

**Israfa Ud Din^{1,*}, Tooba Saeed², Zahoor Ahmad²,
Abdul Naeem², Abdulrahman I. Alharthi¹,
Mshari A. Alotaibi¹**

¹Department of Chemistry, College of Science and Humanities,
Prince Sattam bin Abdulaziz University, Al-Kharj, Saudi Arabia

²National Centre of Excellence in Physical Chemistry,
University of Peshawar, Pakistan

*drisraf@yahoo.com

Порівняльне дослідження впливу прожарювання на температурно-залежні магнітні властивості наночастинок фериту кобальту

Мокрий хімічний метод було використано для синтезу наночастинок фериту кобальту (CFN) і подальшого прожарювання при 1000 °C. Вплив прожарювання на структуру, морфологію і кристалічність синтезованого матеріалу досліджено за допомогою різних методів визначення характеристик, таких як автоемісійна скануюча електронна мікроскопія, інфрачервоне перетворення Фур'є, термогравіметричний аналіз і дифракція рентгенівських променів. Показано, що після прожарювання при 1000 °C наночастинок фериту кобальту стають більш стабільними, мають більший розмір кристалітів, постійну решітку і більший розподіл катіонів між октаедричними і тетраедричними центрами в порівнянні з не прожареними вихідними наночастинами фериту кобальту. Магнітні властивості як вихідних, так і прожарених наночастинок фериту кобальту визначено за допомогою магнітометра з вібруючим зразком. Показано, що намагніченість насичення збільшувалася з прожарюванням, тоді як зворотне вірно для коерцитивної сили. Причиною зменшення коерцитивної сили є вплив пінінгу на границі посилення. Петля гістерезису повільно вирівнюється з наближенням температури до температури Кюрі.

Ключові слова: мокра хімічна технологія; магнітні властивості, наночастинок фериту кобальту, термогравіметричний аналіз, петля гістерезису.

ВСТУП

Наночастинок фериту металу (метал, тобто Co, Mg, Ni, Zn, Cu та ін.) викликали значний інтерес серед вчених завдяки своїм неповторним електричним, а також магнітним властивостям. Серед феритів металів наночастинок фериту кобальту (НФК) мають відмінні магнітні властивості, термічну та механічну стійкість, хімічну стійкість і підвищену коерцитивну силу, що робить їх придатним кандидатом у галузі адсорбції, каталізу, нерезонансних та електронних необхідних речовин, датчиків і пристрої доставки лікарських засобів до місця дії тощо [1–4]. З літератури також відомо, що НФК було визнано придатним для магнітних застосувань серед інших металевих

феритів. Однак на магнітні властивості НФК впливають розмір кристалів, пористість, константа анізотропії, насиченість намагніченості, концентрація металів і температура [3–6]. Для синтезу НФК використовували різні методи, такі як звичайна керамічна, гідротермічна обробка, обробка в твердому стані, подрібнення в кульовому млині, співсаджання та механічне подрібнення. Через утворення небажаних фаз і гетерогенних продуктів ці методи не було визнано придатними. Мокра хімічна техніка вважається простим способом синтезу НФК із бажаними фізико-хімічними властивостями. Цей метод є хімічно здійсненним, дешевим, простим в застосуванні, ефективним, екологічно безпечним та ефективним [5–10].

Незважаючи на те, що магнітний профіль фериту кобальту широко досліджений, літературні дані про магнітні профілі фериту кобальту більш сконцентровані в діапазоні температур нижче кімнатної. Кількість літературних джерел з досліджень магнітних властивостей фериту кобальту в діапазоні температур вище кімнатної дуже обмежена.

У даній роботі було синтезовано НФК з нонагідрата нітрату заліза і гексагідрату нітрату кобальту. Основною новизною є дослідження температурно-залежних магнітних властивостей наночастинок фериту кобальту в інтервалі температур від 50 до 300 °С і порівняння магнітних властивостей вихідних НФК і НФК, прожарених при 1000 °С (НФК1000).

