

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ФРОЛОВА Лілія Анатоліївна

УДК 66.08+549.731.11+541.182: 546.302

ДИСЕРТАЦІЯ
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ГІДРОФАЗНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ
ІШПІНЕЛЬНИХ ФЕРИТІВ 3d-МЕТАЛІВ

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Л. А. Фролова

Науковий консультант Сухий Костянтин Михайлович, доктор технічних наук,
професор

Дніпро – 2021

АНОТАЦІЯ

Фролова Л. А. Фізико-хімічні основи гідрофазної технології одержання шпінельних феритів 3d-металів. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01– технологія неорганічних речовин. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої проблеми створення фізико-хімічних основ плазмової технології одержання феритів 3d-металів різного складу з високими магнітними, фотокаталітичними властивостями, принципів регулювання та прогнозування їх функціональних властивостей, розробці ресурсозберігаючих технологій їх отримання.

З використанням оригінальної комплексної методики дослідження процесу співосадження, що вміщує потенціометричне титрування, метод залишкових концентрацій, циклічну вольтамперометрію, вимірювання електропровідності, математичне моделювання, встановлено механізм процесу співосадження гетерополігідроксидів в системах $\text{Ni}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$, $\text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$, $\text{Zn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$, $\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$, $\text{Cu}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$.

За допомогою експериментальних та теоретичних досліджень встановлено, що визначальним для спільного осадження ферум(II)-кобальт(II), ферум(II)-нікель(II), ферум(II)-манган(II), ферум(II)-цинк, ферум(II)-купрум(II) гідроксидів є процес комплексоутворення гетерополі-гідроксокомплексів ферум(II) та M(II) (де M=Co, Ni, Zn, Mn, Cu). Встановлено, що в системах $\text{Ni}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$, $\text{Zn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$, $\text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$ в процесі співосадження формуються стійкі передструктури.

В системі $\text{Cu}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-$ формування проміжного комплексу не відбувається, що призведе до послідовного осадження гідроксидів. В системі

$\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ формуються нестійкі проміжні комплекси, що при підвищенні рН легко руйнуються, таким чином співосадження не відбувається.

Встановлено три можливі механізми процесу спільного осадження. Експериментальні та теоретичні дослідження показали, що ступінь співосадження зменшується відповідно до наступного порядку: $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Визначені закономірності утворення фаз при використанні осаджувачів різної природи. Використання карбаміду, амоній гідрокарбонату, амоній карбонату потребує мольного співвідношення компонентів $n=6-8$ і температури $60-100^\circ\text{C}$. Оптимальним осаджувачем обрано натрій гідроксид.

Показана можливість отримання шпінельних феритів гідрофазним методом під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми (КНП). Побудовані діаграми Пурбе, запропоновано і експериментально обґрунтовано перебіг феритизації під дією КНП. Показано, що в ряді розглянутих катіонів, область існування оксидних сполук зменшується наступним чином: $\text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Теоретично розраховані області існування відбивають загальні закономірності утворення феритів.

Встановлено, що процес феритизації та фазовий склад кінцевих продуктів в системах, що містять декілька катіонів металів ($\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$), визначаються стійкістю утворених гетерополігідроксидів на стадії спільного осадження. Встановлено перебіг реакцій, з утворенням сполук різного фазового складу під дією КНП, в залежності від вихідного рН.

Застосування математичного моделювання дозволило встановити оптимальні умови синтезу феритів під дією КНП. Вивчення феритизації в системі $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ та $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ показало, що коерцитивна сила максимальна для магнітожорстких кобальтових феритів. Результати експериментального дослідження показали, що магнітні властивості варіюються в основному в залежності від вихідного рН. Для CoFe_2O_4 при $\text{pH}=8$ – $M_s=8,1$ Ам²/кг, при $\text{pH}=12$ –

$M_s=118,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, для NiFe_2O_4 намагніченість насичення змінюється від $10,12 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=8$) до $108 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=11$) та $51,25 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=12$). Тобто для утворення шпінельної структури необхідно забезпечення оптимального значення pH , що забезпечує гальмування швидкості окиснення на першому етапі формування проміжної сполуки.

