

РОЗДІЛ III. ХІМІЧНІ ТА ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

DOI: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2026-1\(43\)-291-299](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2026-1(43)-291-299)

УДК 549.731.11

Лілія Анатоліївна Фролова¹, Надія Ігорівна Прокопенко²

¹доктор технічних наук, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології

Український державний університет науки і технологій (Дніпро, Україна)

E-mail: 19kozak83@gmail.com. ORCID <https://orcid.org/0000-0001-7970-2264>. ResearcherID: [55505810700](https://orcid.org/55505810700)

²аспірантка кафедри технології неорганічних речовин та екології

Український державний університет науки і технологій (Дніпро, Україна)

E-mail: nadya.prokopenko23@gmail.com. ORCID <https://orcid.org/0009-0002-9862-0613>. ResearcherID: [PII-7991-2026](https://orcid.org/PII-7991-2026)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ПЛАЗМОВОГО СИНТЕЗУ НА ПОГЛИНАЛЬНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТУ КОБАЛЬТУ

У роботі досліджено синтез фериту кобальту плазмохімічним методом. Визначено вплив рН реакційного середовища, температури і тривалості обробки на значення намагніченості насичення, коефіцієнту поглинання електромагнітного випромінювання, тангенсу куту втрат, резонансне поле на ЕПР спектрі за допомогою повного факторного експерименту. Значення функцій відгуку визначали з результатів, отриманих методом рентгенофазового аналізу, вібраційної магнітометрії, електронного парамагнітного резонансу. Статистичний аналіз дав змогу кількісно оцінити вплив параметрів синтезу на обрані функції відгуку. Результати показали, що рН реакційного середовища є параметром, який найбільше впливає на намагніченість насичення порошків фериту кобальту, отриманих плазмохімічним методом. Найбільші значення коефіцієнта поглинання електромагнітного випромінювання відповідають фериту кобальту, отриманому при збільшенні температури та часу обробки.

Ключові слова: ферит кобальту; плазмохімічний синтез; рентгенофазовий аналіз; повний факторний експеримент; намагніченість насичення; коефіцієнт поглинання.

Рис.: 4. Табл.: 3. Бібл.: 9.

Актуальність теми дослідження. Величезний попит на нанорозмірні ферити зумовлений їх специфічними фізико-хімічними властивостями [1]. Серед шпінельних феритів CoFe_2O_4 посідає особливе місце завдяки високим значенням коерцитивної сили, намагніченості насичення, механічних показників, хімічній стабільності, що дає змогу використовувати матеріал у багатьох сферах техніки [2]. Ферит кобальту широко використовується у медицині, каталітичних процесах, електронних приладах, сенсорах [3].

Постановка проблеми. При отриманні фериту кобальту з певними характеристиками неодмінно постає задача вибору оптимальних технологічних схем та умов синтезу. Відомо, що саме процеси, які відбуваються в рідкій фазі, дають змогу отримати продукти з покращеними функціональними властивостями.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз літературних джерел показав ефективне використання золь-гель технології, співосадження, керамічної технології, сольвотермального синтезу [4]. Визначення параметрів, які мають певний вплив на процес синтезу, а також оптимальні значення таких параметрів, є вирішальним для отримання CoFe_2O_4 з контрольованим фазовим складом і структурними показниками. Наприклад, ферити кобальту, що отримані трьома способами (співосадження з водних розчинів, співосадження в середовищі мікроемульсій та термічне розкладання металоорганічних комплексів), мають різний ступінь оберненості шпінелі тобто магнітні властивості визначаються саме обраною методикою синтезу [5]. Дослідження впливу температури відпалу при отриманні фериту кобальту показали, що максимум коерцитивної сили (1654,25 Ерстед) спостерігався для зразка, відпаленому за 2 години і при найнижчій температурі (550 °C) [6].

Автори [7] встановили, що значення намагніченості насичення для наночастинок, отриманих різними методами, знаходяться в діапазоні від 49 до 95 А м²/кг через відмінності в стехіометрії, розподілі катіонів за підґратками. Причому варіації густини дефектів і форми нанокристалів визначають розподіл полів перемикання та ефективну магнітну анізотропію, яка досягає $\approx 1 \times 10^7$ Ерґ см⁻³ для наночастинок фериту кобальту розміром 9 нм, покритих олеїною кислотою.