ЕКСПЕРИМЕНТ

Наночастки фериту кобальту було синтезовано мокрим хімічним синтезом шляхом додавання по 0,2 М кожного з $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і 0,1М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 70 мл дистильованої води в якості матеріалу-прекурсора (“Universal Fine Chemicals Pvt. Ltd.”). Олеїнову кислоту (“Wilson Asia Pvt. Ltd”) і NH_4OH (“Riedel-de Haen, BDH pool England”) використовували як поверхнево-активні речовини і підтримували відповідний рН розчину. Температуру підвищили до 90 °С і отриману суспензію перемішували протягом 2 год. Розчин охолоджували, центрифугували при 2000 об/хв і сушили в сушильній шафі та позначили як НФК. Синтезовані таким чином НФК також прожарювали при температурі 1000 °С і позначали як НФК1000 [11].

Морфологічну структуру та функціональність синтезованих вихідних наночастинок НФК та прожарених при 1000 °С (НФК1000) досліджували за допомогою автоемісійної скануючої електронної мікроскопії та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур’є (FTIR). Модель LEO 1430 VP і модель iD5 ATR використовували відповідно при 5 кВ з посиленням 60 КХ та діапазоном частот вібрацій 400–600/см при кімнатній температурі. Крім того, кристалічність синтезованих матеріалів досліджували за допомогою дифракції рентгенівських променів, використовуючи модель Rigaku Japan Ultima IV. З кристалічною структурою НФК570 досліджували за допомогою 2θ (кут Брегга) при 10–80°. Для визначення розміру кристалів матеріалів використовували рівняння Шерера [12]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \vartheta}, \quad (1)$$

де d , λ , θ і β – розмір кристала, довжина хвилі (0,154 нм), кут піку і половина максимумів обраної ширини піку відповідно.

Електронні властивості елементів НФК і НФК1000 перевіряли за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS). Застосовували термоспецифічну модель K-ALPHA з діапазоном частот 1–107 Гц, термоаналіза-

тор моделі Libra TG209 F1 використовували для вимірювання термостійкості матеріалів методом термогравіметричного аналізу в діапазоні температур 25–100 °С, 40 мл/хв повітряного потоку і 10 °С/хв швидкості нагрівання. Універсальну модель VSM було використано для оцінки магнітних властивостей синтезованих матеріалів у діапазоні температур від 50 до 300 °С з прикладним магнітним полем напруженістю ± 18 кЕ.

$$n_B = MW \frac{M_S}{5585}; \quad (2)$$

$$K = H_c \frac{M_S}{0,96}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Характеристика наночастинок фериту кобальту

Автоемісійна скануюча електронна мікроскопія (FE-SEM). Морфологію поверхні, розмір частинок та оцінювану інформацію про склад синтезованих наночастинок НФК і НФК1000 отримано за допомогою автоемісійної скануючої електронної мікроскопії (FE-SEM). На рис. 1, *а, б* показано зображення FN-SEM НФК та НФК1000 відповідно, де видно, що синтезовані матеріали однорідні, а також монодисперсні. Встановлено, що середній розмір частинок становить 15 і 70 нм для НФК і НФК1000 відповідно. Зростання середнього розміру частинок за високої температури прожарювання цілком зрозуміло.

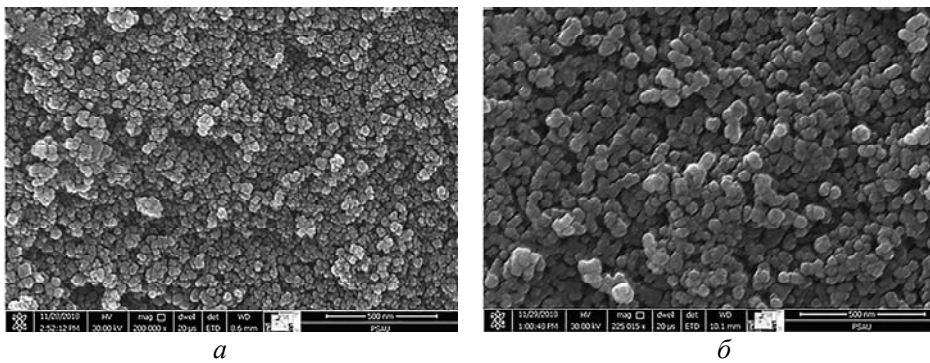


Рис. 1. Зображення FE-SEM НФК (*а*) і НФК1000 (*б*).

