

УДК 549.73:66.094.17

doi: 10.20998/2413-4295.2024.04.02

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОСАДЖУВАЧА НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТУ КОБАЛЬТУ

Л. А. ФРОЛОВА*, Д. О. РОДІН

кафедра технології неорганічних речовин та екології, ДВНЗ УДХТУ, Дніпро, УКРАЇНА
e-mail: 19kozak83@gmail.com

АНОТАЦІЯ Проаналізовано область використання феритів кобальту, основні фізико-хімічні властивості (стійкість до зовнішніх умов, корозійностійкість, високі значення коерцитивної сили та намагніченості насичення). Обґрунтовано, що спеціальні властивості визначаються насамперед дисперсним і фазовим складом, розташуванням катіонів по октаедричній і тетраедричній позиціям, що пов'язані з технологією та умовами їх отримання. У роботі розглянуто синтез феритів CoFe_2O_4 модифікованим методом співосадження, що вміщує стадію співосадження та наступну обробку низькотемпературною контактною нерівноважною плазмою. Для характеристики отриманих зразків було використано рентгенофазовий аналіз, вібраційну магнітометрію. У роботі наведені результати побудовання діаграм склад–намагніченість насичення та склад–коерцитивна сила для фериту кобальта (як осаджувачі використовували луги в системі NaOH-LiOH-KOH). Використання симплекс решітчастого методу планування експерименту дозволило отримувати математичні моделі, що описують залежності властивостей від складу у вигляді безперервної функції. Для опису залежності властивостей від складу осаджувача було обрано математичну модель у вигляді полінома третього ступеня. Намагніченість насичення та коерцитивну силу визначали з петлі гістерезису, що була побудована з даних вібраційної магнітометрії. Узагальнення результатів математичного моделювання та графічного відображення експериментальних даних, що представлені в вигляді діаграм склад–властивість, дозволили кількісно оцінити вплив природи осаджувача на магнітні властивості феритів кобальту. Намагніченість насичення для зразків, що отримані з застосуванням натрій гідроксиду, набагато вище, ніж в інших зразках (M_s становить $136,0 \text{ A m}^2/\text{kg}$ для NaOH). Високі показники намагніченості насичення відносяться також до зразків по лінії NaOH-LiOH . Проводилась статистична обробка даних за допомогою діаграм Парето та залишкових значення функції відгуку використовуються для оцінки нормального розподілу даних. Дисперсійний аналіз (ANOVA) був застосований для дослідження відповідності моделі експериментальним результатам. Для оцінювання значущості коефіцієнтів було побудовано діаграма Парето, для перевірки адекватності моделі використовували критерій Фішера.

Ключові слова: осадження; луги; планування експерименту; діаграми склад–властивості

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE PRECIPITANT ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT FERRITE

L. FROLOVA, D. RODIN

Department of Inorganic Materials Technology and Ecology, Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT The field of use of cobalt ferrites, the main physicochemical properties (resistance to external conditions, corrosion resistance, high values of coercive force and saturation magnetization) are analyzed. It is substantiated that the special properties are determined primarily by the dispersed and phase composition, the arrangement of cations in octahedral and tetrahedral positions, which are related to the technology and conditions of their production. The paper deals with the synthesis of CoFe_2O_4 ferrites by a modified coprecipitation method, which includes the coprecipitation stage and subsequent treatment with a low-temperature non-equilibrium contact plasma. X-ray phase analysis and vibrational magnetometry were used to characterize the obtained samples. The paper presents the results of constructing the diagrams of Composition–Saturation magnetization and Composition–Coercive force for cobalt ferrite (alkalis in the NaOH-LiOH-KOH system was used as precipitants). The use of the simplex lattice method of experiment planning made it possible to obtain mathematical models describing the dependence of properties on composition in the form of a continuous function. To describe the dependence of properties on the composition of the precipitant, a mathematical model in the form of a polynomial of the third degree was chosen. The saturation magnetization and coercive force were determined from the hysteresis loop constructed from vibrational magnetometry data. Summarizing the results of mathematical modeling and graphical display of experimental data, presented in the form of composition-property diagrams, made it possible to quantitatively assess the influence of the nature of the precipitant on the magnetic properties of cobalt ferrites. The saturation magnetization for samples obtained using sodium hydroxide is much higher than in other samples (M_s is $136.0 \text{ A m}^2/\text{kg}$ for NaOH). High values of saturation magnetization also apply to samples along the NaOH-LiOH line. Statistical processing of the data was carried out using Pareto charts and the residual values of the response function were used to estimate the normal distribution of the data. Analysis of variance (ANOVA) was applied to investigate the fit of the model to the experimental results. To assess the significance of the coefficients, a Pareto diagram was constructed, and the Fisher test was used to check the adequacy of the model.