При використанні гідротермального методу з підвищенням температури відпалу як намагніченість насичення, так і залишкова намагніченість збільшувалися, тоді як коерцитивна сила зменшувалася, що пов'язано з переходом від однодоменної до багатодоменної структури при перетині критичного розміру ~ 40 нм [8]. Схожа залежність встановлена також у роботі [9]. Автори розглянули залежність структурних і магнітних властивостей співсадженого фериту кобальту від температури прожарювання. З підвищенням температури прожарювання розмір кристалітів збільшується. Крім того, результати рентгенофазового аналізу вказують, що перерозподіл катіонів відбувається зі збільшенням температури прожарювання. У результаті намагніченість насичення зростає з температурою прожарювання, досягаючи 62,30 А м²/кг.

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Проведений аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що питання вибору оптимальної рідкофазної технології є надзвичайно важливим. Використання плазмової технології, що відрізняється екологічністю, відсутністю додаткових реагентів та короткотривалістю впливу на розчин є перспективним. Тобто попри велику кількість робіт, що присвячені удосконаленню технологій синтезу фериту кобальту, на теперішній час немає достатньої інформації щодо розгляду цього наукового питання. Необхідні залежності можна отримати, виконавши планування експериментів, що дозволяє оцінити вплив декількох факторів одночасно на функцію відгуку.

Метою статті є дослідження синтезу фериту кобальту плазмохімічним методом та вивченні впливу параметрів синтезу на коефіцієнти поглинання електромагнітного випромінювання, фазовий склад і магнітні властивості.

Виклад основного матеріалу. Отримання зразків здійснювалося шляхом зливання при безперервному перемішуванні відповідної суміші 0,5 М розчинів кобальт(II) сульфату, ферум(II) сульфату з необхідним мольним співвідношенням катіонів кобальту до феруму. Необхідне рН отримували шляхом додавання розчину 1М NaOH, з подальшою обробкою плазмовим розрядом.

Концентрація катіонів кобальту визначалася комплексонометрично, катіонів феруму-перманганатним і біхроматним методами. Для контролю ходу реакції реактор був забезпечений електродною системою, що включає в себе скляний електрод ЕСЛ 43-07 для вимірювання рН, платиновий електрод для вимірювання окисно-відновного потенціалу і електрод порівняння ЕВЛ-1МЗ. Всі осади промивалися до негативної реакції на сульфат-іон. Після витримки осад відокремлювали шляхом магнітної сепарації. Відмиті і відфільтровані осади сушили за температури 130°C. Відносні магнітні властивості визначалися вібраційним магнітометром. Намагніченість насичення визначали з побудованої петлі гістерезису. Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Со-K α випромінюванні ($\lambda=1.7902$ А). Ідентифікацію сполук проводили шляхом порівняння міжплощинних розташувань (d , А) і відносних інтенсивностей експериментальної кривої за даними електронної картки PCPDFWIN. Зйомка проводилась на кутах 10-90 град. Фазовий аналіз проводився з кроком 0,1 град, тривалість 5 с. Вимірювання коефіцієнта поглинання для феритів проводилися за допомогою установки, що

складалася з генератора Г4-83, аналізатора спектра С4-11 та біконічного резонатора. Вимірювання проводилися на частоті 10^{10} Гц за температури 20 °С.

Спектри ЕПР були отримані за допомогою радіоспектрометра Radiopan SE/X-2543. Для характеристики сигналів ЕПР використовували резонансне поле.

На підставі попередніх експериментів, нами були обрані в якості основних технологічних параметрів, що впливають на магнітні властивості, вихідне рН розчину, час обробки плазмовим розрядом, температура проведення процесу. Як граничні умови були запропоновані наступні значення впливових чинників (табл. 1).

Таблиця 1 – Впливові фактори та їхні значення в реальному вигляді

Фактор	Назва	Одиниця вимірювання	Значення	
			максимум	мінімум
X ₁	Температура	°С	40	20
X ₂	Час проведення процесу	хвил	20	5
X ₃	рН		12,0	8,0

Був створений план повного трифакторного експерименту типу 2³, для вивчення впливу параметрів синтезу на функціональні характеристики фериту кобальту, отриманого за допомогою плазмового розряду (таблиця 2).

Таблиця 2 - План проведення експериментів в кодованому та реальному вигляді

№	Закодовані значення параметрів			Реальні значення параметрів		
	t	τ	рН	t	τ	рН
1	1	1	1	40	20	12
2	-1	1	1	20	20	12
3	1	-1	1	40	5	12
4	-1	-1	1	20	5	12
5	1	1	-1	40	20	8
6	-1	1	-1	20	20	8
7	1	-1	-1	40	5	8

У таблиці 2, (-1), (+1) являють собою закодовані значення коефіцієнтів для мінімального і максимального рівнів відповідно. На основі даних статистичного аналізу можна отримати математичну модель, що описує процес для обраних рівнів.