Рентгенівська дифракція (XRD). Рентгенівську дифракцію (XRD) було використано для дослідження кристалічної природи НФК і НФК1000. На рис. 2 показано, що НФК було визнано аморфним, тоді як картини XRD НФК1000 свідчать про кристалічну природу матеріалів. Піки при значеннях $2\theta = 74, 63, 57, 54, 43, 37, 35, 30$ і 18 номіновано на 533, 511, 440, 422, 400, 311, 222, 220 і 111 індекси відображення Брегга. Ці індекси вказували на кубічну структуру шпінелі НФК і НФК1000, що підтверджено карткою JCPDS номер 89–1009. Встановлено, що розмір кристаліту для НФК1000 становить 55 нм. Yadav R. S. і Ravindra A.V. та ін. також спостерігали подібні результати щодо наночастинок фериту металу [14, 15]. Через аморфну природу НФК розмір кристаліту для нього неможливо розрахувати.

Інфрачервона спектроскопія. Інфрачервоні діаграми з перетворенням Фур'є в діапазоні $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ для наночастинок фериту кобальту, прожарених при 1000 °С і синтезованих НФК, показано на рис. 3, *а, б*. Смуга коли-

вань приблизно $565\text{--}575\text{ cm}^{-1}$ в обох випадках представляє собою тетраедричне валентне коливання. У той час як піки при 415 і $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ відносяться до металів НФК1000 і НФК [16, 17]. Для порівняння, піки $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ для оксиду металу і очевидна широка смуга 410 cm^{-1} для октаедричного розтягування зникли після прожарювання (див. рис. 3, а). Подібним чином інтенсивність піку при 475 cm^{-1} була зменшена через підвищення температури під час прожарювання.

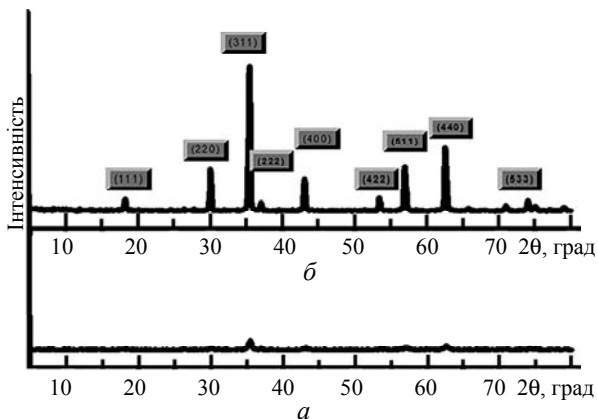


Рис. 2. Рентгенограма НФК (а) і НФК1000 (б).

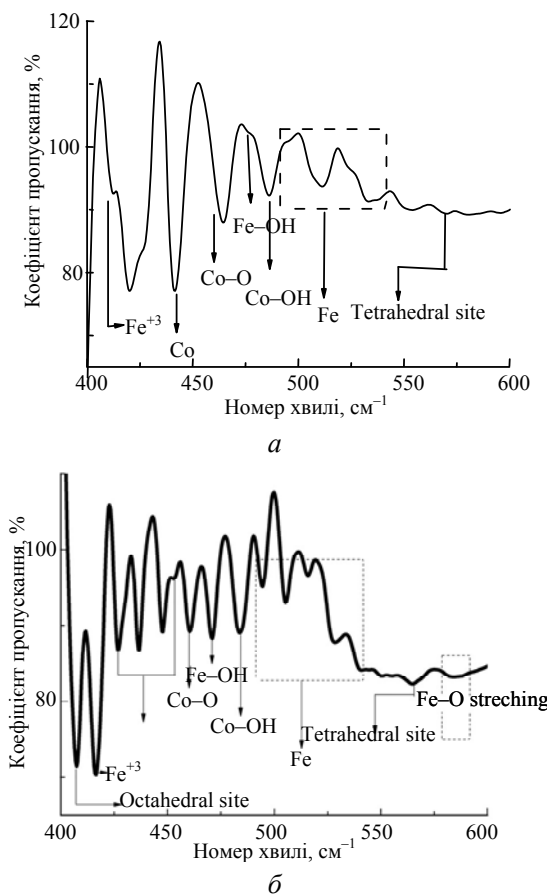


Рис. 3. Спектри FTIR НФК1000 (а) і НФК (б).