Keywords: precipitation; alkalis; experimental planning; composition-properties diagrams

Вступ

У даний час сфера використання феритів кобальту розширюється [1,2]. Зумовлено це насамперед

величезним діапазоном практичного його використання. Ферити кобальту доступні, універсальні, стійкі до зовнішніх умов, корозійностійкі, мають високі значення коерцитивної сили та намагніченості

насичення. Спеціальні властивості визначаються насамперед дисперсним і фазовим складом, розташуванням катіонів по октаедричним і тетраедричним позиціям. Оптимальні умови отримання найбільш затребуваного на ринку кобальтового фериту є предметом багатьох досліджень [3–6].

Аналіз результатів авторів, які вивчають вплив різних чинників на якість складних оксидів, дають підстави стверджувати, що у технології отримання фериту кобальту природа осаджувача дуже важлива [7–9]. На вибір відповідного реагенту впливають такі фактори: швидкість реакції, здатність до буферної дії, розчинність, ціна та доступність реагенту, легке та недороге транспортування реагенту. У практиці отримання феритів як прекурсори використовують солі або оксиди в залежності від технології їх отримання. У рідкофазних технологіях обов'язковим прекурсором є осаджувач.

Асортимент лужних агентів досить широкий. Всі вони мають як певні переваги, так і недоліки. При використанні недорогих осаджувачів, таких як гідроксид кальцію, оксид кальцію, гашене доломітове вапно, негашене доломітове вапно, утворення фериту кобальту високої якості неможливе через забруднення малорозчинними сульфатами кальцію і магнію. Використання аміаку ускладнює технологічну схему, що вимагає забезпечення необхідних умов праці. Перспективними є гомогенні методи осадження гідрооксидів. Один із них з використанням продуктів високотемпературного гідролізу сечовини. Це дозволяє регулювати процес утворення зародків та їх подальше зростання. Крім того, можливе використання гідроксидів літію, калію та натрію, які відрізняються за розміром катіону, ступенем дисоціації.

Мета роботи

Метою даного дослідження є визначення впливу природи осаджувача на магнітні властивості фериту кобальту за допомогою методу симплекс решічкового планування експерименту.

Методика проведення експерименту

В експериментальних дослідженнях використовувалися такі реагенти: CoSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); трилон Б (ч.д.а.); NaOH , LiOH , KOH (х.ч.).

Для досліджень було прийнято такі умови: концентрація FeSO_4 , CoSO_4 – 0,5 моль/л, концентрація осаджувачів – 1,0 моль/л, температура – 40°C.

Синтез проводили в плазмовому реакторі, принцип дії якого докладно описаний в [10].

Рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою дифрактометра ДРОН-2.