На основі запропонованих кристалохімічних моделей визначено розподіл катіонів за октаедричним та тетраедричним підґратках шпінельних феритів в системах $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$). Встановлено основні кристалохімічні показники феритів $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, де $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$. Зі зменшенням значення x ступінь оберненості шпінелі зменшується, що приводить до збільшення магнітних властивостей у випадку синтезу феритів $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, де $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, тобто метал, що має магнітний момент менше, ніж у Fe^{3+} ($\mu(\text{Ni}^{2+})=2$, $\mu(\text{Co}^{2+})=3$).

Зниження намагніченості насичення зі збільшенням вмісту катіонів нікелю та кобальту свідчить про їх переважне розташування у октаедричних позиціях. Найбільші магнітні характеристики феритів нікелю, мангану та кобальту відповідають співвідношенню $x=0,75$. Формування змішаної структури дає змогу отримувати ферити з високими магнітними характеристиками для нестехіометричних складів, що дозволяє знизити концентрацію катіонів кобальту та нікелю у феритах.

За допомогою симплекс-решітчастого методу планування експерименту встановлено вплив вмісту катіонів на фазовий склад та структурні характеристики, магнітні властивості феритів в потрібних системах $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$). Спостерігається зменшення намагніченості насичення зі збільшенням вмісту катіонів цинку у системах Mn-Zn ($111,7\text{--}3,75 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), Co-Zn ($105,41\text{--}3,75 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), Ni-Zn ($26,05\text{--}3,75 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$). Значення коерцитивної сили найбільше для CoFe_2O_4 – 1124 Ерстед.

Встановлена кореляція зміни намагніченості насичення з ЕПР спектрами в потрібних феритових системах. Практично повний збіг ізоліній

для графіків $M_s = f(\text{Ni, Co, Zn})$ і $H_r = f(\text{Ni, Co, Zn})$ дозволяє припустити, що основним фактором, який визначає магнітні властивості фериту, є розподіл катіонів по підreshітках.

Встановлено високу фотокаталітичну активність синтезованих плазмовим методом феритів. Ферити можна використовувати як в діапазоні довжини хвиль, що відповідає спектру сонячного випромінювання, так і в УФ-випромінюванні.

Значення ширини забороненої зони для CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 становило відповідно 1,58 еВ, 1,55 еВ, 1,9 еВ. Зі збільшенням вмісту катіонів Zn^{2+} вона збільшується з 1,63 до 1,9 еВ. Синтезовані наноферити мають енергію забороненої зони між 1,55 і 1,9 еВ. Найбільш ефективними фотокаталізаторами були композитні ферити.

Встановлено, що каталітична активність феритів в реакціях деструкції органічних сполук залежить від окисно-відновних потенціалів катіонів, які входять до октаедричних позицій. Ступінь деструкції органічних сполук складає 65-99%. Максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу $M^{\text{I}}_{0,33}M^{\text{II}}_{0,67}\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $M^{\text{II}}=\text{Zn, Mn}$, $M^{\text{I}}=\text{Co, Ni}$.

Було встановлено роль катіону в процесі деструкції органічних сполук (4-нітрофенол, метиленовий синій, диклофенак натрію, стрептоцид, тетрациклін та ін.). Найбільш ефективним каталізаторами були композиційні кобальт-цинк-манганвміщуючі ферити, при цьому вміст мангану не повинен перевищувати 0,67.

Використання методу планування експерименту з варіюванням факторів (концентрація H_2O_2 , концентрація фотокаталізатору, час обробки) дозволило визначити, які саме змінні найбільш впливові в процесі деструкції 4-нітрофенолу (4-НФ). Підвищення часу обробки привело до збільшення ступеню деградації 4-НФ. Вплив концентрації перекису водню та каталізатору має екстремальний характер. Встановлена наступна значимість факторів: $t_{\text{об}} > V_{\text{H}_2\text{O}_2} > m_{\text{кат}}$. Крім того, дисперсійний аналіз показав,

узгодженість між експериментальними та теоретично визначеними даними, тобто отримана математична модель адекватна.

Запропоновано склади феритів, одержані плазмовим методом, які забезпечують високі фізико-хімічні властивості одержаних продуктів, що підтверджують акти випробувань та впровадження.

