CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Volume 2023 | Number 1

Article 3

March 2024

SYNTHESIS OF Fe3BO6 NANOPARTICLES BY CHEMICAL DEPOSITION TO OBTAIN Nd-Fe-B MAGNETICALLY HARD ALLOY

Odilzhon ABDURAKHMONOV Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru

Marat ALISULTANOV University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, alisultanov.marat@mail.ru

Sherzod ABDURAKHMONOV Almalyk branch of the National Research Technological University "MISiS", Almalyk, Uzbekistan, sherzod028@gmail.com

Aytan MURADOVA University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, aytanmuradova@gmail.com

Follow this and additional works at: https://cce.researchcommons.org/journal

Recommended Citation

ABDURAKHMONOV, Odilzhon; ALISULTANOV, Marat; ABDURAKHMONOV, Sherzod; and MURADOVA, Aytan (2024) "SYNTHESIS OF Fe3BO6 NANOPARTICLES BY CHEMICAL DEPOSITION TO OBTAIN Nd-Fe-B MAGNETICALLY HARD ALLOY," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2023: No. 1, Article 3. DOI: 10.34920/cce202313

Available at: https://cce.researchcommons.org/journal/vol2023/iss1/3

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

SYNTHESIS OF Fe3BO6 NANOPARTICLES BY CHEMICAL DEPOSITION TO OBTAIN Nd-Fe-B MAGNETICALLY HARD ALLOY

Odilzhon ABDURAKHMONOV⁴ (odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru), Marat ALISULTANOV² (alisultanov.marat@mail.ru), Sherzod ABDURAKHMONOV³ (sherzod028@gmail.com), Aytan MURADOVA² (aytanmuradova@gmail.com) 'Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan ²University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia ³Almalyk branch of the National Research Technological University "MISiS", Almalyk, Uzbekistan

The purpose of this work is the synthesis of $F_{2}BO_{6}$ nanoparticles for use as the main component in the chemical method for obtaining nanostructured Nd-Fe-B alloys. Amorphous $Fe_{3}BO_{6}$ nanoparticles prepared by chemical precipitation, FeCl₃, and NaBH₄ precipitant were used as precursors. Thermal treatment yielded $Fe_{3}BO_{6}$ crystalline nanoparticles. To determine the thermal effects and phase transitions were carried out: thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry (TG-DSC) and X-ray phase analysis (XRF). The morphology of the obtained nanoparticles was studied using scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). It has been established that at a temperature of 530 °C, the complete formation of $Fe_{3}BO_{6}$ - 3α -Fe₂O₃ occurs. The shape of the resulting $Fe_{3}BO_{6}$ - 3α -Fe₂O₃ particles is incorrect, the average diameter of the nanoparticles was 50 ± 10 nm.

Keywords: nanostructured alloy Nd-Fe-B, nanoparticles, iron borate, Fe₃BO₆, chemical precipitation

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГезВО6 МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТВЕРДОГО СПЛАВА Nd-Fe-B

Одилжон АБДУРАХМОНОВ¹ (odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru), Mapam АЛИСУЛТАНОВ² (alisultanov.marat@mail.ru), Шерзод АБДУРАХМОНОВ³ (sherzod028@gmail.com), Айтан МУРАДОВА² (aytanmuradova@gmail.com) ',Ташкентсий химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан ²Российский химико-технологический университет, Москва, Россия ³Алмалыкский филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Алмалык, Узбекистан

Целью данной работы является синтез наночастиц Fe₃BO₆ для использования в качестве основного компонента в хими-ческом методе получения наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B. Методом химического осаждения были получены аморфные наночастицы Fe₃BO₆, в качестве прекурсоров использовали FeCl₃ и осадитель NaBH₄. Термической обработкой были получены кристаллические наночастицы Fe₃BO₆, Для определения термических эффектов и фазовых переходов были проведены: термогра-виметрический анализ, дифференциально сканирующая калориметрия (TГ-ДСК) и рентгенофазовый анализ (PФA). Морфологию полученных наночастиц исследовали с помощью, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (CЭМ и ПЭМ). Уста-новлено, что при температуре 530 °C происходит полное образование Fe₃BO₆3α-Fe₂O₃. Форма полученных частиц Fe₃BO₆-За-Fe₂O₃ неправильные, средний диаметр наночастиц составил 50±10 нм.

