обрані як основні технологічні параметри, що впливають на магнітні властивості, вихідне рН розчину, час обробки низькотемпературною контактною нерівноважною плазмою (КНП), температура проведення процесу. Як граничні умови запропонували такі значення впливових чинників (табл. 1).

Було побудовано план повного трифакторного експерименту типу 2³ для вивчення впливу параметрів синтезу на магнітні характеристики CoNi фериту, отриманого за допомогою КНП (таблиця 2). У таблиці 2, (-1), (+1) становлять собою закодовані значення коефіцієнтів для мінімального і максимального рівнів, відповідно. На основі даних статистичного аналізу будували математичну модель, що описує процес для обраних рівнів.

Таблиця 1

Впливові фактори та їхні значення в кодованому та реальному вигляді

Фактор	Назва	Одиниця вимірювання	Значення	
			максимум	мінімум
X ₁	температура	°C	40	20
X ₂	Час проведення процесу	хв	20	5
X ₃	pH		12,0	8,0

Для повного 3-факторного експерименту математичне рівняння, що описує цю систему, має вигляд:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (1)$$

де ε – випадкова складова функції відгуку (величина, що характеризує похибку досліду), y_i – залежна змінна (y_1 – намагніченість насичення, А·м²/кг, y_2 – коерцитивна сила, Ерстед), $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ – коефіцієнти, відповідні незалежним змінним, $\beta_{12}, \beta_{23}, \beta_{13}$ – коефіцієнти при парних взаємодіях незалежних змінних.

Розрахунок моделі і подальша оптимізація виконані за допомогою програми STATSGRA-PHICS 10.0. Для отриманої моделі проводили перевірку адекватності за критерієм Фішера, аналіз дисперсії, аналіз діаграм Парето.

Результати досліджень та їх обговорення

Сьогодні відомі фактори (концентрація вихідних розчинів, послідовність зливання розчинів, співвідношення реагентів та ін.), які дають можливість змінювати як фазовий склад осадів, так і розмір частинок, що утворюються і відповідно властивості кінцевого продукту. Одним із таких факторів може бути також швидкість феритизації, яка регулюється різними способами.

У роботах [14, 16] було встановлено, що магнітні властивості фериту кобальту та фериту

нікелю істотно залежать від технології їх отримання. Крім того, використання обраної технології не завжди дає можливість отримати відтворювані результати. Це пов'язано перш за все з безліччю факторів, які можливо не враховуються, але є впливовими.

У таблиці 2 показана матриця для проведення повного факторного експерименту, яка використовується для вивчення впливу КНП і значення двох функцій відгуку (значення намагніченість насичення (M_c) і коерцитивної сили (H_c)), отримані для закодованих умов, прийнятих в кожному досліді, і порядковий номер зразків. Магнітні характеристики зразків, отриманих дією КНП, узгоджуються з тими результатами, які були отримані раніше з використанням гідрофазних методів отримання нікель кобальтового фериту.

Залежність значення M_c від перерахованих вище факторів при обробці КНП адекватно описується рівнянням:

$$Y_1 = 38,10 + 9,71 \cdot t - 8,99 \cdot \tau + 13,28 \cdot \text{pH} + 9,54 \cdot t \cdot \text{pH} - 12,92 \cdot t \cdot \tau \quad (2)$$

Всі досліджувані фактори впливають на намагніченість насичення. Індивідуальні фактори – pH, і час – мають протилежний вплив на намагніченість насичення.

Таблиця 2

План повного трифакторного експерименту 2³ та експериментальні результати щодо коерцитивності, намагніченості насичення зразків, отриманих під дією КНП

t, C	τ , хв	pH	M_c	H_c
1	1	1	48,169	750
-1	1	1	35,88	720
1	-1	1	93,11	650
-1	-1	1	28,4	650
1	1	-1	29,12	90
-1	1	-1	3,29	130
1	-1	-1	20,87	80
-1	-1	-1	46	70

