

Фролова Л.А.

Український державний університет науки і технологій

Мандрика А.Г.

Український державний університет науки і технологій

Родін Д.О.

Український державний університет науки і технологій

Нікітін М.О.

Український державний університет науки і технологій

Фролов О.О.

Український державний університет науки і технологій

СТРУКТУРНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ФЕРИТУ КОБАЛЬТУ

Протягом багатьох років зберігається інтерес дослідників до розробки нових та вдосконалення існуючих технологій отримання фериту кобальту. Це пов'язано з появою нових сфер його використання. Серед численних методів, що застосовуються на практиці, хороші результати отримано з використанням гідروفазних технологій. Можливості застосування різноманітних технологій для регулювання структурних, магнітних, технологічних властивостей величезні. У цьому випадку стає можливим отримання нанодисперсних частинок, що володіють набором специфічних властивостей. В даній роботі магнітні наночастинки модифікованого фериту кобальту $Fe-CoFe_2O_4$ були синтезовані шляхом обробки співсаджених гідроксидів в реакторі високого тиску. Морфологію та елементний склад зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6390LV та енергодисперсійного спектрометра AZtecEnergy X-taxN50. Дослідження магнітних властивостей нанопорошків фериту кобальту проводили методом вібраційної магнітометрії. Інфрачервоні спектри з Фур'є перетворенням були зареєстровані за кімнатної температури в області $400-4000\text{ см}^{-1}$ з використанням спектрофотометра Spectrum One в таблетках KBr. Встановлено, що отримані наночастинки композитів $Fe-CoFe_2O_4$ мають складний фазовий склад. Середній розмір частинок, який оцінювали методом скануючої електронної мікроскопії, складає $\sim 90-100\text{ нм}$, що збігається з розрахованими значеннями розміру кристалітів, отриманими з даних рентгенофазового аналізу. Розмір кристалітів, визначений за різними методиками склав $L_{311}=937\text{ \AA}$, $L_{440}=1041\text{ \AA}$, $L=1046\text{ \AA}$. Значення намагніченості насичення, що визначено з петлі гістерезису складає $189\text{ A m}^2/\text{kg}$. Значення коерцитивної сили становить близько 602 Ерстед , яке значно вище, ніж коерцитивність фериту кобальту, одержаного іншими методами.

Ключові слова: ферити, намагніченість насичення, коерцитивна сила, кристаліти.

Постановка проблеми. Наночастинки фериту кобальту привертають увагу дослідників через його високу коерцитивність, високу кристаллографічну анізотропію та помірну намагніченість насичення [1]. Ферити кобальту мають структуру шпінелі із загальною формулою AB_2O_4 , яка представляє два можливі варіанти, нормальна шпінель і структура оберненої шпінелі. Однак існує безліч можливих проміжних варіантів розподілів, представлених загальною формулою $(A_{1-\gamma}B_\gamma)(A_\gamma B_{2-\gamma})O_4$ (γ – це ступінь оберненості) [2]. Це дає змогу регулювати магнітні властивості феритів. Звичайно

структурні особливості залежать від технології одержання фериту кобальту та хімічного складу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Можливості використання різноманітних технологій для регулювання структурних, магнітних, технологічних властивостей величезні [3-8]. У цьому випадку стає можливим отримання нанодисперсних частинок, що володіють набором специфічних властивостей [9-11].

Автори [12-14] використовували метод співсадження при синтезі фериту кобальту. Останнім часом цей метод був модифікований таким

чином, щоб синтезувати нанорозмірні сполуки за допомогою додаткової гідротермічної, ультразвукової або термічної обробки. У деяких випадках цитрати, тартрати або оксалати використовуються як перспективні прекурсори, які передбачають високотемпературну обробку попередньо отриманого золю.

Застосування гідротермального синтезу за високому тиску має великі переваги у разі необхідності приготування нанодисперсних порошків. В даний час наявний величезний експериментальний матеріал носить не систематизований характер через складність досліджуваних систем. Розглянута технологія приваблює гарною відтворюваністю, простотою апаратної конструкції та можливістю регулювання параметрів процесу.

Постановка завдання. Метою даного дослідження є встановлення можливості отримання фериту кобальту за допомогою співосадження та гідротермальної обробки у реакторі високого тиску та оцінювання можливості регулювання властивостей отриманого продукту, визначення структури, морфології та магнітних властивостей наночастинок фериту кобальта. У ході попередніх досліджень встановлено, що саме технологічні параметри істотно впливають на перебіг реакції та склад одержуваних продуктів.