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

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3$$

де y_i - залежна змінна (функція відгуку)

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ - коефіцієнти, відповідні незалежним змінним,

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

β_{123} - коефіцієнт при потрійній взаємодії незалежних змінних.

Розрахунок моделей і подальша оптимізація були виконані за допомогою програми STATSGRAPHICS 10.0. Для отриманих моделей проводили перевірку значущості факторів, адекватності моделі за критерієм Фішера, аналіз дисперсії, аналіз діаграм Парето.

У таблиці 2 показана матриця для проведення повного факторного експерименту, яка використовується для вивчення впливу плазмового розряду на значення функцій відгуку (значення намагніченості насичення, коефіцієнт поглинання ЕМ випромінювання, тангенс куту втрат, резонансне поле на ЕПР спектрі), що отримані для закодованих умов, прийнятих в кожному досліді відповідно до порядкового номера зразків.

Таблиця 3 – Результати дослідження властивостей зразків, отриманих під дією плазмового розряду

№	Функція відгуку			
	Намагніченість насичення, M_s Ам ² /кг	Тангенс куту втрат електромагнітного випромінювання	Коефіцієнт поглинання, а, дБ	Резонансне поле на ЕПР спектрі, Нг, мТ
1	138,1	0,2	6,512	331,5
2	118,1	0,2	5,823	366,5
3	66,1	0,2	5,823	320
4	53,2	0,4	10,754	311
5	65,9	0,4	11,798	250,5
6	8,1	0,2	5,592	229,5
7	25,9	0,5	12,142	193
8	13,4	0,3	7,281	204,5

Закономірності зміни магнітних властивостей вивчали аналізуючи побудовані криві гістерезису. Магнітні характеристики наведено в таблиці 3 та рис. 1 (а,б,в,г). З рис. 1 видно, що висока намагніченість насичення (120-137 Ам²/кг) може бути досягнута за підвищеної температури 40°C і часі обробки (зразки 1,2). Високе значення намагніченості насичення пов'язано з утворенням фериту кобальту з високою кристалічністю та великими розмірами кристалітів. Нижчі значення намагніченості насичення (8,0-14 Ам²/кг) обумовлені утворенням немагнітних домішкових фаз оксидів та оксигідроксидів заліза (зразки 6,7,8). Статистична обробка показала, що коефіцієнт кореляції R^2 становив 0,99998, що підтверджує задовільний опис експериментальних даних.

Графік вірогідності значень (рис 1г) свідчить, що точки розташовані на прямій лінії, тобто дані розподілені нормально (відповідно до обраної моделі).