Для вивчення впливу композиції осаджувачів на властивості феритів було використано симплекс-решіччастий план, який потребує мінімальної кількості експериментів для вивчення залежності функції відгуку в обраних факторів [11,12]. Молярні концентрації гідроксиду натрію, літію та калію відповідно були обрані як фактори x_1 , x_2 , x_3 . План експерименту наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Симплекс решіччаста матриця планування {3,3}

№	NaOH(A)	KOH(B)	LiOH(C)	y_i
1	1	0	0	y_1
2	0,66667	0,33333	0	y_2
3	0,33333	0,66667	0	y_3
4	0	1	0	y_4
5	0	0,66667	0,33333	y_5
6	0	0,33333	0,66667	y_6
7	0	0	1	y_7
8	0,33333	0	0,66667	y_8
9	0,66667	0	0,33333	y_9
10	0,33333	0,33333	0,33333	y_{10}

Розрахунок коефіцієнтів у рівнянні регресії та перевірку його адекватності проводили за допомогою програми STATISTICA 12. Діаграми «властивості-склад» були зображені за допомогою ізоліній. Функціями відгуку були коерцитивна сила (H_c), Ерстед; намагніченість насичення (M_s), $\text{A м}^2/\text{кг}$.

Результати та їх обговорення

Магнітні характеристики фериту кобальту є найважливішими властивостями, які визначаються шляхом запису петлі гістерезису за кімнатної температури. Основні параметри, такі як намагніченість насичення (M_s) і коерцитивна сила (H_c), виведені з кривих намагнічування, приведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Результати реалізації симплексного планування експерименту

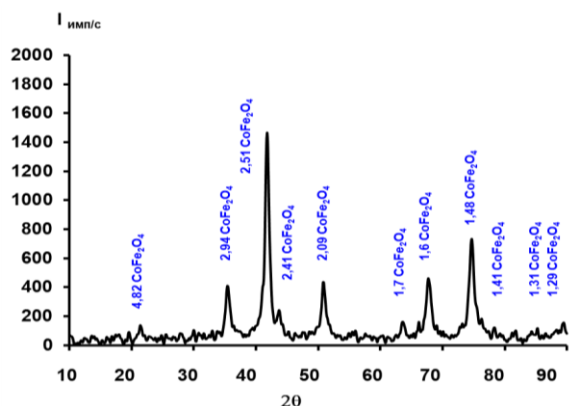
№	H_c , Ерстед	M_s , $\text{A м}^2/\text{кг}$	Фазовий склад
1	300	136	CoFe_2O_4
2	750	51,86	CoFe_2O_4
3	450	28,34	CoFe_2O_4 , CoOOH
4	400	31,5	CoFe_2O_4 , FeOOH
5	300	18,174	CoFe_2O_4 , CoOOH
6	400	37,45	CoFe_2O_4 , CoOOH
7	750	77,275	CoFe_2O_4 , FeOOH , CoOOH
8	650	41,285	CoFe_2O_4 , CoO , CoOOH
9	800	93,25	CoFe_2O_4 , CoOOH
10	400	36	CoFe_2O_4 , FeOOH , CoOOH

Результати рентгенофазового аналізу (табл.1 та рис.1) показують, що зразки 1 і 2 є однофазними. Інші вміщують домішки оксигідроксидів.

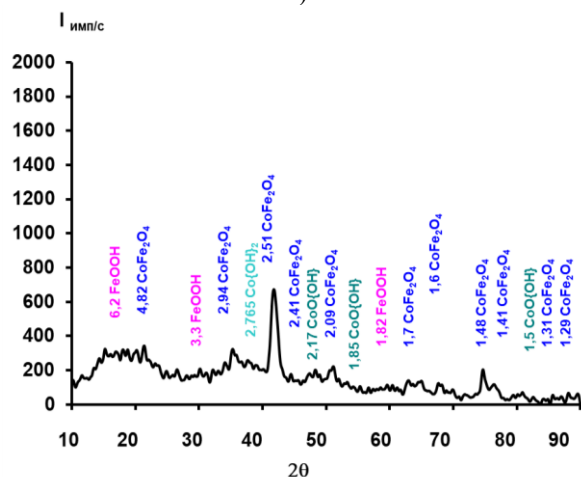
Рис. 2 ілюструє ізолінії намагніченості насичення в залежності від природи та співвідношення осаджувачів. Очевидно, що значні розбіжності в значеннях пояснюються утворенням певних продуктів внаслідок взаємодії компонентів.