Ключевые слова: наноструктурированный сплав Nd-Fe-B, наночастицы, борат железа, Fe₃BO₆, химическое осаждение

MAGNIT QATTIQ Nd-Fe-B QOTISHMALARINI OLISH UCHUN, KIMYOVIY CHO'KTIRISH USULI BILAN Fe $_3BO_6$ NANOZARRACHALARI SINTEZI

Odiljon ABDURAXMONOV¹ (odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru), Marat ALISULTANOV² (alisultanov.marat@mail.ru), Sherzod ABDURAXMONOV³ (sherzod028@gmail.com), Aytan MURADOVA² (aytanmuradova@gmail.com) 'Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston ²Rossiya kimyo-texnologiya universiteti, Moskva, Rossiya ³"MISIS" milliy tadqiqot texnologik universiteti Olmaliq filiali, Olmaliq, O'zbekiston

Ushbu ilmiy ishning maqsadi nanostrukturali Nd-Fe-B qotishmalarini kimyoviy usulda olish maqsadida asosiy komponent sifatida foydalanish uchun Fe_3BO_6 nanozarrachalarini sintez qilishdir. Amorf Fe_3BO_6 nanozarrachalari kimyoviy cho'ktirish usuli bilan olingan, prekursorlar sifatida $FeCl_3$ va NaBH₄ eritmalari ishlatildi. Termik ishlov berish natijasida Fe_3BO_6 kristalli nanozarrachalar hosil bo'ldi. Issiqlik effektlari va fazaviy o'tishlarni aniqlash uchun termogravimetrik tahlil, differentsial skanerlash kalorimetri (To-DSK) va rentgen fazali tahlil (RFT) o'tkazildi. Olingan nanozarrachalarning morfologiyasi skanerlash va transmission elektron mikroskop (SEM va TEM) yordamida o'rganildi. Aniqlanishicha, 530 °C haroratda Fe_3BO_6 3a- Fe_2O_3 ning to 'liq hosil bo'lishi sodir bo 'ladi. Hosil bo 'lgan Fe_3BO_6 '3a- Fe_2O_3 zarrachalarining shakli noto 'g'ri, nanozarrachalarning o'rtacha diametri 50 ± 10 nm tashkil etdi.

Kalit so'zlar: nanostrukturali gotishma Nd-Fe-B, nanozarralar, temir borati, Fe₁BO₆, kimvoviv cho'ktirish

DOI: 10.34920/cce202313

Введение

На сегодняшний день постоянные магниты Nd-Fe-B стали незаменимыми компонентами во многих высокотехнологичных продуктах, включая жесткие диски большой емкости, аппараты магнитно-резонансной томографии, ветряные генераторы и двигатели для электрических и гибридных транспортных средств [1]. Магнитные поля, создаваемые редкоземельными магнитами, сопоставимы с магнитными полями электромагнитов, при этом редкоземельные магниты не требуют затрат энергии и отличаются компактностью [2].

Магнитные характеристики постоянного магнита Nd-Fe-B зависят от методов их получения [3]. Наноструктурирование сплава Nd-Fe-B позволяет получать магнитные материалы на их основе с высокими магнитными характеристиками [4].

Следует отметить, что для получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B требуется разработка новых методов получения. Известно, что основными методами получения наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B являются физические, такие как дуговая плавка [5], прядение из расплава [6], механическое измельчение [7]. Однако физические методы имеют ряд недостатков, таких как высокая энергозатратность, длительность процесса производства, сложность контроля гранулометрического состава [8]. В отличие от физических, химические методы позволяют получать материалы с контролируемым гранулометрическим составом [4].

На сегодняшний день в литературе представлены следующие химические методы получения: золь-гель [9], микроволновый синтез [10], темплатный синтез [11], гидротермальные методы [12] и др.

Ранее мы сообщали о химическом синтезе наночастиц сплава Nd-Fe-B [13, 14]. Для получения наноструктурированного сплава Nd-Fe -В в вышеуказанной работе, важна однородность и большая удельной площадь поверхности исходных наночастиц Nd₂O₃, Fe₂O₃ и Fe₃BO₆, используемых в качестве основных компонентов для получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B. Эти факторы очень важны для высокой реакционной способности и низкой температуры образования наноструктурированного сплава Nd-Fe-B. Кроме того важна чистота полупродуктов Nd₂O₃, Fe₂O₃ и Fe₃BO₆ [15]. Методом химического осаждения можно получить наночастицы без применения органических соединений.