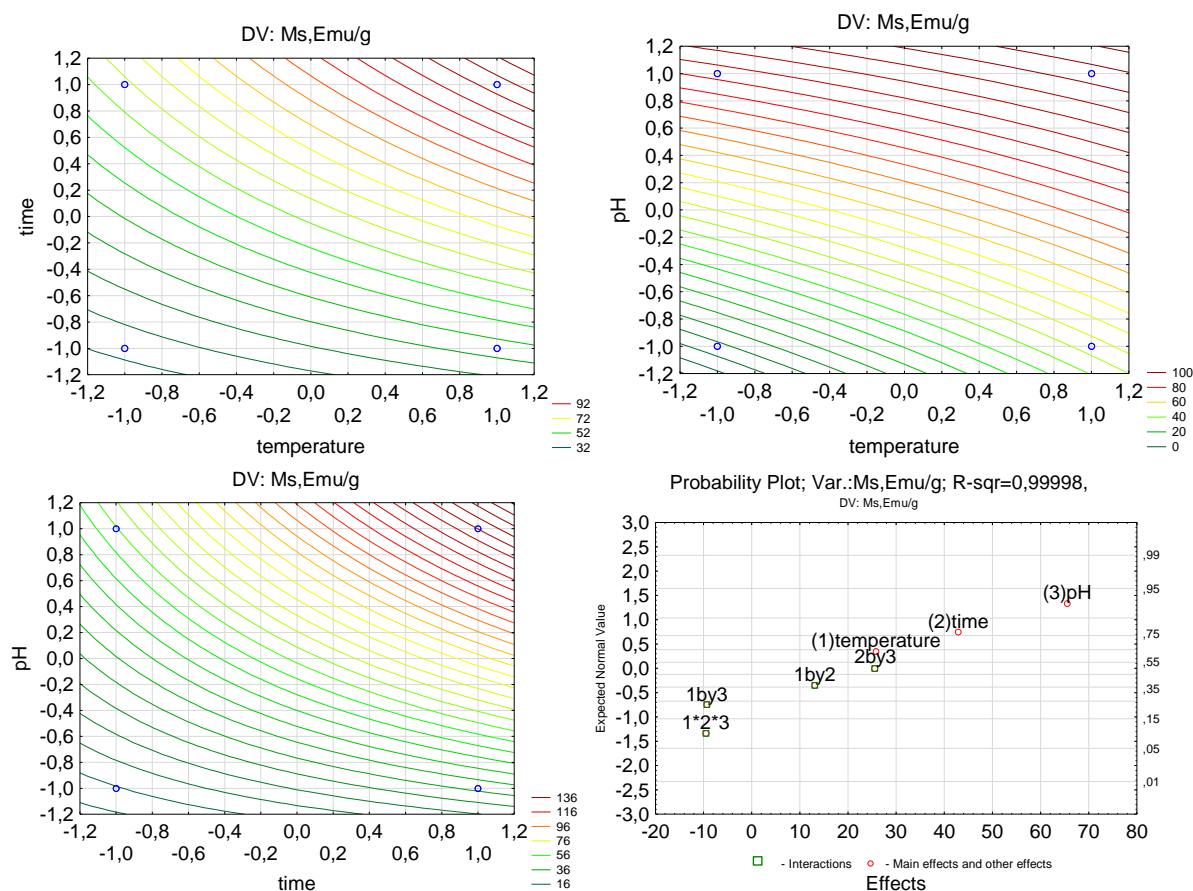


Рис. 1. Графіки залежності намагніченості насичення від параметрів синтезу а – $M_s = f(t, \tau)$, б – $M_s = f(pH, t)$, в – $M_s = f(pH, \tau)$, г – графік вірогідності значень

Порівнюючи зразки, синтезовані при різних умовах, можна стверджувати, що зразки, синтезовані при максимальних рівнях часу обробки й температури, показали досить інтенсивне поглинання електромагнітного випромінювання на частоті 10 ГГц.

Ізолінії, що представлені на рис. 2, а, б, в, підтверджують, що ступінь поглинання збільшується при збільшенні температури, часу обробки. Причому найбільший вплив чинить саме значення температури. Рисунок 1, г показує задовільний збіг розрахованих та експериментальних значень функції відгуку.