Параметри рівнянь оцінювалися на основі взаємозв'язку між фактичними та псевдокомпонентами, що наведені в табл. 1 і 2, та

відповідними середніми значеннями намагніченості насичення та коерцитивної сили. Були побудовані моделі третього порядку для прогнозування функції відгуку, що наведені у вигляді рівнянь (1), (2) відповідно для Ms та Hc. Припускаючи, що ці рівняння дають задовільну модель щодо Ms поверхонь можна встановити наступні закономірності на основі значень відповідних параметрів.



а)



б)

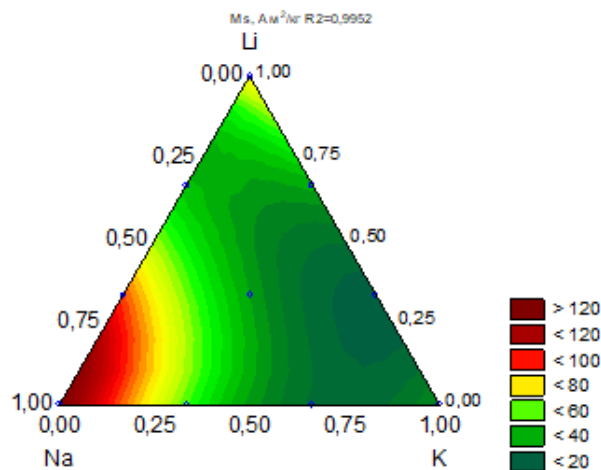
Рис. 1 – Рентгенограми отриманих зразків (а-зразок 1, б-зразок 2)

Можна відзначити, що для однокомпонентних сумішей внесок NaOH збільшує намагніченість більше, ніж це КОН (136.00 > 30.89), однак LiOH як однокомпонентна суміш є більш ефективним порівняно з іншими у підвищенні коерцитивної сили (з 747,50 > 300,00). Бінарна суміш NaOH-КОН показала антагоністичний ефект. Крім того, модель третього порядку для Ms (рівняння (1)) вказує на те, що всі бінарні суміші продемонстрували «антагоністичність» впливу. Ще один важливий висновок, полягає в тому, що потрійні суміші мають синергетичний ефект щодо намагніченості насичення.

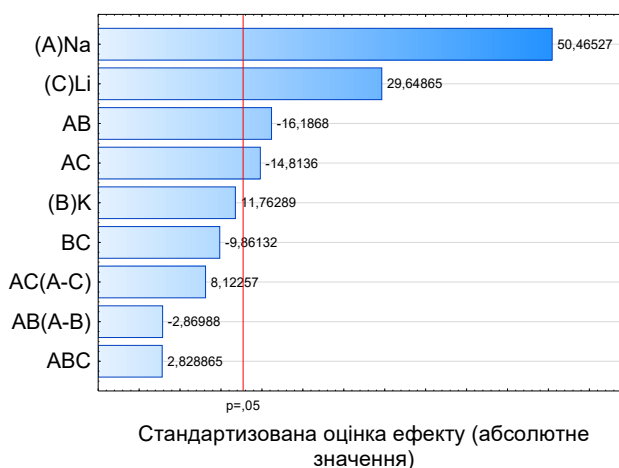
З рис. 2 видно, намагніченість насичення для зразків, що отримані з застосуванням натрій гідроксиду набагато вище, ніж в інших зразках (Ms становить 136,0 А м²/кг для для зразка 1 та 93,25 А м²/кг для

зразка 9). Високі показники намагніченості насичення відносяться також до зразків по лінії NaOH-LiOH.

