

Л. А. ФРОЛОВА

доктор технічних наук,  
професор кафедри технології неорганічних речовин і екології  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
ORCID: 0000-0001-7970-2264

О. С. БАСКЕВИЧ

кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник кафедри технології  
неорганічних речовин і екології  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
ORCID: 0000-0002-3227-5637

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ СИНТЕЗУ НА ВЛАСТИВОСТІ КОБАЛЬТ-НІКЕЛЕВОГО ФЕРИТУ

В останні роки область використання феритів кобальту розширюється. Перш за все це обумовлюється його специфічними властивостями, такими як високі значення коерцитивної сили, хімічна стабільність, значна магнітокристалічна анізотропія. Фізико-хімічні властивості нанодисперсних феритів кобальту залежать від багатьох факторів (технологія отримання, умови синтезу, природа вихідних речовин). Наразі актуальним є розробка і використання новітніх технологій синтезу феритів, що забезпечують отримання нанодисперсного продукту. Крім того, на властивості фериту кобальту впливає наявність додаткових катіонів металів. Змішані ферити дуже перспективні у зв'язку з можливістю варіювання їх властивостей. У роботі розглядалася можливість використання методу планування експерименту щодо вибору оптимальних режимів феритизації при синтезі кобальт-нікелевого фериту.

Фазовий склад феритів визначали рентгенофазовим аналізом. Магнітні властивості визначалися за допомогою вібраційного магнітометру. Залишкову намагніченість, коерцитивну силу визначали за побудованими петлями гістерезису.

На основі численних експериментів, були обрані як основні технологічні параметри, що впливають на магнітні характеристики, вихідне рН розчину, час обробки, температура проведення процесу. У роботі розглянуто вплив умов синтезу на залишкову намагніченість, коерцитивну силу та константу анізотропії нікель-кобальтових феритів, отриманих плазмовим методом. Для побудови експериментально-статистичних моделей було використано повний трифакторний експеримент. Встановлено, що основними впливовими факторами є початкове рН розчину, температура обробки. Представлені математичні моделі адекватно описують отримані залежності. Результати показали, що рН реакційної середовища є параметром, який збільшує значення залишкової намагніченості, коерцитивної сили та константи анізотропії.

**Ключові слова:** феритизація, повний факторний експеримент, залишкова намагніченість, коерцитивна сила, константа анізотропії.

L. A. FROLOVA

Doctor of Engineering,  
Professor at the Department of Technology  
of Inorganic Substances and Ecology  
Ukrainian State University of Chemistry and Technology  
ORCID: 0000-0001-7970-2264

O. S. BASKEVICH

Candidate of physical and Mathematical Sciences,  
Senior Researcher at the Department of Technology  
of Inorganic Substances and Ecology  
Ukrainian State University of Chemistry and Technology  
ORCID: 0000-0002-3227-5637

## STUDY OF THE INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF COBALT-NICKEL FERRIT

In recent years, the field of use of cobalt ferrites has been expanding, primarily due to its specific properties, such as high values of coercive force, chemical stability, significant magnetocrystalline anisotropy. Physico-chemical properties

of nanodispersed cobalt ferrites depend on many factors (production technology, synthesis conditions, 1'and nature of starting substances). Currently, the development and use of the latest technologies for the synthesis of ferrites, which will ensure the production of a nanodispersed product, is relevant. In addition, the properties of cobalt ferrite are affected by the presence of additional metal cations. Mixed ferrites are very promising due to the possibility of varying their properties. The paper considered the possibility of using the method of planning the experiment to select the optimal modes of ferritization in the synthesis of cobalt-nickel ferrite.

The phase composition of ferrites was determined by X-ray phase analysis. Magnetic properties were determined using a vibrating magnetometer. The residual magnetization and coercive force were determined by the constructed hysteresis loops.

On the basis of numerous experiments, the initial pH of the solution, the processing time, and the temperature of the process were selected as the main technological parameters affecting the magnetic characteristics. The paper examines the effect of synthesis conditions on residual magnetization, coercive force, and anisotropy coefficient of nickel-cobalt ferrites obtained by the plasma method. A complete three-factor experiment was used to construct experimental-statistical models. It was established that the main influencing factors are the initial pH of the solution and the processing temperature. The presented mathematical models adequately describe the obtained dependencies. The results showed that the pH of the reaction medium is a parameter that increases the values of residual magnetization, coercive force, and anisotropy constant.