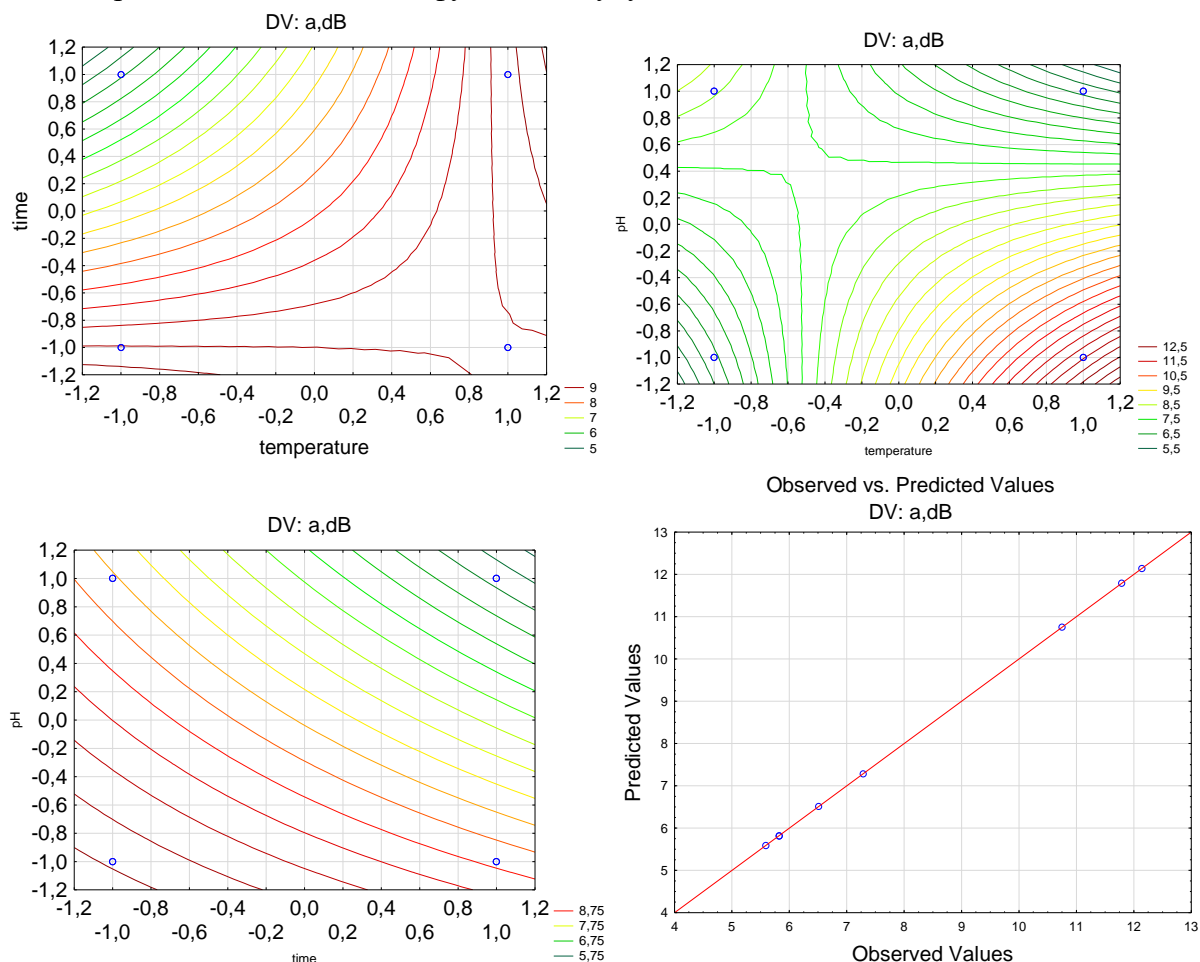


Рис. 2 Графіки залежності поглинання електромагнітного випромінювання від параметрів синтезу а-- $a=f(t, \tau)$ б-- $a=f(pH, t)$ в-- $a=f(pH, \tau)$, г - спостережувані та прогнозовані значення

Аналіз залежностей тангенса куту втрат електромагнітного випромінювання (рис. 3) показує, що індивідуальні фактори (рН, час) мають істотний і негативний вплив, температура впливає на показник значно менше (3а). У разі комбінованих ефектів, лише взаємодія між часом обробки і температурою та між рН і температурою впливають на зміну тангенса куту втрат, причому взаємний вплив рН і температури дають негативний ефект.