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Спектри XPS НФК і НФК1000 показано на рис. 4, де видно, що спектри XPS НФК1000 дуже схожі на спектри XPS НФК. Спектри XPS синтезованих матеріалів пов'язані з двома моментами спінів дублетами для кожного Fe2p і Co2p з відповідними їхніми супутниками. Піки при 770–790 і 720–735 еВ позначають Co2p_{3/2}, Co2p_{1/2}, Fe2p_{3/2} і Fe2p_{1/2}, що підтверджує валентні стани Fe⁺³ і Co⁺². В той же час піки в діапазоні 525–535 еВ пов'язані з O1s поверхневого кисню з низьким координаційним числом [15–19]. Піки низької інтенсивності в разі НФК1000 пов'язані з температурною обробкою під час прожарювання. Це також підтверджує результати XRD і FTIR.

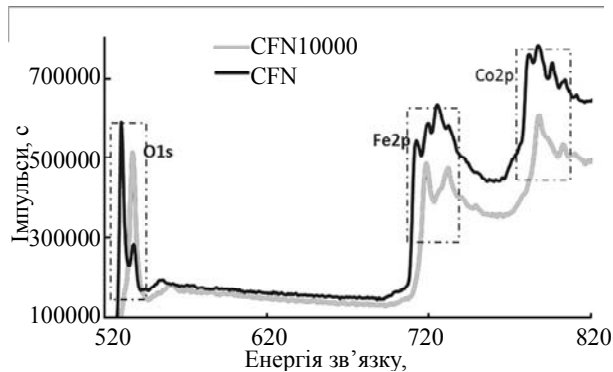


Рис. 4. XPS-діаграма НФК (1) і НФК1000 (2).

Термогравіметричний аналіз. Графік термогравіметричного аналізу (ТГА) (25–1000 °С) синтезованих наночастинок фериту кобальту показує три очевидних стадії втрати ваги (рис. 5). Перша (7 %) і друга (17 %) втрата ваги в інтервалі температур від 25 до 350 °С пов'язана з видаленням молекул води (25–100 °С) і розкладанням нітратів (150–350 °С) в матеріали-прекурсори, що використовуються для синтезу НФК1000. Остаточна втрата ваги (6 %) була виявлена при температурі 360–870 °С, що стосується фазових, а також магнітних переходів синтезованого НФК1000. Обидва синтезовані матеріали показують аналогічні результати для даних ТГА, що дає зрозуміти, що термічна стабільність обох зразків абсолютно однакова. Ajroudi L. та ін. [20] спостерігали аналогічні результати для синтезованих наночастинок металевого фериту.

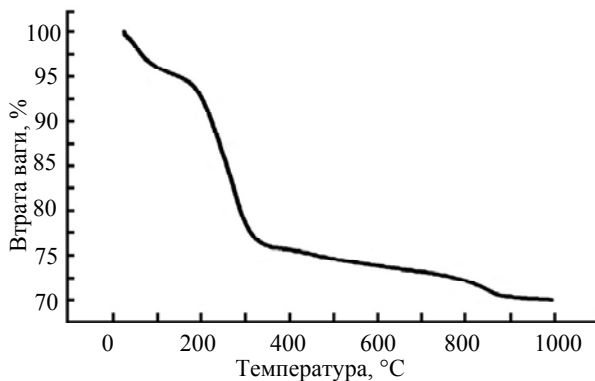


Рис. 5. TGA-діаграма НФК1000.

Магнітні властивості

За допомогою вібромагнітометра (VSM) визначали магнітні характеристики синтезованих вихідних НФК та НФК, прожарених при 1000 °С (НФК1000). Температура і прикладене поле під час поточного дослідження дорівнювали відповідно 50–300 °С і ± 18 кЕ. На рис. 6 показано петлі гістерезису в дослідженні VSM НФК і НФК1000 для діапазону температур 50–300 °С. Видно, що в обох випадках коерцитивна сила зменшувалась із підвищенням температури, також і петлі гістерезису повільно зменшувались із підвищенням температури. Більше того, на рис. 6 видно, що при більш низьких температурах петлі гістерезису для НФК1000 стають більш крутими. Порівняно, петлі гістерезису для НФК при будь-яких температурах не є такими крутими. Такий характер петлі гістерезису для НФК1000 пов'язаний зі збільшенням значень магнітних параметрів, таких як намагніченість M_s , константа анізотропії K , залишкова намагніченість M_r , число магнітонів nV та коерцитивна сила H_c . Всі вищезазначені параметри НФК1000 зменшуються з підвищенням температури через переважаання енергії анізотропії над тепловою енергією. В літературних джерелах також виявлено подібні результати щодо наночастинок фериту металу [14, 21, 22]. Загальні значення цих параметрів НФК1000 були більшими, ніж вихідних НФК, що пов'язано зі структурними та магнітними змінами НФК1000 під час прожарювання.