Створено фізико-хімічні основи технології отримання феритів гідрофазним методом. Запропоновано принципову технологічну схему процесу отримання фотокаталізаторів, з використанням в якості вихідної сировини ферум(II) сульфату.

Одержані композиційні ферити пройшли успішні дослідницькі та виробничі випробування в умовах ТОВ «ЛЕКОПРО», лабораторії фізико-хімічних вимірювань Інституту проблем природокористування та екології НАН України, ТОВ «КПД», на ПрАТ «ІНТЕРКОРН КОРН ПРОСЕССІНГ ІНДАСТРІ», КП «Дніпроводоканал».

Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ при підготовці фахівців за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія».

Впровадження розроблених фотокаталізаторів дозволить поліпшити якість очищення стічних вод фармацевтичних підприємств від органічних сполук, якість води поверхневих водойм.

Ключові слова: ферити, фотокаталізатор, співосадження, подвійні шаруваті гідроксиди, феритизація, структура шпінелі, наночастинки, намагніченість насичення, коерцитивна сила

SUMMARY

Frolova L.A. Physico-chemical bases of hydrophase technology of production of spinel ferrites of 3d-metals. – Qualification scientific work as a manuscript.

The dissertation for a scientific degree of doctor of technical sciences on the specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances». Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, 2021.

The dissertation is devoted to solving the important problem of creating physical and chemical bases of plasma technology for obtaining ferrites of 3d-metals of different composition with high magnetic, photocatalytic properties, principles of regulation and forecasting of their functional properties, development of resource - saving technologies for their production.

Using the original complex method of research of the coprecipitation process, which includes potentiometric titration, residual concentration method, cyclic voltammetry, conductivity measurement, mathematical modeling, the mechanism of the coprecipitation process of heteropolyhydroxides in Ni^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , Mn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- is established.

Experimental and theoretical studies have shown that the determinants for the joint precipitation of iron (II) - cobalt (II), iron (II) -nickel (II), iron (II) - manganese (II), iron (II) -zinc, iron (II) -copper (II) hydroxides is a process of complex formation of heteropolyhydroxocomplexes of iron (II) and M (II) (where M = Co, Ni, Zn, Mn, Cu).

It is established that in the systems Ni^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- in the process of coprecipitation stable prestructures are formed.

In the system Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- the formation of the intermediate complex does not occur, which leads to sequential precipitation of hydroxides. In

the system $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ unstable intermediate complexes are formed, which are easily destroyed with increasing pH, thus co-precipitation does not occur.

Three possible mechanisms of the joint deposition process have been identified. Experimental and theoretical studies have shown that the degree of coprecipitation decreases in the following order: $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. The regularities of phase formation when using precipitators of different nature are determined. The use of urea, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate requires a molar ratio of components $n = 6-8$ and a temperature of $60-100^\circ\text{C}$. Sodium hydroxide is selected as the optimal precipitant.

The possibility of obtaining spinel ferrites by the hydrophase method under the action of contact low-temperature nonequilibrium plasma (CNP) is shown. Pourbaix diagrams are constructed, the course of ferritization under the action of CNP is proposed and experimentally substantiated. It is shown that in a number of considered cations, the region of existence of oxide compounds decreases as follows $\text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Theoretically calculated areas of existence reflect the general patterns of ferrite formation.

It is established that the ferritation process and the phase composition of the final products in systems containing several metal cations ($\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$), are determined by the stability of the formed heteropolyhydroxides at the stage of co-precipitation. The course of reactions with the formation of compounds of different phase composition under the action of CNP, depending on the initial pH.

The application of mathematical modeling allowed to establish the optimal conditions for the synthesis of ferrites under the action of CNP. The study of ferritization in the system $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ та $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ showed that the coercive force is maximal for magnetohard cobalt ferrites. The results of the experimental study show that the magnetic properties vary mainly depending on the initial pH. For CoFe_2O_4 at $\text{pH} = 8$ - $M_s = 8.1 \text{ Emu/g}$, at $\text{pH} = 12$ - $M_s = 118.1 \text{ Emu/g}$, for NiFe_2O_4 the saturation magnetization varies from 10.12 Emu/g ($\text{pH} = 8$) to 108 Emu/g ($\text{pH} = 11$) and 51.25 Emu/g ($\text{pH} = 12$).