**Key words:** ferritization, complete factorial experiment, remanent magnetization, coercive force, anisotropy constant.

### Постановка проблеми

Широка область використання феритів кобальту, а саме: мікрохвильові пристрої, записуючі пристрої, частотні сердечники, носії інформації, магнітні рідини, медичні препарати, природоохоронні технології, обумовлюється його специфічними властивостями, такими як високі значення коерцитивної сили, хімічна стабільність, значна магнітокристалічна анізотропія [1].

Фізико-хімічні властивості нанодисперсних феритів кобальту залежать від багатьох факторів, таких як технологія отримання, умови синтезу, природа вихідних речовин. Ферит кобальту відноситься до магнітожорстких феритів і має структуру оберненої шпінелі, де іони  $\text{Co}^{2+}$  займають переважно октаедричні позиції в той час як іони  $\text{Fe}^{3+}$  розподіляються порівну між тетраедричними і октаедричними позиціями [2–4].

Для синтезу дисперсного  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  традиційно використовують термічне розкладання, керамічний та механохімічний синтез, більшість з цих технологій пов'язані з відпадом за високої температури, що ускладнює отримання нанодисперсного та монодисперсного продукту [5–7]. У зв'язку з цим розробка нових технологій синтезу та вдосконалення традиційних технологій отримання фериту кобальту привертає значну увагу дослідників [8; 9].

Одним із способів вирішення проблеми отримання феритів із заданими властивостями є заміна традиційних високотемпературних технологій на сольвотермальні [10; 11]. Відомі також «зелені технології», комбіноване співосадження гідроксидів, електроліз водних розчинів солей, використання зворотніх емульсій, співосадження солей.

Перспективними, але маловивченими методами інтенсифікації технологічних процесів є ультразвукова обробка, тліючий розряд, НВЧ обробка. Значне зменшення часу та температури обробки надає певний поштовх використанню контактної нерівноважної плазми (КНП) для синтезу оксидних систем [12; 13]. В залежності від параметрів КНП можна змінити швидкість процесів, що перебігають між декількома неоднорідними середовищами, і таким чином змінювати фазовий та морфологічний склад продуктів, що отримуються. Крім того, на властивості фериту кобальту впливає наявність додаткових катіонів металів. Змішані ферити дуже перспективні у зв'язку з можливістю варіювання їх властивостей.

У даній роботі розглядалася можливість використання методу планування експерименту щодо вибору оптимальних режимів феритизації при синтезі кобальт-нікелевого фериту.

### Методика проведення експерименту

Отримання спільно осаджених сполук здійснювалося шляхом зливання при безперервному перемішуванні відповідної суміші 0,5М розчинів сульфатів з необхідним співвідношенням катіонів, як у фериті, та концентрованого розчину  $\text{NaOH}$ , з подальшою обробкою КНП. Опис установки та методики докладно наведено у роботі [14].

Концентрація  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  в отриманих зразках визначалася комплексонометрично, катіонів заліза – перманганатним методом. Для контролю ходу реакції реактор був забезпечений електродною системою, що включає скляний електрод ЕСЛ 43-07 для вимірювання рН, платиновий електрод для вимірювання окислювального потенціалу і електрод порівняння ЭВЛ-1МЗ.

Усі осади промивалися до негативної реакції на сульфат-іон. Після осадження суспензію залишали на 48 годин у маточному розчині. Після витримки осад відокремлювали шляхом магнітної сепарації. Відмиті та відфільтровані осади сушили при  $180^\circ\text{C}$ . Відносні магнітні властивості визначалися вібраційним магнітометром. Залишкову намагніченість і коерцитивну силу визначали за побудованим петлям гістерезису. Коефіцієнт анізотропії визначали за формулою:

$$K_{aniz} = H_c M_s / 0,96 \tag{1}$$

де  $M_s$  – намагніченість насичення, А м<sup>2</sup>/кг  
 $H_c$  – коерцитивна сила, Ерстед.

Фазовий склад висушених порошків визначався методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-2.0, Си-Ка-випромінювання). На основі численних експериментів, були обрані як основні технологічні параметри, що впливають на магнітні характеристики, вихідне рН розчину, час обробки КНП, температура проведення процесу. Граничні умови впливових чинників наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

**Фактичні значення впливових факторів**

Фактор	Назва	Одиниці вимірювання	Рівень	
			Максимальний	Мінімальний
X1	температура	°C	40	20
X2	час	хвилини	20	5
X3	pH		12,0	8,0

Також був створений трифакторний план проведення експерименту типу 2<sup>3</sup> для вивчення впливу параметрів синтезу на магнітні характеристики складного фериту кобальту-нік елю, отриманого за допомогою КНП (табл. 2). У таблиці 2 (-1), (+1) представляють собою закодовані значення коефіцієнтів для мінімального та максимального рівнів відповідно. На основі даних статистичного аналізу отримували математичні моделі, що описують процес для вибраних рівнів.