Виклад основного матеріалу.

1. Методики проведення експерименту

Виробництво співосаджених сполук здійснювали при безперервному перемішуванні відповідної суміші розчинів сульфатів з необхідним співвідношенням катіонів, як у фериті. Використовували 0,5 М розчини солей заліза та кобальту ч.д.а. Отриманий золь обробляли у реакторі високого тиску (ВТР).

Дослідження фазового складу зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 в Co-K α -монохроматичному випромінюванні. Сканування проводили при кімнатній температурі в діапазоні кутів 5-90 $^{\circ}$, період = 0,04 с.

Значення постійної ґратки параметра a_{th} , для CoFe $_{2}$ O $_4$ визначали за положенням головного піку, використовуючи співвідношення

$$d = \frac{a_{th}}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

де d – міжплощинний відстань, h , k і l – індекси Міллера; отримані значення постійної ґратки.

Для всіх зразків була використана формула Шеррера для розрахунку середнього розміру L кристалітів:

$$L = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

де λ – довжина рентгенівської хвилі; θ – кут дифракції Бреґга, β – повна ширина на половині максимуму (FWHM).

Морфологію та елементний склад зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6390LV та енергодисперсійного спектрометра AZtecEnergy X-maxN50.

Дослідження магнітних властивостей нанопорошків фериту кобальту проводили методом вібраційної магнітометрії.

Інфрачервоні спектри з Фур'є перетворенням були зареєстровані за кімнатної температури в області 400-4000 cm^{-1} з використанням спектрофотометра Spectrum One (Perkin Elmer) в таблетках КВг.

2. Результати та обговорення

На рисунку 1 представлена рентгенограма зразка, синтезованого у ВТР. Спостерігаються дуже інтенсивні піки фериту кобальту зі шпінельною структурою та присутні також піки, що відповідають α -Fe. Дані РФА досить добре узгоджуються зі стандартними значеннями для CoFe $_{2}$ O $_4$ (JCPDS: 22-1086). Різке збільшення кристалічності феритових порошків кобальту спостерігається у порівнянні зі зразками, що отримують за низьких температур [15].

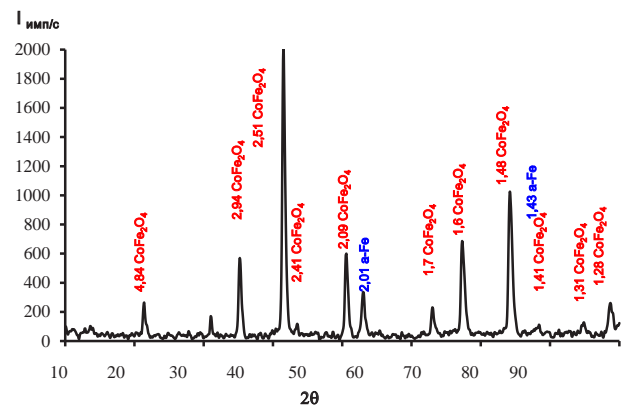


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма зразка

На рис. 2 показані СЕМ зображення зразку. Можна помітити незначну агломерацію частинок, середній розмір частинок \sim 90-100 нм, що збігається з розрахованими значеннями розміру кристалітів, отриманими з даних РФА. Розмір кристалітів, визначений за різними методиками склав L_{311} =937 А, L_{440} =1041 А, L =1046 А. Параметр кристалічної решітки дорівнює a =8,3901А, і відповідає параметру решітки фериту кобальту.