That is, the formation of the spinel structure requires an optimal pH value, which provides inhibition of the oxidation rate in the first stage of formation of the intermediate compound.

Based on the proposed crystal chemical models, the distribution of cations on octahedral and tetrahedral sublattices of ferrites in the $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ systems ($0 < x < 1$) was determined. The main crystal chemical parameters of ferrites $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, where $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$. As the value of x decreases, the degree of inversion of the spinel decreases, which leads to an increase in magnetic properties in the case of synthesis of ferrites $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, where $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$, ie metal with a magnetic moment less than Fe^{3+} $\mu(\text{Ni}^{2+}) = 2$, $\mu(\text{Co}^{2+}) = 3$.

The total magnetic moment of the ferromagnetic spinel is determined by the location of the cations behind the lattice. The decrease in saturation magnetization with increasing content of nickel and cobalt cations indicates their predominant location in octahedral positions. The highest magnetic characteristics of nickel, manganese and cobalt ferrites correspond to the ratio $x = 0.75$. The formation of a mixed structure makes it possible to obtain ferrites with high magnetic characteristics for nonstoichiometric compositions, which allows to reduce the concentration of cobalt and nickel cations.

Using the simplex lattice method of experiment planning, the influence of cation content on the phase composition and structural characteristics, magnetic properties of ferrites in ternary systems $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (where $0 < x < 1$ and $0 < y < 1$) were determined. There is a decrease in the saturation magnetization with increasing content of zinc cations in the systems Mn-Zn (111.7-3.75 Emu/g), Co-Zn (105.41-3.75 Emu/g), Ni-Zn (26.05-3.75 Emu/g). The value of the coercive force is the largest for CoFe_2O_4 – 1124 Oe.

The correlation of the change in saturation magnetization with EPR spectra in ternary ferrite systems is established. The almost complete coincidence of the isolines for the graphs $M_s = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$ and $H_r = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$ suggests that the

main factor determining the magnetic properties of ferrite is the distribution of cations in the sublattices.

High photocatalytic activity of ferrites synthesized by the plasma method has been established. Ferrites can be used both in the wavelength range corresponding to the spectrum of solar radiation and in UV radiation.

The values of the band gap for CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 were 1.58 eV, 1.55 eV, 1.9 eV, respectively. As the content of Zn^{2+} cations increases, it increases from 1.63 to 1.9 eV. The synthesized nanoferrites have a band gap energy between 1.55 and 1.9 eV. The most effective catalysts were composite ferrites. The catalytic activity of ferrites in the degradation reactions of organic compounds depends on the redox potentials of the cations included in the octahedral positions. The degree of decomposition of organic compounds is 65-99%. The maximum photocatalytic activity corresponds to the total composition of $\text{M}^{\text{I}}_{0.33}\text{M}^{\text{II}}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $\text{M}^{\text{II}}=\text{Zn, Mn}$, $\text{M}^{\text{I}}=\text{Co, Ni}$.

The role of the cation in the process of destruction of organic compounds (4-nitrophenol, methylene blue, diclofenac sodium, streptocide, tetracycline, etc.) was established. The most effective catalysts were composite cobalt-zinc-manganese-containing ferrites, and the manganese content should not exceed 0.67.

The use of the experimental design method with variation of factors (H_2O_2 concentration, photocatalyst concentration, processing time) allowed to determine which variables are most influential in the process of destruction of 4-nitrophenol (4-NP). Increasing the processing time led to an increase in the degree of degradation of 4-NP. The effect of the concentration of hydrogen peroxide and catalyst is extreme. The following significance of factors is established: $t_{\text{treft}} > V_{\text{n2o2}} > m_{\text{cat}}$. In addition, analysis of variance showed that the consistency between experimental and theoretically determined data, ie the obtained mathematical model is adequate.

The compositions of ferrites obtained by the plasma method are proposed, which provide high physicochemical properties of the obtained products, which confirm the acts of testing and implementation.

Physico-chemical bases of technology of ferrite production by hydrophase method are created. The basic technological scheme of the process of obtaining photocatalysts with the use of iron(II) sulfate as a raw material is proposed.