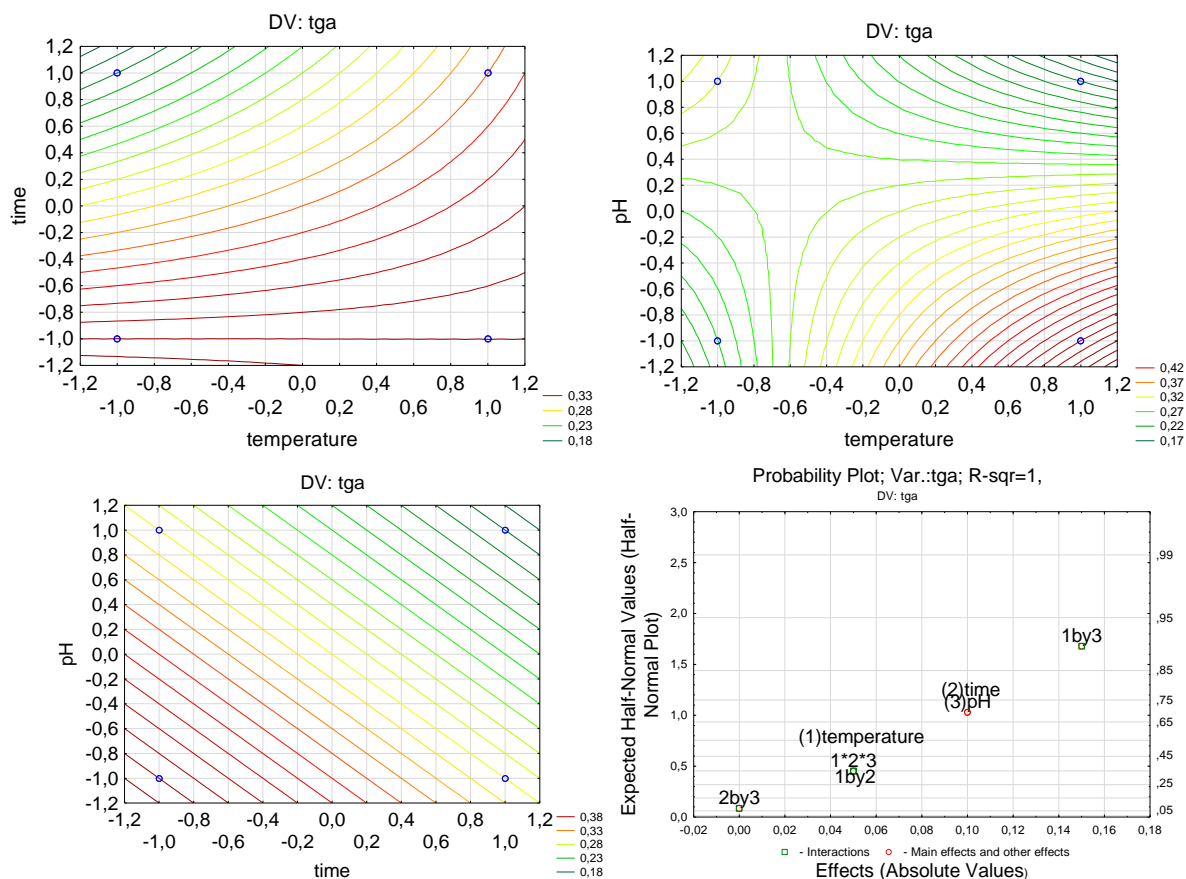
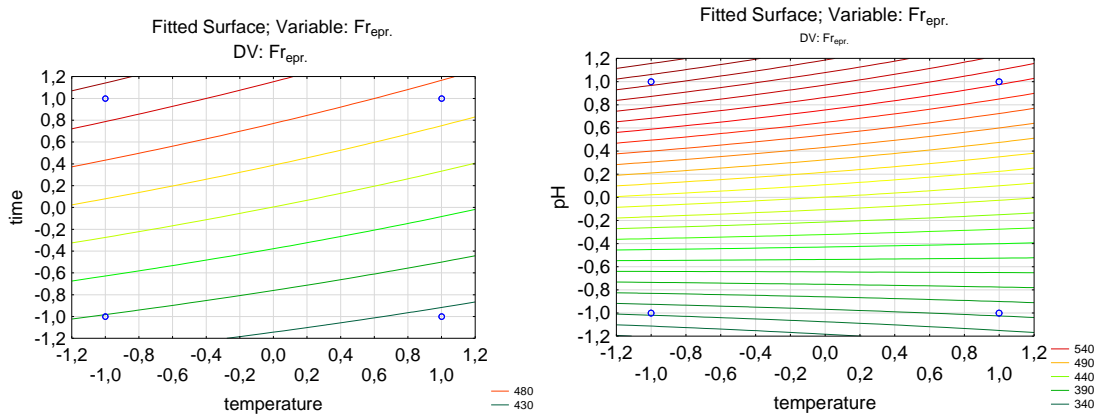


Рис. 3 Графіки залежності тангенсу кута втрат від параметрів синтезу а- $Tg=f(t, \tau)$
 б- $Tg=f(pH, t)$, в- $Tg=f(pH, \tau)$, г- графік вірогідності значень



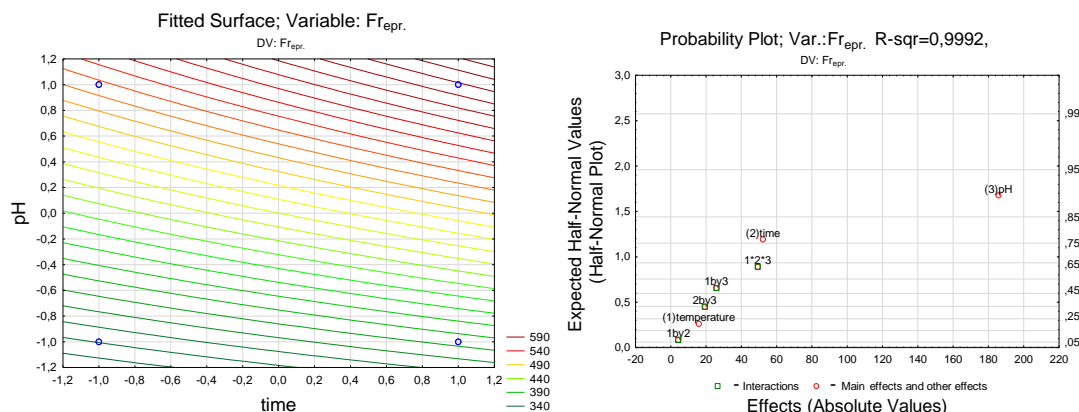


Рис. 4 Графіки залежності резонансного поля на ЕПР спектрі від параметрів синтезу а – $Hr = f(t, \tau)$; б – $Hr = f(pH, t)$; в – $Hr = f(pH, \tau)$; г – графік вірогідності значень