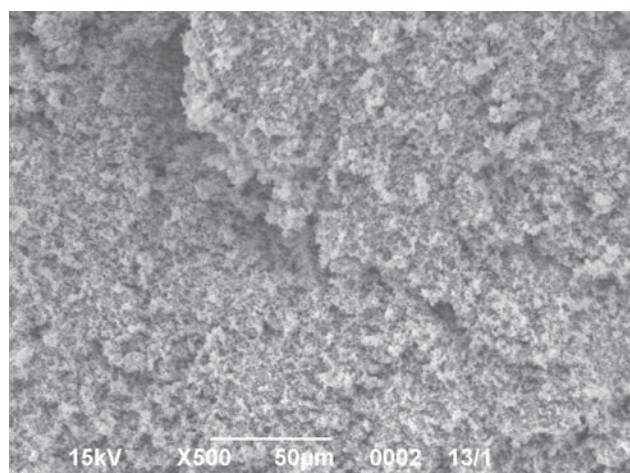


Рис. 2. СЕМ зображення наночастинок отриманого зразку

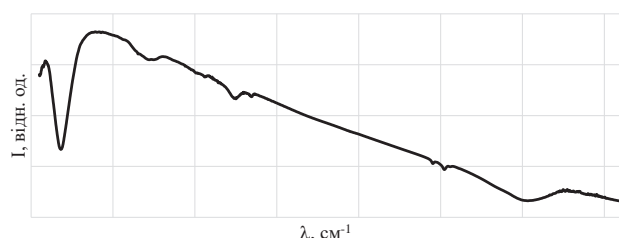


Рис. 3. Фур'є спектри наночастинок зразку

Важливо зазначити, що агрегація частинок є однією найважливіших технологічних проблем, яку вирішують рідиннофазні технології.

Фур'є спектри наночастинок зразку в діапазоні хвильового числа 4000-400 cm^{-1} , показані на рис. 3. Чітко проявляється інтенсивне поглинання за хвильових чисел 3447, 1651, 1124, 584 cm^{-1} . Остання група відноситься до коливань катіонів в тетраедричних позиціях у CoFe_2O_4 [13].

Намагніченість насичення зразку складає 189 $\text{A m}^2/\text{kg}$, що значно вище ніж спостерігається

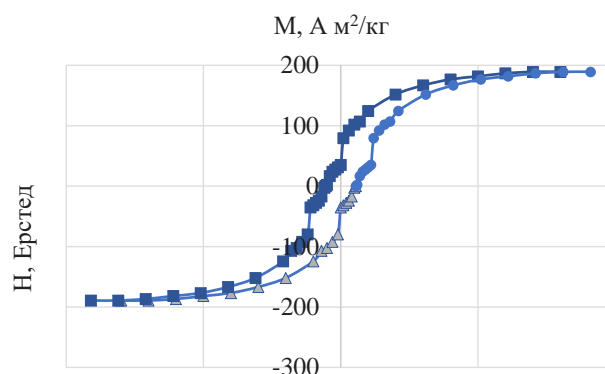


Рис. 4. Петля магнітного гістерезиса зразка

для фериту кобальту. Це пов'язано з присутністю металічного заліза і утворенням композиту $\text{Fe}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, наявність феромагнетика підвищує магнітні властивості. Коерцитивна сила складає 602 Ерстед. Це значно вище значень, наведених у [15]. Відомо, що дрібнодисперсні ферити мають особливі магнітні властивості. Величина коерцитивної сили зростає зі збільшенням розміру кристалітів. Залежність коерцитивної сили від розміру частинок екстремальна, можна припустити, що причинами збільшення H_c є анізотропія форми частинок, магнітна анізотропія та розмір кристалітів.

Висновки. Магнітні наночастинок композиту $\text{Fe-CoFe}_2\text{O}_4$ були синтезовані шляхом обробки співосаджених гідроксидів і пгидротермальної обробки. Середній розмір частинок, оцінені методом СЕМ мікроаналізу склали 90-100 нм для зразка. Магнітні властивості демонструють високі значення намагніченості насичення 189 $\text{A m}^2/\text{kg}$. Значення H_c становить близько 602 Ерстед, яка значно вища, ніж коерцитивність фериту кобальта, одержаного іншими методами.

Список літератури:

1. Sharifianjazi F., Moradi M., Parvin N., Nemati A., Rad A. J., Sheysi N., Asl M. S. Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with metal ions: a review. *Ceramics International*, 2020.46(11), Pp. 18391-18412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
2. Abbas Y. M., Mansour S. A., Ibrahim M. H., Ali S. E. (). Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline cobalt ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2011. 323(22), Pp.2748-2756. doi:10.1016/j.jmmm.2011.05.038
3. Benlembarek M., Salhi N., Benrabaa R., Djaballah A. M., Boulahouache A., Trari, M. Synthesis, physical and electrochemical properties of the spinel CoFe_2O_4 : application to the photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. 47(15), Pp.9239-9247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.270>
4. Ansari M.A., Govindasamy R., Begum M.Y., Ghazwani M., Alqahtani A., Alomary M.N., Baykal A. Bioinspired ferromagnetic CoFe_2O_4 nanoparticles: Potential pharmaceutical and medical applications. *Nanotechnology Reviews*. 2023. 12(1), Pp.20230575. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0575>
5. Kushwaha P., Chauhan P. Facile green synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles using hibiscus extract and their application in humidity sensing properties. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2021. Pp.1-8. <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1992432>