Physico-chemical bases of technology of ferrite production by hydrophase method are created, the basic technological scheme is developed. The obtained composite ferrites passed successful research and production tests in the conditions of LLC "LEKOPRO", laboratory of physical and chemical measurements of the Institute of Nature Management Problems and Ecology of the NAS of Ukraine, LLC "KPD", at PJSC "INTERCORN CORN PROCESSING INDASTRI", ME "Dniprovodokanal".

The results of the dissertation are used in the educational process of the Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology of Ukrainian State University of Chemical Technology in the training of specialists "Chemical Technology and Engineering".

The introduction of the developed photocatalysts will improve the quality of wastewater treatment of pharmaceutical companies from organic compounds, the quality of surface water.

Keywords: ferrites, photocatalyst, coprecipitation, double layered hydroxides, ferritization, spinel structure, nanoparticles, saturation magnetization, coercive force

Список публікацій здобувача за темою дисертації:

1. Frolova L. A. Investigation of co-precipitation of Fe(II) and Ni(II) hydroxides. *Materials Letters*. 2020. Vol. 275. P. 128065.
2. Frolova L. A., Khmelenko O. V. The Study of Co-Ni-Mn Ferrites for the Catalytic Decomposition of 4-Nitrophenol. *Catalysis Letters*. 2020. P. 1-12.
3. Frolova L. A. Photocatalytic activity of spinel ferrites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.25 < x < 1$) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2020. Vol. 10, № 12. P. 4585–4590.

4. Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of MFe_2O_4 ($M = Co, Mn, Zn$) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. Vol. 28, № 2. P. 202-210.
5. Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Influence of various factors on the ferric α -oxyhydroxide synthesis. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. Vol. 28, № 1. P. 61–67.
6. Фролова Л. А. Дослідження фотокаталітичної деградації 4-нітрофенолу в присутності феритів MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$). *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2020. Т. 3, № 5. С. 73-79.
7. Фролова Л. А. Дослідження процесу осадження кобальт (II) гідроксиду. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2020. Т. 1, № 3. С. 115-121.
8. Фролова Л. А. Дослідження процесу співосадження ферум (II) та нікель (II) полігідроксокомплексів. *Наукоємні технології*. 2020. Т. 45, № 1. С. 92–99.
9. Фролова Л. А. Співосадження ферум(II) та кобальт(II) гідроксидів у технології одержання феритів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки*. 2020. Т. 31, № 70(2). С. 50-54.
10. Фролова Л. А. Оптимізація умов фотокаталітичного окислення 4-нітрофенолу. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2020. Т. 31, № 70(4). С. 186–190.
11. Фролова Л. А., Бутиріна Т. Є. Дослідження кольірних та антикорозійних властивостей пігментів в системі Fe-Al-Mg-O-H. *Технічні науки та технології: науковий журнал*. Чернігів: ЧНТУ. 2020. Т. 1, № 19. С. 264–271.
12. Фролова Л. А. Магнітні, структурні та фотокаталітичні властивості феритів $MeFe_2O_4$ ($Me = Ni, Mn, Zn$), отриманих плазмовим методом. *Наукоємні технології*. 2020. Т. 47, № 3. С. 399-406.
13. Фролова Л. А. Дослідження процесу феритизації в системі Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. *Вчені*

записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки. 2020. Т. 31, № 70(6). С. 54-57.

14. Frolova L. A. The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2019. Vol. 9, № 5. P. 845–852.

15. Frolova L. A., Kharytonov M. M. Synthesis of Magnetic Biochar for Efficient Removal of Cr(III) Cations from the Aqueous Medium. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. P. 1–7.

16. Фролова Л. А. Фотокаталітична активність шпінельних феритів $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$), отриманих під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2019. № 1. С. 100-104.

17. Фролова Л. А. Дослідження магнітних властивостей феритів в системі NiO-CoO-ZnO . *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2019. № 2. С. 81-85.

18. Фролова Л. А. Дослідження процесу одержання фериту купруму плазовим методом. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Т. 30, № 69(3). С. 47–52.

19. Фролова Л. А., Пивоваров О. А. Умови отримання магнетиту під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019 т. 30, № 69(5). С. 76–79.

20. Frolova L. A., Derimova A. V. Factors controlling magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by contact low-temperature non-equilibrium plasma method. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, № 5. P. 1040–1046.