Для повного 3-факторного експерименту математичне рівняння має вид:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \tag{2}$$

де  $y_i$  – залежна змінна ( $y_1$ -залишкова намагніченість,  $y_2$ -коерцитивна сила,  $y_3$ -константа анізотропії),

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$  – коефіцієнти, що відповідають незалежним змінним,

$\beta_{12}, \beta_{23}, \beta_{13}$  – коефіцієнти при парних взаємодіях незалежних змінних,

$\beta_{123}$  – коефіцієнт при потрійній взаємодії незалежних змінних.

Побудування моделей виконано за допомогою програми STATSGRAPHICS 10.0. Для отриманих моделей проводили перевірку адекватності за критерієм Фішера, аналіз дисперсії, аналіз діаграм Парето.

**Результати та обговорення**

У таблиці 2 показана матриця для проведення повного факторного експерименту, що використовується для вивчення впливу КНП та значення функцій відгуку (коерцитивна сила ( $H_c$ ), залишкова намагніченість ( $M_r$ ), константа анізотропії ( $K_{aniz}$ )), отримані для закодованих умов, прийнятих у кожному досліді, та порядковий номер зразків. Магнітні характеристики зразків, отриманих дією КНП поєднують високі значення коерцитивної сили та намагніченості насичення.

Таблиця 2

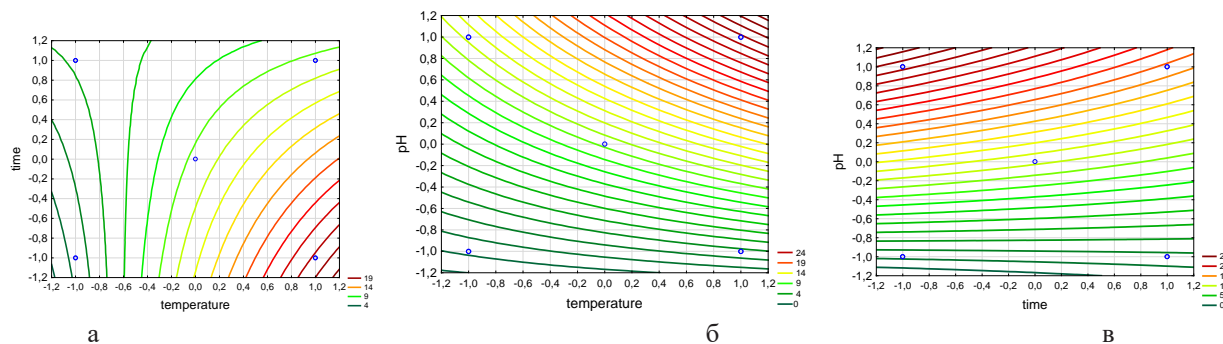
**Матриця планування експерименту 2<sup>3</sup> та отримані результати**

t, °C	t	pH	Hc, Ерстед,	Mr, А м <sup>2</sup> /кг	Kaniz	Фазовий склад
1	1	1	750	17,62	37632	Co0.5Ni0.5Fe2O4
-1	1	1	720	13,85	26910	Co0.5Ni0.5Fe2O4
1	-1	1	650	33,92	63043	Co0.5Ni0.5Fe2O4
-1	-1	1	650	10,75	19229	Co0.5Ni0.5Fe2O4, FeOOH
1	1	-1	90	2,95	2730	Co0.5Ni0.5Fe2O4, FeOOH
-1	1	-1	130	0,43	446	Co0.5Ni0.5Fe2O4, FeOOH, Fe2O3*H2O
1	-1	-1	80	2,5	1739	Co0.5Ni0.5Fe2O4, CoOOH
-1	-1	-1	70	0	3354	Ni0.5Co0.5Fe2O4