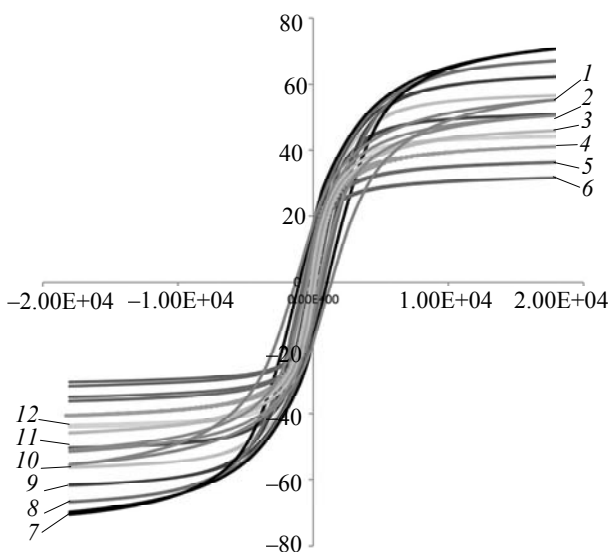


Рис. 6. Петлі гістерезису в дослідженні VSM НФК (1–6) і НФК1000 (7–12) для температур 50 (1, 7), 100 (2, 8), 150 (3, 9), 200 (4, 10), 250 (5, 11), 300 (6, 12) °С.

ВИСНОВКИ

В ході мокрого хімічного синтезу було успішно синтезовано наночастинки фериту кобальту, а після його прожарювання наночастинки стали більш стабільними, з більшим розміром кристалітів, постійної решітки і мали більший розподіл катіонів між октаедричними і тетраедричними центрами. Зникнення піків гідроксиду металу і кисню з спектрів FTIR і XPS наночастинок фериту кобальту після прожарювання підтверджує їх успішний синтез. Дані VSM підтверджують зменшення значень магнітних параметрів з підвищен-

ням температури. Загальне згладження петлі гістерезису для наночастинок фериту кобальту також підтверджує необхідність його обробки прожарюванням. Параметри вихідних і прожарених наночастинок фериту кобальту виявилися залежними від температури.

Israfil Ud Din¹, Tooba Saeed², Zahoor Ahmad², Abdul Naeem²,
Abdulrahman I. Alharthi¹, Mshari A. Alotaibi¹

¹Department of Chemistry, College of Science and Humanities,
Prince Sattam bin Abdulaziz University, Al-Kharj, Saudi Arabia

²National Centre of Excellence in Physical Chemistry,
University of Peshawar, Pakistan

A comparative study for the effect of calcination
on the temperature-dependant magnetic properties of cobalt
ferrite nanoparticles

A wet chemical method was used to synthesize the cobalt ferrite nanoparticles (CFN) and further calcined at 1000 °C. The effect of calcination onto the structure, morphology and crystallinity of the synthesized material was examined by different characterization techniques such as field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infra-red (FTIR), thermo-gravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD). The results identified that after calcination at 1000 °C, the cobalt ferrite nanoparticles become more stable, bigger in crystallite size, lattice constant and greater cation distribution between octahedral and tetrahedral sites as compared to uncalcined parent CFN. Furthermore, the magnetic properties of both parent and calcined cobalt ferrite nanoparticles were also determined by the vibrating-sample magnetometer. The results declared that the saturation magnetization increased with the increased calcination while the converse is true for coercivity. The reason behind the decrease of coercivity is the pinning effect at grain boundary. The hysteresis loop slowly levels as the temperature moves toward Curie temperature.

Keywords: wet chemical technique; magnetic properties; cobalt ferrite nanoparticles; thermo-gravimetric analysis; hysteresis loop.