21. Frolova L. A. An investigation on the synthesis of nickel aluminate. *Pigment & Resin Technology*. 2019. Vol. 48, № 6. P. 487–492.

22. Frolova L. A., Khmelenko O. V. Investigation of the Magnetic Properties of Ferrites in the CoO-NiO-ZnO Using Simplex-Lattice Design. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018, № 23. P. 1–8.

23. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma. *Acta Physica Polonica Series A*. 2018. Vol. 133, № 4. P. 1021–1023.
24. Frolova L. A., Baskevich A.S. Nickel ferrite formation at low temperature. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. Vol. 53, № 2. P. 301–305.
25. Фролова Л. А. Ферити як ефективні магнітні адсорбенти для видалення катіонів хрому(III) з водних розчинів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2018. Т. 29, № 68(6). С. 92–96.
26. Фролова Л. А., Деримова А. В. Плазмохімічний синтез та магнітні властивості нанодисперсних феритів кобальту. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологія*. 2018. Т. 45, № 1321. С. 228–233.
27. Frolova L. A., Derimova A. V. Effect of Synthesis Parameters on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Prepared by Glow Discharge Treatment. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 673, №1. P. 109–119.
28. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E., Savchenko M. O. An Investigation of the Mechanism Magnetite Precipitation Using Ammonium Carbonate. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2018. Vol. 20, № 3. P. 223–228.
29. Frolova L. A. Characterization of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dispersed particles obtained by the plasma method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 661, № 1. P. 6–11.
30. Фролова Л. А., Анисимова Л. Б. Фазовые превращения в условиях гомогенного осаждения при утилизации травильных растворов. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2018. Т. 29, № 68(1). С. 194–197.
31. Фролова Л. А., Анісімова Л. Б. Моделювання рівноваги в системі Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O - OH^- . *Системні технології*. 2018. Т. 3, № 116. С. 96–103.
32. Фролова Л. А. Використання відпрацьованих травильних розчинів для виробництва жовтих залізооксидних пігментів. *Сучасні проблеми металургії*. 2018. Т. 21, № 1. С. 81–86.

33. Frolova L. A., Derhachov M. P. The Effect of contact non-equilibrium plasma on structural and magnetic properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ spinels. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12, № 1. P. 505–515.
34. Фролова Л. А., Пивоваров А. А., Анисимова Л. Б., Якубовская З. Н., Якубовский А. И. Извлечение хрома из концентрированных растворов ферритным методом. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2017. № 6. P. 110–115.
35. Frolova, L. A., Pivovarov, A. A., Butyrina, T. E. Synthesis of pigments in $Fe_2O_3-Al_2O_3-CoO$ by co-precipitation method. *Pigment & Resin Technology*. 2017. Vol. 46, № 5, P. 356–361.
36. Frolova L. A., Derimova A. V., Khlopytskyi A. A., Galivets Y. D., Savchenko M. O. Investigation of phase formation in the system $Fe^{2+}/Co^{2+}/O_2/H_2O$. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 6, № 5. P. 64–68.
37. Frolova L. A., Pivovarov A. A., Tsepich E. G. Ultrasound Ferritization in $Fe^{2+}-Ni^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ System. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2016. Vol. 51, № 2. P. 163–167.
38. Frolova L. A., Pivovarov A. A. Investigation of conditions for ultrasound-assisted preparation of nickel ferrite. *High Energy Chemistry*. 2015. Vol. 49, № 1. P. 10-15.
39. Frolova L.A., Pivovarov A. A., Baskevich, A. S., Kushnerev, A. I. Structure and properties of nickel ferrites produced by glow discharge in the $Fe^{2+}-Ni^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ system. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014. Vol. 87, № 8. P. 1054–1059.
40. Пивоваров А. А., Фролова Л. А., Цюпич Е. Г., Воробьева М. И. Получение нанодисперсных железосодержащих пигментов с использованием контактной неравновесной плазмы. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. Т. 5, № 6. С. 17–21.
41. Frolova L. A. Production conditions of iron oxide black from pickle liquors. *Metallurgical and Mining Industry*. 2014. Vol. 6, № 4. P. 65–69.