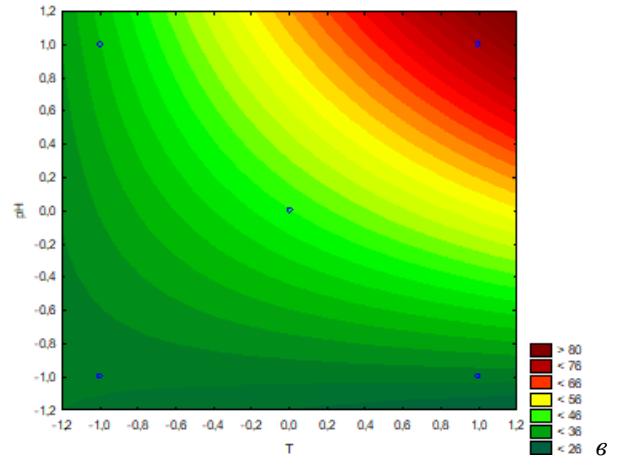
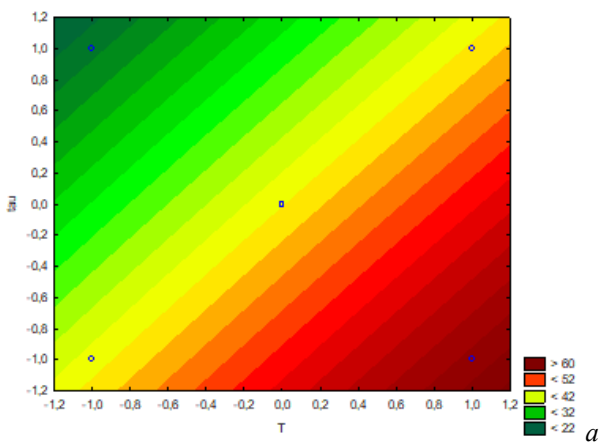


Рис. 2 Залежність намагніченості насичення M_s від впливових факторів а– $M_s=f(\tau, t)$, б– $M_s=f(pH, t)$, в– $M_s=f(pH, \tau)$

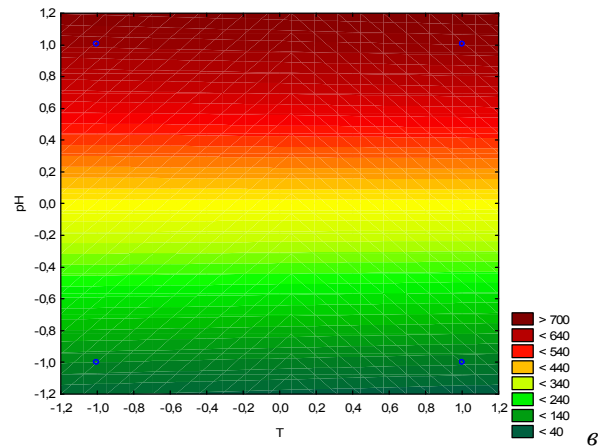
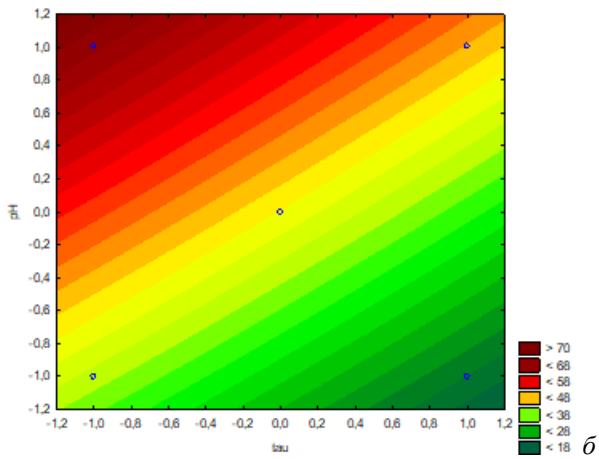
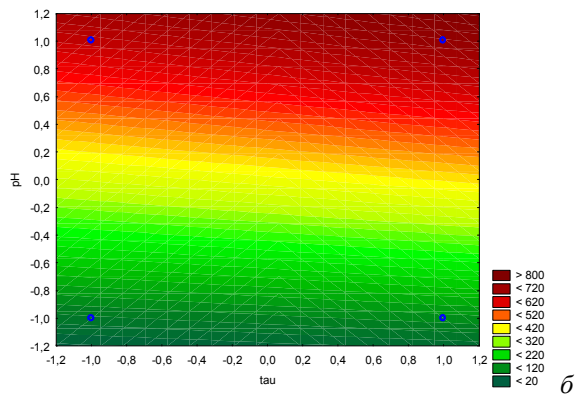
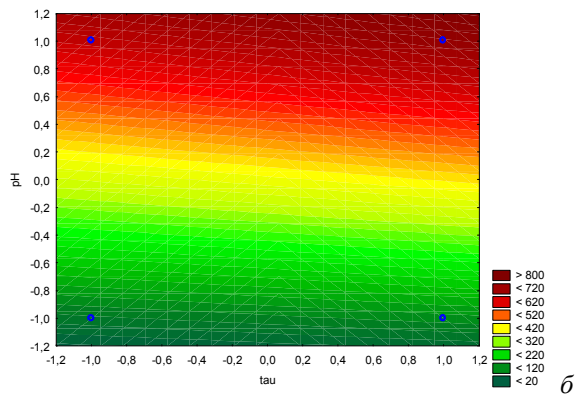


Рис. 3 Залежність коерцитивної сили від впливових факторів а а- $H_c=f(\tau, t)$, б- $H_c=f(pH, t)$, в- $H_c=f(pH, \tau)$



Найвпливовішим чинником є вихідне рН. У разі потрібних ефектів збільшення рН, часу обробки і температури негативно впливають на значення M_s .