Опубликовано небольшое количество работ по синтезу наночастиц Fe₃BO₆ различных форм. Были разработаны несколько методов получения Fe₃BO₆, такие как: темплатный синтез [16], микроволновый синтез [17], гидротермальный [18] и др. Химический метод осаждения технологически прост и отличается от других методов не большой продолжительностью.

Целью данной работы является синтез наночастиц Fe₃BO₆, для использования в качестве основного компонента в химическом методе получения наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B.

Методы исследования

Синтез наночастиц Fe₃BO₆ осуществляли методом химического осаждения.

Уравнение реакции, протекающей при

образовании наночастиц Fe₃BO₆ и Fe: 3FeCl₃+9NaBH₄+30H₂O \rightarrow Fe₃BO₆↓+8B(OH)₃ +36H₂↑+9NaCl (1) 2FeCl₃+6NaBH₄+18H₂O \rightarrow 2Fe↓+6B(OH)₃ +21H₂↑+6NaCl (2)

В качестве соединениз железа был использован FeCl₃, в качестве осадителя выступал NaBH₄. При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (600 об/мин) к 0,003 М раствору FeCl₃ с помощью перистальтического насоса по каплям добавляли 0,02 М раствор NaBH₄. При синтезе раствор из светло-желтого цвета стал бесцветным, и происходило интенсивное выделение газа с осаждением черного вещества. Осадок отделяли от раствора с помощью неодимового постоянного магнита, полученный осадок три раза промывали бидистиллированной водой. Затем осадок высушивали при температуре 100 °С в течение 2 ч для удаления воды. Для получения наночастиц Fe₃BO₆ полученный осадок прокаливали при 540 °С в атмосфере воздуха в течение 2 ч.

Для определения размера и формы наночастицы был использован просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-100CX (JEOL, Япония). Размеры экспериментальных образцов определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного диапазона ZetasizerNanoZS (Malvern, Великобритания). Также для определения размера, формы и химического состава экспериментальных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-6510LV (JEOL, Япония) с приставкой энергодисперсионного спектрометра для электронно-зондового микроанализа (ЭЗМ) SSD X-Max Inca Energy (Oxford Instruments, Великобритания) в режиме дифракции обратно отраженных и вторичных электронов для точечного, поверхностного анализов и картирования поверхности образца. Съёмку дифрактограмм проводили на приборе D2 PHASER (Bruker-AXS, Германия), излучение Cu K, фильтр – Ni, с графитовым монохроматором (λ=1,54178 Å). Режим трубки (Cu) 10 мА, 30 кВ. Диапазон значений угла 20 – от 10 до 80°, шаг 0,02°, щель 0,6 мм, выдержка в точке – 1 сек, дискриминатор по энергиям – 0,17-0,23 кэВ. Расшифровку спектра и расчёт фазового состава осуществляли с помощью библиотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения. Термический анализатор (STA 449 F5 Jupiter, NE-TZSCH, Германия) использовали для записи профилей термогравиметрической / сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) для свежеприготовленного образца бората железа с начальной массой 12,50 мг. Анализ проводили в инертной атмосфере азота, образцы прогревали до 600 °C со скоростью увеличения температуры 10 °C/ мин. Отжиг образцов проводили в муфельной печи NABERTHERM (Nabertherm, Германия).

Результаты и их обсуждение

Морфологию и элементный состав, синтезированных наночастиц Fe_3BO_6 изучали с помощью СЭМ и ЭЗМ. На рисунке 1 представлены СЭМ изображения и распределения по размерам Fe_3BO_6 , полученных при концентрациях NaBH₄ 0,01 и 0,02 М. Можно заметить, что полученные при концентрации NaBH₄ 0,01 М, наночастиц бората железа образуют агрегаты (рис. 1а). По результатам ДСР, средний размер наночастиц составляет 55±13 нм (рис. 26). Наночастицы бората железа, полученные при концентрации NaBH₄ 0,02 М (рис. 3в), также образуют агрегаты. По результатам ДСР, средний размер наночастиц составляет 40±7 нм (рис. 3г).

1'2023

Для дальнейших исследований использовали НЧ Fe₃BO₆, полученные при концентрации 0,02 M NaBH₄.