42. Фролова Л. А., Півоваров О. А., Цьопич О. Г. Одержання фериту нікелю з концентрованих стічних вод. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 4. С. 915-919.
43. Frolova L. A., Shapa N. N. Technology of extraction manganese compounds from the discharge water of metallurgical enterprises with the use of ultrasound. *Metallurgical and Mining Industry*. 2011. Vol. 3, № 6. P. 287-291.
44. Фролова Л. А., Шапа Н. Н., Чжан Г. Использование ультразвуковой обработки в технологии очистки железосодержащих сточных вод. *Збірник наукових праць НГУ*. 2010. № 35, Т. 2. С. 177–182.
45. Колодяжный А. Т., Фролова Л. А. Гидрофазное соосаждение гидрооксидов железа и кобальта в ультразвуковых полях. *Вестник национального технического университета «ХПИ»*. 2008. № 13. С. 30–33.
46. Смотраев Р. В., Фролова Л. А., Усатюк А. И., Галивец Ю. Д. Исследование процесса восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} при переработке жидких железосодержащих отходов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 3. С. 79–82.
47. Фролова Л. А., Смотраев Р. В., Олейников В. Г. Исследование процесса извлечения меди и цинка из отработанного катализатора НТК-4. *Вопросы химии и химической технологии*. 2007. № 6. С. 76–79.
48. Пат. № 120232 Україна, МПК (2006) C01G 49/00, C01G 51/00, B22F 9/16, H01F 1/11. Спосіб одержання дисперсного фериту кобальту / Фролова Л. А., Півоваров О.А.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – а 201809170; заявл.06.09.18.; опубл. 25.10.2019, Бюл. № 15. – 5 с.
49. Пат. КМ 141149 Україна, МПК (2006.01) B01J 20/02, B01J 20/06, B01J 20/30. Спосіб одержання гранульованого магнітного адсорбенту для вилучення важких металів зі стічних вод / Фролова Л. А., Пасенко О. О., Бутиріна Т.Є.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – и 201908867; заявл. 22.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. – 4 с.
50. Пат. КМ 141148 Україна, МПК (2006.01) B01J 20/06. Біовуглецевий магнітний сорбент для очищення води / Фролова Л. А., Бутиріна Т.Є.; заявник

і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – и 201908865; заявл. 22.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. – 5 с.

51. Пат. КМ № 132086 Україна, МПК (2006.01) C01F 7/56. Спосіб одержання гелевого коагулянту на основі алюмінію пентагідроксохлориду у комплексі з неорганічною сіллю / Бутиріна Т.Є., Фролова Л. А.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – и 2018 09171; заявл. 06.09.2018; опубл. 11.02.2019, Бюл. № 3. – 4 с.

52. Пат. КМ № 133400 Україна, МПК (2006.01) C02F 1/28, C02F 101/20. Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів / Фролова Л. А., Бутиріна Т.Є.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – и 2018 09165; заявл. 06.09.2018; опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7. – 5 с.

53. Пат. КМ 91876 Україна, МПК (2006.01) C01B 3/04. Спосіб одержання водню електролізом води / Півоваров О.А., Бутиріна Т.Є., Тищенко Г.П., Фролова Л.А., Трещук С.В.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – и 201311305; заявл. 23.09.2013; опубл. 25.07.2014, Бюл. № 14 – 4 с.

54. Frolova L. A., Kushnerov O. I., Galivets Y. D. Effects of Ultrasonic Synthesis Variable on Basic Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*: monograph / Eds. Fesenko O, Yatsenko L. Springer, Cham (Switzerland): Springer Proceedings in Physics, 2017. Vol. 195. P. 19–28.

55. Frolova L. A., Butyrina T. E. Investigation of the conditions of synthesis of alumo-nickel spinel. *Nanocomposites, Nanostructures and Their Applications*: monograph/ Eds. Fesenko O, Yatsenko L. Springer, Cham (Switzerland): Springer Proceedings in Physics, 2018. Chapter 16, Vol. 221. P. 243–250.

56. Frolova L. A., Derimova A. V., Prokopenko O. M., Ivanov I. I. Modeling of the destruction processes of antibiotics in drinking water by ultrasound method. *Water supply and wastewater disposal, Designing, Construction, Operation and Monitoring*: monograph / Eds. Sobczuk Y., Kowalska B. Lublin, 2020. P. 75–87.