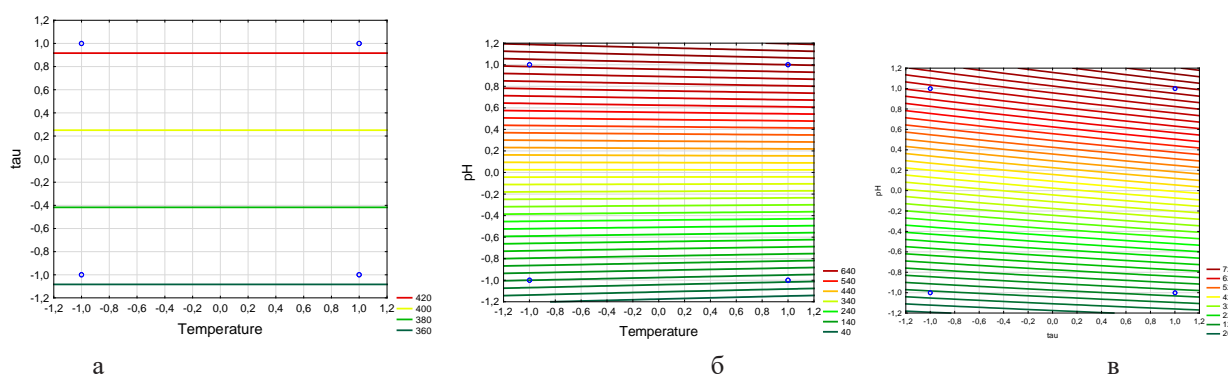
Залежність значення  $M_r$  від перерахованих вище факторів при обробці КНП адекватно описується рівнянням:

$$M_r = 10.25 + 3.99t - 1.54\tau + 8.78pH + 2.74t * pH - 2.42\tau t - 1.76pH * \tau \tag{3}$$

Всі обрані фактори впливають на залишкову намагніченість. Такі індивідуальні фактори як рН і температура надають протилежний вплив на залишкову намагніченість. Найбільш впливовим фактором є вихідне значення рН. У разі потрійного ефекту взаємодії між рН, часом обробки та температурою негативно впливають на значення  $M_r$ .



**Рис. 1. Ізолії залежностей Mg від впливових факторів**  
**а –  $Mg=f(\tau,t)$ , б–  $Mg =f(pH,t)$ , в–  $Mg =f(pH, \tau)$**



**Рис. 2. Ізолії залежностей Hc від впливових факторів**  
**а –  $Hc=f(\tau,t)$ , б–  $Hc=f(pH,t)$ , в–  $Hc=f(pH, \tau)$**

Аналіз рівняння, отриманого для коерцитивної сили, показує, що воно лінійне, основними факторами, що впливають, є рН і час обробки. Зі збільшенням рН та часу обробки  $H_c$  збільшується.

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

$$H_c = 392.5 + 300pH + 31.2\tau \tag{4}$$

Аналізуючи рівняння (4), можна сказати, що найбільший вплив на значення  $H_c$  має вихідне рН розчину, причому зі збільшенням рН магнітні властивості посилюються. Так само діє і збільшення часу обробки.

Взаємодія між рН і температурою показує, що у всьому діапазоні рН ізолії паралельні осі x, тобто. коерцитивна сила залежить від температури (Рис. 2). За  $pH < 10$  коерцитивна сила змінюється від 30–350 Ерстед, при  $pH > 10$  значення  $H_c$  збільшується. Відповідно аналіз ізолій показує, що збільшення рН реакційного середовища від рівня -1 до +1 і зменшення часу обробки КНП від рівня +1 до -1 призводить до утворення продукту з покращеними магнітними характеристиками.

Взаємодія між рН і температурою показує, що у всьому діапазоні рН ізолії паралельні осі x, тобто. коерцитивна сила залежить від температури (Рис. 2). За  $pH < 10$  коерцитивна сила змінюється від 30–350 Ерстед, при  $pH > 10$  значення  $H_c$  збільшується. Відповідно аналіз ізолій показує, що збільшення рН реакційного середовища від рівня -1 до +1 і зменшення часу обробки КНП від рівня +1 до -1 призводить до утворення продукту з покращеними магнітними характеристиками.