Для исследования влияния температуры на кристаллизацию полученных наночастиц Fe₃BO₆ проводили ДСК/ТГ анализ. На рисунке 2 представлены кривые ДСК/ТГ: жирной линией – ДСК и тонкой линией – ТГ. На кривой ТГ анализа (рис. 2) можно наблюдать три отчетливые стадии потери массы. Первая стадия потери массы происходила постепенно, между 21-90 °С. В этом диапазоне на кривой ДСК был обнаружен один эндотермический пик при 80 °С. Потеря массы составила 1,39%, и эта потеря массы связана с удалением присутствующей на поверхности образца воды

Второй стадии соответствует потеря массы 2,99%, происходящая в диапазоне температур 90-300 °С, что связано с дегидратацией ОН- групп. На кривой ДСК был обнаружен экзотермический пик при температуре 300 °С. На третьей стадии наблюдается незначительное увеличение массы 1,96%, происходящее в диапазоне температур 300-600 °С, что связано с полной кристаллизацией образца. На кривой ДСК так же был обнаружен экзотермический пик при температуре 530 °С.



Рисунок 1. СЭМ изображения и распределения по размерам НЧ Fe₃BO₆, полученных при концентрациях NaBH₄: а, б - 0,01 М, в, г - 0,02 М.

CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Для подробного изучения изменений,



Рисунок 2. Кривые ДСК и ТГ анализа образца Fe₃BO₆.

происходящих в образце, при выше указанных термических эффектах ДСК/ТГ, провели термическую обработку образцов при температурах 300 и 530 °С. Полученные образцы после термической обработки исследовали с помощью РФА. На рисунке 3 представлены дифрактограммы образцов, полученных при температурах: а - 100 °С, б - 300 °С, в – 530 °С. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 100 °С, (рисунок 3а) был обнаружен один отчетливый пик, при 20=33,21° который относится к Fe₃BO₆, по данным ICDD № 01-073-1385. Доля аморфной фазы данного образца составила 95%.

На дифрактограмме образца, полученного при температуре 300 °С (рис. 3б), был выявлен еще один отчетливый пик при 20=35,66° который относится к Fe₃BO₆, по данным ICDD



Рисунок 3. Дифрактограммы порошков Fe_3BO_6 · Fe_2O_3 , полученных при температуре: a – 100 °C; б – 300 °C; в – 530 °C.

№ 01-073-1385. Доля аморфной фазы данного образца составляет 86%.

Дифрактограмма образца, полученного при температуре 530 °С представлена на рисунке 3в. По данным РФА, порошки состоят из 74,4% α-Fe₂O₃ и 25,6% Fe₃BO₆. По данным JCPDS №96-210-1168, α-Fe₂O₃ имеет тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой R-3с (167) и параметрами решетки: a=b=5,0 и с=13,8 Å. По данным ICDD №01-073-1385, Fe₃BO₆ имеет орторомбическую кристаллическую структуру с пространственной группой Рпта (62) и параметрами решетки: a=4,5, b=8,5 и с=10,0 Å.

На рисунке 4 представлено ПЭМ изображение и распределение по размерам НЧ $Fe_3BO_6 \cdot \alpha$ - Fe_2O_3 , полученных при температуре 530 °C. Установлено, что частицы имеют неправильную форму, средний размер наночастиц $Fe_3BO_6 \cdot \alpha$ - Fe_2O_3 составляет 50 ± 10 нм (рис. 4б).

Полученные наночастицы Fe₃BO₆·3α-Fe₂O₃ при температуре 530 °C применяются в качестве основного компонента для химического синтеза наноструктурированного сплава Nd-Fe-B, и позволяют получать постоянные магниты с высокими магнитными характеристиками.

Заключение

Методом химического осаждения с последующим термической обработкой были получены наночастицы Fe₃BO₆·3α-Fe₂O₃. В результате химического осаждения были получены наночастицы Fe₃BO₆ со средним размером 40±7 нм и долей морфные фазы 95%. Было



Рисунок 4. Наночастицы Fe₃BO₆·3α-Fe₂O₃·полученные при температуре 530°C: а – ПЭМ изображение; б – распределение по размерам.