6. A Kareem H., Zaidi M., Ameen Baqer A., K Hachim S., Ghazuan T., Kadhim Alasedi K., MA Dahesh S. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 nanoparticles and its application in removal of reactive violet 5 from water. *Journal of Nanostructures*. 2022. 12(3), Pp.521-528. 10.22052/JNS.2022.03.005
7. Rani B., Nayak A. K., Sahu N. K. Electrochemical supercapacitor application of CoFe_2O_4 nanoparticles decorated over graphitic carbon nitride. *Diamond and Related Materials*. 2021. 120, Pp.108671. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108671>
8. Abraime B., El Maalam K., Fkhar, L., Mahmoud A., Boschini F., Tamerd M. A., Mounkachi O. Influence of synthesis methods with low annealing temperature on the structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanopowders for permanent magnet application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. 500, Pp.166416. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166416>
9. Modabberasl A., Pirhoushyaran T., Esmaeili-Faraj S. H. Synthesis of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles for application in photocatalytic removal of azithromycin from wastewater. *Scientific Reports*. 2022. 12(1), Pp.19171. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-21231-2>
10. Benali A., Saher L., Bejar M., Dhahri E., Graca M. F. P., Valente M. A., Costa, B. F. O. CoFe_2O_4 spinel ferrite studies on permanent magnet application and cytotoxic effects on breast and prostate cancer cell lines. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. 34(1), Pp.53. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09398-w>
11. Benali A., Saher L., Bejar M., Dhahri E., Graca M. F. P., Valente M. A., ... & Costa B. F. O. CoFe_2O_4 spinel ferrite studies on permanent magnet application and cytotoxic effects on breast and prostate cancer cell lines. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. 34(1), Pp.53. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09398-w>
12. Basak M., Rahman M. L., Ahmed M. F., Biswas B., Sharmin N. Calcination effect on structural, morphological and magnetic properties of nano-sized CoFe_2O_4 developed by a simple co-precipitation technique. *Materials Chemistry and Physics*. 2021. 264, Pp.124442. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124442>
13. Revathi J., Abel M. J., Archana V., Sumithra T., Thiruneelakandan, R. 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*. 2020. 587, Pp.412136. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412136>
14. Kafi-Ahmadi L., Khademinia S., Najafzadeh Nansa M., Alemi A. A., Mahdavi M., Poursattar Marjani A. Co-precipitation synthesis, characterization of CoFe_2O_4 nanomaterial and evaluation of its toxicity behavior on human leukemia cancer K562 cell line. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2020. 65(2), Pp. 4845-4848. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072020000204845>
15. Biswal D., Peeples B. N., Peeples C., Pradhan A. K. Tuning of magnetic properties in cobalt ferrite by varying Fe^{+2} and Co^{+2} molar ratios. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. 345, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.052>

Frolova L.A., Mandryka A.G., Rodin D.O., Nikitin M.O., Frolov O.O. STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF MODIFIED COBALT FERRIT NANOPARTICLES

For many years, researchers have been interested in developing new and improving existing technologies for producing cobalt ferrite. This is due to the emergence of new areas of its use. Among the numerous methods used in practice, good results have been obtained using hydrophase technologies. The possibilities of applying various technologies to regulate structural, magnetic, and technological properties are enormous. In this case, it becomes possible to obtain nanodispersed particles with a set of specific properties. In this work, magnetic nanoparticles of modified cobalt ferrite $\text{Fe-CoFe}_2\text{O}_4$ were synthesized by processing coprecipitated hydroxides in a high-pressure reactor. The morphology and elemental composition of the samples were studied using a JSM-6390LV scanning electron microscope and an AZtecEnergy X-maxN50 energy dispersive spectrometer. The magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders were studied using vibrational magnetometry. Fourier transform infrared spectra were recorded at room temperature in the range of $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ using a spectrophotometer in KBr tablets. It was established that the obtained nanoparticles of $\text{Fe-CoFe}_2\text{O}_4$ composites have a complex phase composition. The average particle size, which was estimated by the method of scanning electron microscopy, is 90-100 nm, which coincides with the calculated values of the crystallite size obtained from the X-ray phase analysis data. The size of the crystallites determined by various methods was $L_{311}=937\text{ \AA}$, $L_{440}=1041\text{ \AA}$, $L=1046\text{ \AA}$. The saturation magnetization value determined from the hysteresis loop is 189 Emu/g. The value of the coercive force is about 602 Oe, which is much higher than the coercivity of cobalt ferrite obtained by other methods.

Key words: ferrites, saturation magnetization, coercive force, crystallites.