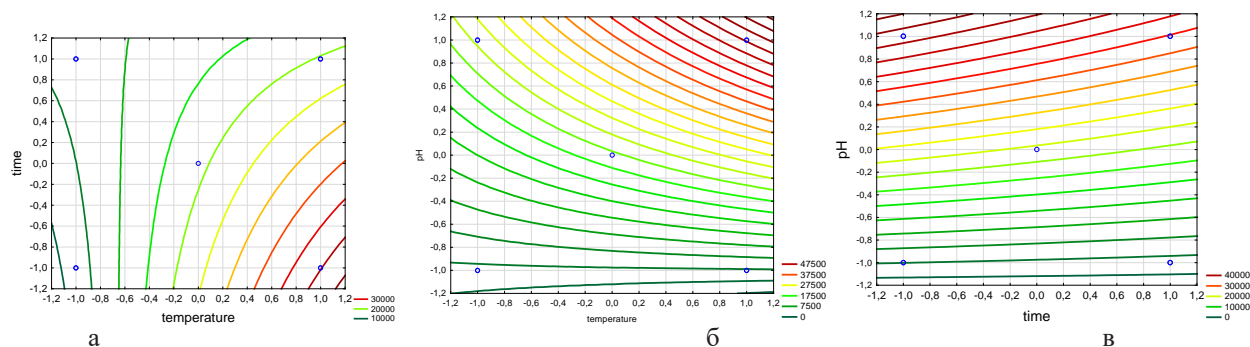


Рис. 3. Ізолії залежностей  $K_{aniz}$  від впливових факторів  
 а –  $K_{aniz}=f(\tau, t)$ , б –  $K_{aniz}=f(pH, t)$ , в –  $K_{aniz}=f(pH, \tau)$

На рис. 3 представлена залежність константи анізотропії від рН, температури та часу обробки. Ізолії функції відгуку мають значну кривизну, що вказує на нелінійну взаємодію між змінними (температурою і рН). Крім того, високі значення  $K_{aniz}$  відповідають поєднанням рН 12 і температури 40 °С.

### Висновки

Досліджено вплив таких параметрів синтезу як температура, рН, час обробки на магнітні характеристики кобальт-нікелевого фериту за допомогою методу планування експерименту. Аналіз результатів проведених експериментальних досліджень показав, що магнітні характеристики більшою мірою залежать від рН проведення обробки.

Значення коерцитивної сили слабо залежить від температури проведення синтезу, а основним впливовим чинником є рН. Аналіз всіх отриманих моделей показав, що головним фактором впливу є саме вихідне рН оброблюваної суспензії.

Максимум  $H_C$  750 Ерстед відповідає зразку, отриманому за температури 40 °С, рН 12. Значення константи анізотропії також більшою мірою визначаються рН розчину.

### Список використаної літератури

1. Ortiz-Quiñonez J. L., Pal U., Villanueva M. S. Structural, magnetic, and catalytic evaluation of spinel Co, Ni, and Co–Ni ferrite nanoparticles fabricated by low-temperature solution combustion process. *ACS omega*, 3(11), 2018. P. 14986–15001.
2. Jeevanantham B., Song Y., Choe H., Shobana M. K. Structural and optical characteristics of cobalt ferrite nanoparticles. *Materials Letters: X*. 12. 2021. P. 100105.
3. Ahn Y., Choi E. J., Kim S. Crystallographic and Magnetic Properties of Nanocrystalline Cobalt Ferrite Particles. *The Korean Journal of Ceramics*, 5(3). 1999. P. 303–305.
4. Bouet L., Presmanes L., Tailhades P., Rousset A., Legros R. Rapid Thermal Annealing of Certain Fe-Co Spinel Oxides: Structural Modification and Magneto-Optical Properties. *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 20(S\_1\_MORIS\_96). S1\_1996. P. 329–332.
5. Drogenik M., Lisjak D., Makovec D. (2005, May). The synthesis and properties of magnetic nanoparticles. In *Materials Science Forum* (Vol. 494, pp. 129–136). Trans Tech Publications Ltd.
6. Gabal M. A. Non-isothermal decomposition of  $NiC_2O_4$ – $FeC_2O_4$  mixture aiming at the production of  $NiFe_2O_4$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(8). 2003. P. 1375–1385.
7. Rana K., Thakur P., Sharma P., Tomar M., Gupta V., Thakur A. Improved structural and magnetic properties of cobalt nanoferrites: influence of sintering temperature. *Ceramics International*, 41(3). 2015. P. 4492–4497.
8. 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*, 46(11). 2020. P. 18391–18412.
9. de Medeiros F., Madigou V., Lopes-Moriyama A. L., de Souza C. P., Leroux C. Synthesis of  $CoFe_2O_4$  nanocubes. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 21. 2020. P. 100422.
10. Zhao L. J., Jiang Q. Solvothermal synthesis of Co/ $CoFe_2O_4$  nanobelts. *Materials Letters*. 64(6). 2010. P. 677–679.
11. Duong H. D. T., Nguyen D. T., Kim K. S. Effects of process variables on properties of  $CoFe_2O_4$  nanoparticles prepared by solvothermal process. *Nanomaterials*. 11(11). 2021. P. 3056.
12. Ageba R., Kadota Y., Maeda T., Takiguchi N., Morita T., Ishikawa M., Hemsell T. Ultrasonically assisted hydrothermal method for ferroelectric material synthesis. *J. Korean Phys. Soc.* 57(4). 2010. P. 918–923.
13. Sergeyeva O., Pivovarov A. “ Factors affecting the character of plasma discharge with electrolytic cathode at a fixed pressure. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 3(6). 2015. P. 31–35.