Аналіз діаграми Парето вказує на те, що найвпливовішою складовою осаджувача є натрій гідроксид, на другому місці - літій гідроксид.



а)



б)

$$Ms = 136.00 \cdot x_1 + 30.89 \cdot x_2 + 77.878 \cdot x_3 - 195.07 \cdot x_1 \cdot x_2 - 178.52 \cdot x_1 \cdot x_3 - 119.59 \cdot x_2 \cdot x_3 + 248.572 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 77.72 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 219.982 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) \quad (1)$$

Рис. 2 – Залежність намагніченості насичення від складу осаджувача (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Залишкові значення функції відгуку використовуються для оцінки нормального розподілу даних. Дані вважаються з нормальним розподілом, коли нанесені експериментальні точки близькі до розрахункових значень. Очевидно, що нанесені точки наближені до лінії розподілу, що вказує на те, що модель (1) є адекватною.

Контурна діаграма на рис. 3 детально показує вплив складу на значення коерцитивної сили, враховуючи різні взаємодії між компонентами осаджувача та вихідними солями в двовимірному вигляді. Для обох функцій відгуку максимальні значення відповідають подвійним складам натрій

гідроксиду та літій гідроксиду. Аналіз моделі (2) показує, що збільшення концентрації літій гідроксиду збільшує коерцитивну силу.

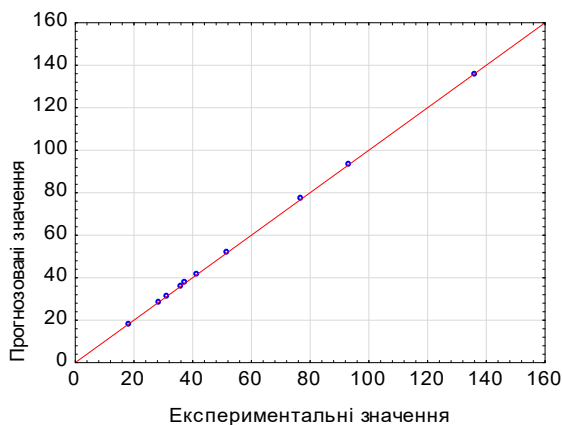
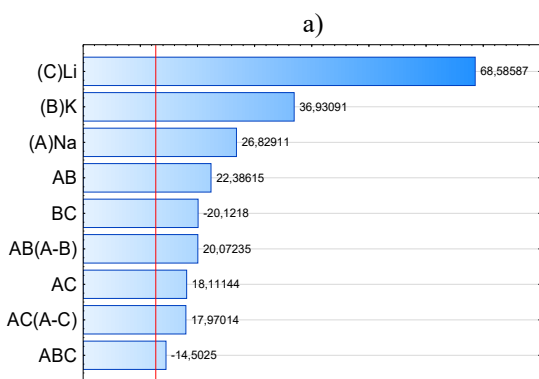
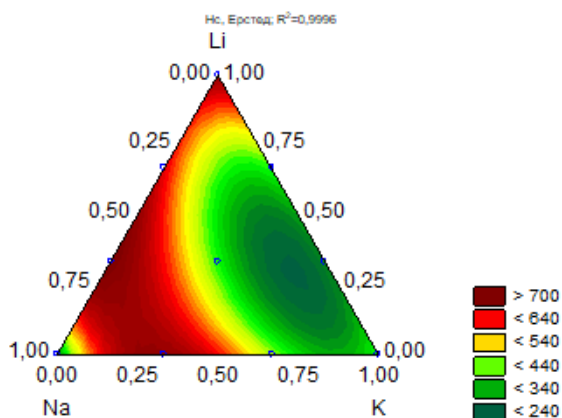


Рис. 3 – Залежність експериментальних значень намагніченості насичення від прогнозованих значень, що визначені за моделлю



Стандартизована оцінка ефекту (абсолютне значення)