Тіснота взаємодії змінних при впливі на магнітні властивості краще візуалізується за допомогою ізоліній. На рис. 2(б) представлена залежність M_s від рН і температури, а на рис. 2(в) показано взаємодію між рН і часом обробки КНП, на рисунку 2(а) – взаємний вплив часу обробки і температури.

З рис. 2(б) видно, що в контурних лініях функції відгуку є значна кривизна, а функція відгуку має вигляд гіперболічного параболоїда, що вказує на нелінійну взаємодію між змінними (температурою і рН).

Крім того, високі значення M_s відповідають сполученням, рН=12 і температури 40 °С.

Залежність коерцитивної сили від перерахованих вище факторів при обробці КНП адекватно описується рівнянням:

$$Y_2 = 392,5 + 300,01 \cdot \text{pH} + 31,2 \cdot \text{tau} \quad (3)$$

Аналіз рівняння, отриманого для коерцитивної сили, показує, що воно лінійне, основними впливовими факторами є рН і час обробки. Зі збільшенням рН і часу H_c збільшується. Необхідно відзначити, що подібна тенденція спостерігається для гідрофазного синтезу NiFe_2O_4 , $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, [14,16].

Аналізуючи рівняння (3), можна сказати, що найбільший вплив на H_c має вихідне рН розчину, причому зі збільшенням рН магнітні властивості посилюються. Таким самим чином проявляється вплив збільшення часу обробки.

На рис. 3 представлені ізолінії, які відповідають різним значенням H_c у різних координатах.

Взаємний вплив рН і температури показує, що у всьому діапазоні рН ізолінії паралельні осі x , тобто коерцитивна сила не залежить від температури. До рН=10 коерцитивна сила змінюється від 30–350 Ерстед, зі збільшенням рН до 12 збільшується H_c . Відповідно до тенденції контурних ліній, збільшення рН реакційного середовища від рівня –1 до +1, і зменшення часу обробки КНП від рівня +1 до -1 призводить до утворення продукту з підвищеними магнітними характеристиками. Рентгенофазовий аналіз зразків підтвердив, що всі вони мають подібну шпінельну структуру різного ступеню кристалічності. Мікроскопічний аналіз зразків показав, що вони мають вигляд агломератів (рис. 4).

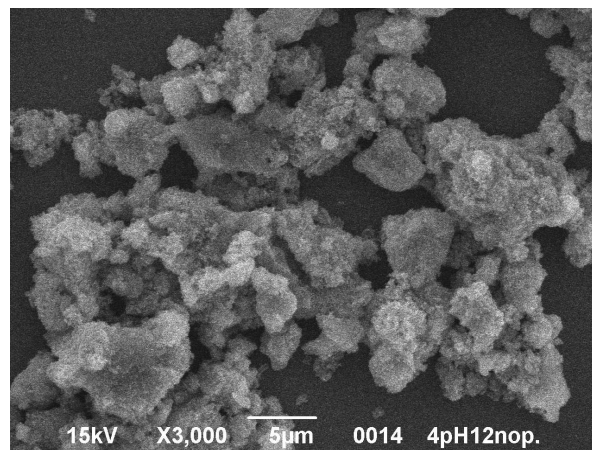


Рис.4 СЕМ зображення зразка №1 (таблиця 2)

Висновки

Встановлено, що використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми дає змогу синтезувати CoNi ферити. Досліджено вплив ключових факторів (рН, температури, часу обробки) на магнітні характеристики кінцевого продукту на основі повного трифакторного експерименту. Цей підхід має ту перевагу, що забезпечує повну інформацію про умови, необхідні для отримання кінцевого продукту з заданими характеристиками, шляхом проведення обмеженої кількості експериментів.

Результати експериментального дослідження показали, що магнітні властивості варіюються в основному в залежності від вихідного рН.

Максимальне значення коерцитивної сили 750 Ерстед відповідає зразку, отриманому за температури 40 °С, рН 12.