14. Frolova L. A., Pivovarov A. A., Tsepich E., “Non-equilibrium plasma-assisted hydrophase ferritization in  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Ni}^{2+}$ – $\text{SO}_4^{2-}$ – $\text{OH}^-$  System”, *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications Springe*, Cham, pp. 213–220, 2016.
15. Ortiz-Quiñonez, J. L., Pal, U., & Villanueva, M. S. (2018). Structural, magnetic, and catalytic evaluation of spinel Co, Ni, and Co–Ni ferrite nanoparticles fabricated by low-temperature solution combustion process. *ACS omega*, 3(11), 14986–15001.
16. Jeevanantham, B., Song, Y., Choe, H., & Shobana, M. K. (2021). Structural and optical characteristics of cobalt ferrite nanoparticles. *Materials Letters: X*, 12, 100105.
17. Ahn, Y., Choi, E. J., & Kim, S. (1999). Crystallographic and Magnetic Properties of Nanocrystalline Cobalt Ferrite Particles. *The Korean Journal of Ceramics*, 5(3), 303–305.
18. Bouet, L., Presmanes, L., TAILHADES, P., ROUSSET, A., & Legros, R. (1996). Rapid Thermal Annealing of Certain Fe-Co Spinel Oxides: Structural Modification and Magneto-Optical Properties. *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 20(S\_1\_MORIS\_96).S1\_329–332.
19. Drogenik M., Lisjak D., Makovec D. (2005, May). The synthesis and properties of magnetic nanoparticles. In *Materials Science Forum* (Vol. 494, pp. 129–136). Trans Tech Publications Ltd.
20. Gabal, M. A. Non-isothermal decomposition of  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ – $\text{FeC}_2\text{O}_4$  mixture aiming at the production of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(8), 2003. 1375–1385.
21. K. Rana, P. Thakur, P. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, A. Thakur, “Improved structural and magnetic properties of cobalt nanoferrites: influence of sintering temperature”, *Ceramics International*, vol. 41, no. 3, pp. 4492–4497, 2015.
22. Sharifianjazi, F., Moradi, M., Parvin, N., Nemat, A., Rad, A. J., Sheysi, N., ... & Asl, M. S. (2020). Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles doped with metal ions: a review. *Ceramics International*, 46(11), 18391–18412.
23. de Medeiros, F., Madigou, V., Lopes-Moriyama, A. L., de Souza, C. P., & Leroux, C. (2020). Synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocubes. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 21, 100422.
24. Zhao, L. J., & Jiang, Q. (2010). Solvothermal synthesis of  $\text{Co}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanobelts. *Materials Letters*, 64(6), 677–679.
25. Duong, H. D. T., Nguyen, D. T., & Kim, K. S. (2021). Effects of process variables on properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by solvothermal process. *Nanomaterials*, 11(11), 3056.
26. R. Ageba, Y. Kadota, T. Maeda, N. Takiguchi, T. Morita, M. Ishikawa, “Ultrasonically-assisted hydrothermal method for ferroelectric material synthesis”, *Journal of Korean Physic Society*, vol. 57, no. 4, pp. 918–923, 2010.
27. O. Sergeeva, A. Pivovarov, “Factors affecting the character of plasma discharge with electrolytic cathode at a fixed pressure”, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 3, no. 6, p. 75, 2015.
28. L. A. Frolova, A. A. Pivovarov, E. Tsepich, “Non-equilibrium plasma-assisted hydrophase ferritization in  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Ni}^{2+}$ – $\text{SO}_4^{2-}$ – $\text{OH}^-$  System”, *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications Springe*, Cham, pp. 213–220, 2016.