б)

$$H_c = 300,00 \cdot x_1 + 402,50 \cdot x_2 + 747,50 \cdot x_3 - 1119,38 \cdot x_1 \cdot x_2 + 905,63 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1012,51 \cdot x_2 \cdot x_3 - 5287,51 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 2255,60 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 2019,36 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) \quad (2)$$

Рис. 4 – Залежність коерцитивної сили від складу осаджувача (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Висновок

Аналіз діаграм «Склад–Намагніченість насичення», «Склад–Коерцитивна сила» побудованих із використанням методу симплекс-решітчастого планування експерименту, дозволив отримати нові дані про вплив природи осаджувача на магнітні властивості фериту кобальту. Досліджено вплив природи та концентрації луку на магнітні властивості наночастинок фериту кобальту при постійних значеннях інших параметрів. Використовували такі луки як, гідроксиди натрію, калію, літію.

Встановлено, що магнітні характеристики фериту кобальту збільшуються в ряду: $\text{NaOH} > \text{LiOH} > \text{KOH}$. Зменшення намагніченості насичення при використанні сильніших основ, обумовлено можливістю утворення немагнітних фаз.

Список літератури

- Sharifianjazi F. et al. Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with metal ions: a review. *Ceramics International*. 2020. №. 11. P. 18391-18412. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.202.
- Wang W. H., Ren X. Flux growth of high-quality CoFe_2O_4 single crystals and their characterization. *Journal of crystal growth*. 2006. № 2. P. 605-608. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.11.115.
- Jarariya R. A review synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles using a various solution combustion techniques and study for its applications *Advances in Applied NanoBio-Technologies*. 2022. № 2. P. 16-22.
- Wang Z. et al. Review on cobalt ferrite as photo-Fenton catalysts for degradation of organic wastewater. *Catalysis Science & Technology*. 2023. № 2. P. 274-296. doi: 10.1039/D2CY01300B.
- Ma Haoxuan, Chunli Liu. A mini-review of ferrites-based photocatalyst on application of hydrogen production. *Frontiers in Energy*. 2021. №3. P. 621-630. doi: 10.1007/s11708-021-0761-0.
- Medeiros F. et al. Synthesis of CoFe_2O_4 nanocubes. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2020. № 21. P. 100422. doi: 10.1016/j.nanos.2019.100422.
- Smith S. E. et al. Chemical Processing and Magnetic Properties of Ferrite Nanoparticles. *Modern Ferrites: Basic Principles, Processing and Properties*. 2022. № 1. P. 269-294.
- Rutnakornpituk M. *Synthesis of silicone magnetic fluids for use in eye surgery: diss.* – Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002. URL: <https://vtechworks.lib.vt.edu/server/api/core/bitstreams/d11f1bc2-5f97-45f8-b481-4114827e0fde/content> (дата звернення: 03.12.2022).
- Ribeiro T. G. D. *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe_2O_4 recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas* : diss. – Universidade de São Paulo, 2008.
- Frolova L. A., Derhachov M. P. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Spinels. *Nanoscale research letters*. 2017. № 1. P. 505. doi: 10.1186/s11671-017-2268-5.