Взаємний вплив змінних на резонансне поле ЕПР спектрів представлено за допомогою ізоліній на рис. 4. З рис. 4 видно, що контурні лінії мають незначну кривизну, що вказує на майже лінійну залежність між змінними ($Hr = f(t, \tau)$, $Hr = f(pH, t)$). За формою контурних ліній зниження рН реакційного середовища від рівня 0 до -1, а також зниження температури синтезу від рівня +1 до -1 призводить до утворення фериту із меншими значеннями тангенса, одночасне збільшення рівня цих змінних дає протилежний ефект. Аналізуючи рис. 3 в можна побачити, що існує майже лінійна залежність між тангенсом куту втрат та температурою та часом обробки. Найбільш впливовим фактором є рН середовища та час обробки плазмовим розрядом. На основі статистичного аналізу було визначено коефіцієнт кореляції, який становить $R^2 = 0,9992$ (рис. 4, г). Очевидно, що підвищені значення коефіцієнт поглинання відповідають нижчим значенням резонансного поля.

Висновки. За допомогою повного факторного експерименту було з'ясовано вплив параметрів синтезу на намагніченість насичення CoFe_2O_4 , коефіцієнт поглинання ЕМ випромінювання, тангенс куту втрат, резонансне поле на ЕПР спектрі.

На основі аналізу кривих гістерезису показано, що високі значення намагніченості насичення (120-137 Am^2/kg) можуть бути досягнуті за підвищеної температури 40°C і часі обробки. Це пов'язано з утворенням фериту кобальту з високою кристалічністю та великими розмірами кристалітів. Нижчі значення намагніченості насичення (8,0-14 $\text{A m}^2/\text{kg}$) обумовлені утворенням немагнітних домішкових фаз оксидів та оксигідроксидів заліза.

Отримані експериментально-статистичні залежності добре описують отримані експериментальні дані і можуть бути використані для проведення оптимізації плазмохімічного синтезу. Тобто дослідження впливу параметрів синтезу на структуру та магнітні властивості дозволяє ефективно використовувати плазмохімічний синтез для регулювання властивостей наночастинок CoFe_2O_4 для різноманітних застосувань.

Список використаних джерел

1. Goldman, A. (2006). *Modern ferrite technology*. Springer US.
2. Srivastava, R., & Yadav, B. C. (2012). Ferrite materials: Introduction, synthesis techniques, and applications as sensors. *International Journal of Green Nanotechnology*, 4(2), 141–1.
3. Tamboli, Q. Y., et al. (2023). Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles: An emerging material for environmental and biomedical applications. *Journal of Nanomaterials*, 2023, 9770212.
4. Frolova, L. A., et al. (2024). Novel methods of spinel ferrites production: Mini-review. *Journal of Chemistry and Technologies*, 32(3), 662–668.
5. Gyergyek, S., et al. (2010). Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(4), 1263–1273.
6. Caldeira, L. E., et al. (2022). Correlation of synthesis parameters to the structural and magnetic properties of spinel cobalt ferrites (CoFe_2O_4): An experimental and statistical study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 550, 169128.

7. Tancredi, P., et al. (2022). Size and doping effects on the improvement of the low-temperature magnetic properties of magnetically aligned cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162432.

8. Bououdina, M., et al. (2020). Dependence of structure/morphology on electrical/magnetic properties of hydrothermally synthesised cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 493, 165703.

9. Ahmed, M. F., et al. (2025). Effect of calcination temperature on nano-cobalt ferrite synthesized by a sol-gel method for modification of its structural, morphological, magnetic, electrical and optical properties. *Materials Advances*, 6(19), 6724–6741.