References

1. Cruz, I. F., Freire, C., Araújo, J. P., Pereira, C., & Pereira, A. M. (2018). Multifunctional ferrite nanoparticles: from current trends toward the future. In *Magnetic Nanostructured Materials*, pp. 59–116. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00003-6>
2. Tang, I. M., Krishnamra, N., Charoenphandhu, N., Hoonsawat, R., & Pon-On, W. (2011). Biomagnetic of apatite-coated cobalt ferrite: a core-shell particle for protein adsorption and pH-controlled release. *Nanoscale Res Lett*, 6(1), 19. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11671-010-9761-4.pdf>
3. Mariosi, F. R., Venturini, J., da Cas Viegas, A., & Bergmann, C. P. (2020). Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles for environmental applications. *Ceramics International*, 46(3), 2772–2779. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.266>
4. Gorter, E. W. (1950). Magnetization in ferrites: saturation magnetization of ferrites with spinel structure. *Nature*, 165(4203), 798–800.

5. Yáñez-Vilar, S., Sánchez-Andújar, M., Gómez-Aguirre, C., Mira, J., Señarís-Rodríguez, M. A., & Castro-García, S. (2009). A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M= Mn, Co and Ni) nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(10), 2685–2690. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.028>
6. Venturini, J., Wermuth, T. B., Machado, M. C., Arcaro, S., Alves, A. K., da Cas Viegas, A., & Bergmann, C. P. (2019). The influence of solvent composition in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4): A route to tuning its magnetic and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(12), 3442–3449. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.030>
7. Gharibshahian, M., Mirzaee, O., & Nourbakhsh, M. S. (2017). Evaluation of superparamagnetic and biocompatible properties of mesoporous silica coated cobalt ferrite nanoparticles synthesized via microwave modified Pechini method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 425, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.116>
8. Cernea, M., Galizia, P., Ciuchi, I., Aldica, G., Mihalache, V., Diamandescu, L., & Galassi, C. (2016). CoFe_2O_4 magnetic ceramic derived from gel and densified by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 854–862. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.271>
9. X. H. Li, C. L. Xu, X. H. Han, L. Qiao, T. Wang, F. S. Li, “Synthesis and magnetic properties of nearly monodisperse CoFe_2O_4 nanoparticles through a simple hydrothermal condition”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 6, p. 1039, 2010.
10. Hashemi, S. M., Hasani, S., Ardakani, K. J., & Davar, F. (2019). The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 492, 165714. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165714>
11. Li, X., Sun, Y., Zong, Y., Wei, Y., Liu, X., Li, X., ... & Zheng, X. (2020). Size-effect induced cation redistribution on the magnetic properties of well-dispersed CoFe_2O_4 nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 155710. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155710>
12. Revathi, J., Abel, M. J., Archana, V., Sumithra, T., & Thiruneelakandan, R. (2020). Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 and Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles by chemical Co-precipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight. *Physica B: Condensed Matter*, 412136. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412136>
13. Brachwitz, K., Böntgen, T., Lorenz, M., & Grundmann, M. (2013). On the transition point of thermally activated conduction of spinel-type MFe_2O_4 ferrite thin films (M= Zn, Co, Ni). *Applied Physics Letters*, 102(17), 172104.K. <https://doi.org/10.1063/1.4803475>
14. Frolova, L., Pivovarov, A., & Tsepich, E. (2016). Non-equilibrium plasma-assisted hydrophase ferritization in Fe^{2+} – Ni^{2+} – SO_4^{2-} – OH^- System. In *Nano-physics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications* (pp. 213–220). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_18
15. Сепреева, О. В., & Пивоваров, А. А. (2015). Factors affecting the character of plasma discharge with electrolytic cathode at a fixed pressure. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6 (75)), 31–35. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.44243>
16. Frolova, L. A., & Derimova, A. V. (2019). Factors controlling magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by contact low-temperature non-equilibrium plasma method. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54(5), 1040–1046. https://dl.uctm.edu/journal/node/j2019-5/21_18-174_p1040-1046.pdf

L. A. Frolova, T. Ye. Butyrina

Ukrainian State University of Chemical Technology,
Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology

STUDYING THE INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF NiCo FERRITES

The influence of synthesis conditions on saturation magnetization and coercive force of NiCo ferrites, which were obtained under the action of low-temperature contact nonequilibrium plasma (PNP), is investigated. The main influencing factors were the initial pH of the solution, the treatment temperature and the duration of plasma treatment. Mathematical equations adequately describe the obtained dependences. The results showed that the pH of the reaction medium is the parameter that most affects the magnetic hysteresis for samples obtained by processing KNP. Increasing the initial pH leads to an increase in coercive force.

Key words: spinel, NiCo ferrite, plasma, magnetic characteristics.