11. Халанчук А. В. Застосування симплекс-методу для розв'язання прикладних задач. *Матеріали ІХ всеукраїнської науково-технічної конференції здобувачів вищої освіти ТДАТУ імені Дмитра Моторного. (10-25 листопада 2021 р. Мелітополь)*. Мелітополь: ТДАТУ, 2021. 56 с.
12. Гороховатський В. О., Творошенко І. С. *Методи інтелектуального аналізу та оброблення даних: навчальний посібник*. Харків: ХНУРЕ, 2021. 92 с.
7. Smith S. E. et al. Chemical Processing and Magnetic Properties of Ferrite Nanoparticles. *Modern Ferrites: Basic Principles, Processing and Properties*, 2022, Vol. 1, pp. 269-294.
8. Rutnakornpituk M. *Synthesis of silicone magnetic fluids for use in eye surgery*: diss. Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002. Available at: <https://vtechworks.lib.vt.edu/server/api/core/bitstreams/d11f1bc2-5f97-45f8-b481-4114827e0fde/content> (accessed 03.12.2022).
9. Ribeiro T. G. D. *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd³⁺ nas propriedades estruturais e magnéticas*: diss. Universidade de São Paulo, 2008.
10. Frolova L. A., Derhachov M. P. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of Mn_xFe_{3-x}O₄ Spinels. *Nanoscale Research Letters*, 2017, Vol. 12, no. 1, p. 505, doi: 10.1186/s11671-017-2268-5.
11. Khalanchuk A. V. Zastosuvannya sympleks-metodu dlia rozv'iazannia prykladnykh zadach [Application of the Simplex Method for Solving Applied Problems]. IX vseukrainskoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii zdobuvachiv vyshchoi osvity TDATU imeni Dmytra Motornoho [Materials of the IX All-Ukrainian Scientific and Technical Conference of Higher Education Applicants of TDATU named after Dmytro Motornyi. (November 10-25, 2021, Melitopol).], 2021, p. 49.
12. Horokhovatskyi V. O., Tvoroshenko I. S. *Metody intelektualnoho analizu ta obrobлення danykh [Intelligent Data Analysis and Processing Methods]*. Kharkiv. KhNURE, 2021, 92 p.

References (transliterated)

1. Sharifianjazi F. et al. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: a review. *Ceramics International*, 2020, Vol. 46, no. 11, pp. 18391-18412, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.202.
2. Wang W. H., Ren X. Flux growth of high-quality CoFe₂O₄ single crystals and their characterization. *Journal of crystal growth*, 2006, Vol. 289, no. 2, pp. 605-608, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.11.115.
3. Jarariya R. A review synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles using a various solution combustion techniques and study for its applications. *Advances in Applied NanoBio-Technologies*, 2022, Vol. 3, no. 2, pp. 16-22.
4. Wang Z. et al. Review on cobalt ferrite as photo-Fenton catalysts for degradation of organic wastewater. *Catalysis Science & Technology*, 2023, Vol. 13, no. 2, pp. 274-296, doi: 10.1039/D2CY01300B.
5. Ma Haoxuan, Chunli Liu. A mini-review of ferrites-based photocatalyst on application of hydrogen production. *Frontiers in Energy*, 2021, pp. 621-630, doi: 10.1007/s11708-021-0761-0.
6. Medeiros F. et al. Synthesis of CoFe₂O₄ nanocubes. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2020, Vol. 21, p. 100422, doi: 10.1016/j.nanoso.2019.100422.

Відомості про авторів (About authors)

Фролова Лілія Анатоліївна – доктор технічних наук, професор, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7970-2264>; e-mail: 19kozak83@gmail.com

Frolova Liliya – doctor of Technical Sciences, Professor, Department of inorganic substances technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7970-2264>; e-mail: 19kozak83@gmail.com

Родін Дмитро – аспірант, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-6902-5473>; e-mail dima_rodin@yahoo.com

Rodin Dmytro – PhD student, Ukrainian State University of Chemical Technology, Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology, Dnipro, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-6902-5473>; e-mail dima_rodin@yahoo.com

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Фролова Л. А., Родін Д. О. Вплив природи осаджувача на магнітні властивості фериту кобальту. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2024. № 2 (20). С. 12-16. doi:10.20998/2413-4295.2024.02.02.

Please cite this article as:

Frolova L., Rodin D. Influence of the nature of the precipitant on the magnetic properties of cobalt ferrite. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2024, no. 2(20), pp. 12-16, doi:10.20998/2413-4295.2024.02.02.

Надійшла (received) 02.04.2024
Прийнята (accepted) 28.05.2024