References

1. Goldman, A. (2006). *Modern ferrite technology*. Boston, MA: Springer US.
2. Srivastava, R., & Yadav, B. C. (2012). Ferrite materials: introduction, synthesis techniques, and applications as sensors. *International Journal of Green Nanotechnology*, 4(2), 141-154.
3. Tamboli, Q. Y., Patange, S. M., Mohanta, Y. K., Sharma, R., & Zakde, K. R. (2023). Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles: an emerging material for environmental and biomedical applications. *Journal of Nanomaterials*, 2023(1), 9770212.
4. Frolova, L. A., Sknar, I. V., Mandryka, A. G., & Frolov, O. O. (2024). Novel methods of spinel ferrites production: mini-review. *Journal of Chemistry and Technologies*, 32(3), 662-668.
5. Gyergyek, S., Makovec, D., Kodre, A., Arčon, I., Jagodič, M., & Drogenik, M. (2010). Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(4), 1263-1273.
6. Caldeira, L. E., Erhardt, C. S., Mariosi, F. R., Venturini, J., Zampiva, R. Y. S., Montedo, O. R. K., ... & Braganca, S. R. (2022). Correlation of synthesis parameters to the structural and magnetic properties of spinel cobalt ferrites (CoFe₂O₄)—an experimental and statistical study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 550, 169128.
7. Tancredi, P., Rivas-Rojas, P. C., Moscoso-Londoño, O., Muraca, D., Knobel, M., & Socolovsky, L. M. (2022). Size and doping effects on the improvement of the low-temperature magnetic properties of magnetically aligned cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162432.
8. Bououdina, M., & Manoharan, C. (2020). Dependence of structure/morphology on electrical/magnetic properties of hydrothermally synthesised cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 493, 165703.
9. Ahmed, M. F., Yasmin, A., Biswas, B., Rahman, M. L., Khanam, J., Rakhi, R. J., ... & Sharmin, N. (2025). Effect of calcination temperature on nano-cobalt ferrite synthesized by a sol-gel method for modification of its structural, morphological, magnetic, electrical and optical properties. *Materials Advances*, 6(19), 6724-6741.

Дата першого надходження статті до видання: 01.12.2025
Дата прийняття статті до друку після рецензування: 20.12.2025

UDC 549.731.11

Liliya Frolova¹, Nadiya Prokopenko²

¹Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Inorganic Materials Technology and Ecology
Ukrainian State University of Science and Technology, (Dnipro, Ukraine)

E-mail: 19kozak83@gmail.com. ORCID <https://orcid.org/0000-0001-7970-2264>. ResearcherID: [55505810700](https://orcid.org/55505810700)

²Postgraduate Student, Department of Inorganic Materials Technology and Ecology
Ukrainian State University of Science and Technology, (Dnipro, Ukraine)

E-mail: nadya.prokopenko23@gmail.com. ORCID <https://orcid.org/0009-0002-9862-0613>. ResearcherID: [PII-7991-2026](https://orcid.org/PII-7991-2026)

STUDY OF THE INFLUENCE OF PLASMA SYNTHESIS PARAMETERS ON THE ABSORPTION AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT FERRITE

Cobalt ferrite is widely used in medicine, catalytic processes, electronic devices, sensors. When obtaining cobalt ferrite with certain characteristics, the task of choosing optimal technological schemes and synthesis conditions inevitably arises. The use of plasma technology, which is environmentally friendly, does not require additional reagents, and has a short duration of exposure to the solution, is promising.

The synthesis of cobalt ferrite by the plasma-chemical method was investigated in the work. The characterization of the ferrite series was performed using X-ray structural and X-ray phase analysis, vibrational magnetometry. Measurements of the absorption coefficient for ferrites were carried out using a setup consisting of a G4-83 generator, a C4-11 spectrum analyzer, and a biconical resonator. The measurements were carried out at a frequency of 1010 Hz at a temperature of 20 °C. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were obtained using a Radiopan SE/X-2543 radio spectrometer.

The initial pH of the solution, the plasma discharge treatment time, and the process temperature were selected as the main technological parameters affecting the properties. A full factorial experiment was used to study the influence of the plasma discharge on the response function values (saturation magnetization value, electromagnetic radiation absorption coefficient, loss angle tangent, resonance field in the EPR spectrum).

Based on the analysis of hysteresis curves, it was shown that high saturation magnetization values (120-137 Emu/g) can be achieved at an elevated temperature of 40°C and treatment time. Lower saturation magnetization values (8.0-14 Emu/g) are due to the formation of non-magnetic impurity phases of iron oxides and oxyhydroxides.

Statistical analysis allowed to quantitatively assess the influence of synthesis parameters on selected response functions. The obtained experimental-statistical models describe the obtained experimental data well and are the basis for optimization of plasma-chemical synthesis. The study of the influence of synthesis parameters on absorption and magnetic properties allows to effectively use plasma-chemical synthesis to regulate the properties of CoFe_2O_4 nanoparticles for various applications.

Keywords: cobalt ferrite, plasma-chemical synthesis, X-ray phase analysis, full factorial experiment, saturation magnetization, absorption coefficient.

Fig.: 4. Table: 3. Bibliography: 9.