установлено, что после термической обработки при температуре 300 °C происходит полная дегидратация OH- с образованием менее аморфных (86%) наночастиц Fe₃BO₆. Увеличение температуры до 530 °С приводит к образокристаллизованных ванию наночастиц Fe₃BO₆·3α-Fe₂O₃. Средний размер полученных наночастиц $Fe_3BO_6 \cdot 3\alpha$ - Fe_2O_3 составил 50 ± 10 нм.

Полученные наночастицы $Fe_3BO_6 \cdot 3\alpha$ -Fe₂O₃применяли в качестве основного компонента для химического синтеза наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.

REFERENCES

- Coey J.M.D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. Engineering, 2020, 6/2, 119-131. DOI: 10.1016/j.eng.2018.11.034 1.
- 2. Straka P., Zezulka V. Linear structures of Nd-Fe-B magnets: Simulation, design and implementation in mineral processing - A review. Minerals Engineering, 2019, 143, 105900. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.105900
- Liu Z., He J., Ramanujan R.V. Significant progress of grain boundary diffusion process for cost-effective rare earth permanent magnets: A review. 3. Materials & Design, 2021, 209, 110004. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.110004
- 4. Rahimi H., Ghasemi A., Mozaffarinia R., Tavoosi M. Coercivity enhancement mechanism in Dy-substituted Nd-Fe-B nanoparticles synthesized by sol-gel base method followed by a reduction-diffusion process. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 429, 182-191. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.01.041
- Guozhi X., Yuping W., Lin Xiaoyan L. et al. Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling in melt-spun NdFeB nanocomposites. Journal 5. of non-crystalline solids, 2006, 352/21-22, 2137-2142. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.069
- Wang X.-C., Yue M., Zhang D.-T. Numerical simulation of single roller melt spinning for NdFeB alloy based on finite element method. Rare 6. Met., 2020, 39/10, 1145-1150.
- 7. Mohammadi M., Ghasemi A., Tavoosi M. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline Fe and Fe-B magnetic alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 419, 189-197. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.06.037
- Deheri P.K., Shukla S., Ramanujan R.V. The reaction mechanism of formation of chemically synthesized Nd₂Fe₁₄B hard magnetic nanoparticles. 8. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 186, 224-230. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.11.022
- Rahimi H., Ghasemi A., Mozaffarinia R., Tavoosi M. Magnetic properties and magnetization reversal mechanism of Nd-Fe-B nanoparticles syn-thesized by a sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 444, 111-118. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.08.011
- Tan X., Parmar H., Zhong Y., Chaudhary V., Ramanuja R.V. Effect of Dy substitution on the microstructure and magnetic properties of high (BH)max Nd-Dy-Fe-Co-B nanoparticles prepared by microwave processing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 471, 278-285. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.09.017
- Wakayama H., Yonekura H. Use of block copolymer templates for chemical synthesis of Nd₂Fe₁₄B nanocomposites with controlled magnetic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 227, 265-268. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.01.073
 Wang L., Zhang M. Study on synthesis and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B nanoparticles prepared by hydrothermal method. *Journal of Magnetic Materials*, 2020, 507, 166841. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166841

- 13. Abdurakhmonov O. E. et al. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy Nd₁₅Fe₇₈B₇. Journal of Physics: Conference Series. - IOP Publishing, 2020, 1688/1, 012001.
- 14. Abdurakhmonov O.E. i dr. Khimicheskiy metod sinteza nanoporoshkov Nd₂Fe₁₄B [Chemical method for the synthesis of Nd₂Fe₁₄B nanopowders]. Khimicheskaya promyshlennost' segodnya, 2022, 1, 14-25.
- Abdurakhmonov O. E. et al. The Effect of Annealing Temperature on Crystallization of Nd₂O₃ Nanoparticles Synthesized by the Deposition Method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, 67/7, 1118-1124.
- Kumari K., Ram S., Kotnala R. K. Self-controlled growth of Fe3BO6 crystallites in shape of nanorods from iron-borate glass of small templates. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129/3, 1020-1026. DOI:10.1016/j.matchemphys.2011.05.051
- 17. Kumari K. Structural, vibrational and surface analysis of Fe₃BO₆ nanoplates synthesized by combustion method. Journal of Molecular Structure, 2018, 1165, 293-298.
- Shi X., Chang C., Xiang J., Xiao Y. Synthesis of nanospherical Fe₃BO₆ anode material for lithium-ion battery by the rheological phase reaction method. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181/9, 2231-2236. DOI:10.1016/j.jssc.2008.05.025