1. Dey A., Singh R., Purkait M.K. Cobalt ferrite nanoparticles aggregated schwertmannite: A novel adsorbent for the efficient removal of arsenic. *J. Water Process Eng.* 2014. Vol. 3. P. 1–9.
2. Morais P.C., Garg V.K., Oliveira A.C.Silva., L.P., Azevedo R.B., Silva A.M.L., Lima E.C.D. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.* 225. 2001. P. 37–40.
3. Nassar M.Y., Khatab M. Cobalt ferrite nanoparticles: Via a template-free hydrothermal route as an efficient nano-adsorbent for potential textile dye removal. *RSC Adv.* 2016. Vol. 83. P. 79688–79705.
4. Zhang Y., Yan T., Yan L., Guo X., Cui L., Wei Q., Du B. Preparation of novel cobalt ferrite/chitosan grafted with graphene composite as effective adsorbents for mercury ions. *J. Mol. Liq.* 2014. Vol. 198. P. 381–387.
5. Prabhakaran T., Mangalaraja R., Denardin J.C., Jiménez J.A. The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe₂O₄ nanoparticles. *J. Alloys Compounds.* 2017. Vol. 716. P. 171–183.
6. Franco A. Jr., e Silva F. High-temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. P. 172505.
7. Martinez-Vargas S., Mtz-Enriquez A.I., Flores-Zuñiga H., Encinas A., Oliva J. Enhancing the capacitance and tailoring the discharge times of flexible graphene supercapacitors with cobalt ferrite nanoparticles. *Synthetic Metals.* 2020. Vol. 264. P. 116384.
8. Saeed T., Naeem A., Mahmood T., Ahmad Z., Farooq M., Farida, Din I.U., Khan I.W. Comparative study for removal of cationic dye from aqueous solutions by manganese oxide and manganese oxide composite. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2020. Vol. 1. P. 13.
9. Saeed T., Naeem A., Mahmood T., Khan M.H. Preparation of Nano-Particles and their Applications in Adsorption. *Silver Nanoparticles-Health Safety*, 2019. P. 85–100.

10. Zhao X., Wang W., Zhang Y., Wu S., Li F., Liu J.P. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 1. P.1–46.
11. Franco A. Jr., e Silva F.C. High-temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *App. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. P. 172505.
12. Din I.U., Tasleem S., Naeem A., Shaharun M.S., Nasir Q. Study of annealing conditions on particle size of nickel ferrite nanoparticles synthesized by wet chemical route. Synthesis and reactivity in inorganic. *Metal-Organ. Nano-Metal. Chem.* 2016. Vol. 46. P. 405–408.
13. Abbas M., Rao B.P., Islam M.N., Kim K.W., Naga S.M., Takahashi M., Kim C.G. Size-controlled high magnetization CoFe₂O₄ nanospheres and nanocubes using rapid one-pot sonochemical technique. *Cerami. Int.* 2014. Vol. 40. P. 3269–3276.
14. Mohammad A.M., Ali Ridha S.M., Mubarak T.H. Structural and magnetic properties of Mg–Co ferrite nanoparticles. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 2018. Vol. 13. P. 615–623.
15. Yadav R.S. Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2017. Vol. 8. P. 045002.
16. Ravindra A.V., Mangalath C., Rajesh C., Kollu P., Ju S., Ramarao D.S.D. Simple synthesis, structural and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Eur. Phys. J. Plus.* 2019. Vol. 134, art. 296.
17. Jabbar R., Sabeeh S.H., Hameed A.M. Structural, dielectric and magnetic properties of Mn⁺² doped cobalt ferrite nanoparticles. *J. Magnet. Magnetic Mater.* 2020. Vol. 494. art. 165726.
18. Kurian M., Thankachan S., Nair D.S., Aswathy E.K., Babu A., Thomas A., Krishna K.T.B. Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by wet chemical methods. *J. Adv. Ceram.* 2015. Vol. 4. P. 199–205.
19. Kumar H., Singh J.P., Srivastava R.C., Negi P., Agrawal H.M., Asokan K. FTIR and electrical study of dysprosium doped cobalt ferrite nanoparticles. *J. Nanosci.* 14. 2014. P. 1–15.
20. Ajroudi L., Mliki N., Bessais L., Madigou V., Villain S., Leroux Ch. Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* 59. 2014. P. 49–58.
21. Kurian M., Thankachan S., Nair D.S., Aswathy E.K., Babu A., Thomas A., Krishna K.T.B. Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by wet chemical methods. *J. Adv. Ceram.* 2015. Vol. 4. P. 199–205.
22. Nairan A., Khan M., Khan U., Iqbal M., Riaz S., Naseem S. Temperature-dependent magnetic response of antiferromagnetic doping in cobalt ferrite nanostructures. *Nanomaterials.* 2016. Vol. 6, art. 73.

Надійшла до редакції 17.11.20

Після доопрацювання 17.11.20

Прийнята до опублікування 28.01.21