57. Фролова Л. А., Цепич Е. В. Технология очистки никельсодержащих сточных вод. *Хімічна технологія: наука та виробництво*: тези доп. I Всеукр. наук.-техн. конф. (Шостка, 7–9 листопада 2011). Шостка, 2011. С. 45.
58. Frolova L. Tecnology of sewages treatment from manganese compounds using ultrasounds. *Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods*: theses add. NATO ATCourse (Huelva, Spain, October 3-7, 2011). Huelva, 2011. С. 56.
59. Frolova L. Recuperation of etching solutions with obtaining pigments on the basis of ferrum oxide. *Enviromental security for southeast Europe and Ukraine*: theses add. NATO Advanced Research Workshop (Dnepropetrovsk, Ukraine, May 16-19, 2011). Dnepropetrovsk, 2011. С. 53.
60. Фролова Л. А., Захарченко Н. М., Манн Е. В. Исследование условий получения магнетита из отработанных травильных растворов. *Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України*: збірник статей VII Всеукр. наук.-практ. конф. (Запоріжжя, 15 грудня 2011). Запоріжжя, 2011, С. 67-70.
61. Frolova L., Furman O. Ultrasonic synthesis of bioceramics based on magnetite. *Strategy of Quality in Industry and Education*: report theses III International Conference (Varna, June 8 -15, 2012). Varna (Bulgaria), 2012. Vol.1. P. 157-159.
62. Фролова Л. А., Бутырина Т. Е., Таран В.А., Лавринюк Е.В. Оптимизация составов пигментов на основе оксидов переходных металлов. *Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні*: тези доп. наук.-техн. конф. (Дніпропетровськ, 26-28 березня 2013). Дніпропетровськ, 2013. С. 24.
63. Фролова Л.А., Цепич Е.Г. Совместная утилизация железо- и никельсодержащих сточных вод ферритным методом с использованием низкотемпературной контактной неравновесной плазмы. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: тези доп. II Міжн. наук.-практ. конф. (Шостка, 27–29 листопада 2014). Шостка, 2014. С. 83.
64. Frolova L. A., Tsepich E. G., Shilo A. N., Vyazovska K. A., Voronova N. A. Ultrasonic synthesis nanostructures magnetite. *Nanotechnology and Nanomaterials*

(*NANO-2015*): theses add. 3th International research and practice conference (Lviv, Ukraine, August 26 – 29, 2015). Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2015. P. 60.

65. Фролова Л. А., Цепич Е. Г. Получение никельсодержащих пигментов. *Хімія та сучасні технології 2015*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф. аспірантів та молодих вчених (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С. 134.

66. Шило А. М., Фролова Л. А. Утилизация отходов травления стали с получением красного пигмента. *Наукова Україна*: тези доп. Всеукр. студ. конф. (Дніпропетровськ, 25 травня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С. 279-280.

67. Фролова Л. А., Цепич Е. Г., Кашкальда Н. И., Галивец Ю. Д. Очистка сточных вод с получением дисперсных ферритов-хромитов под действием контактной неравновесной плазмы. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техніч. конф. (Дніпропетровськ, 30 вересня – 2 жовтня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С. 133.

68. Frolova L. A., Kushnerev A. I., Galivets Y. D., Tsepich E. G. Peculiarities of cobalt ferrite nanopowders synthesis with using contact nonequilibrium plasma. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)*: theses add. 4th International research and practice conference (Lviv, Ukraine, August 24 – 27, 2016). Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2016. P. 70.

69. Frolova L. A., Derimova A. V., Kushnerov O. I. Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Ultrasonic Wave-Assisted Technology. *Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory (DIPED)*: theses add. IEEE XXII International Seminar/Workshop (Dnipro, September 25–28, 2017). Dnipro, 2017. P. 111-114.

70. Frolova L. A., Shpatakova R. V., Kushnerov O. I. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by contact low-temperature non-equilibrium plasma method. *Applied Physics (YSF-2017)*: theses add. IEEE

International Young Scientists Forum (Lviv, October 17-20, 2017). Lviv, 2017. P. 319–322.

71. Frolova L. A., Shpatakova R. V., Derimova A. V. Hydrophase ferritization activation in Fe^{2+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- system. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017)*: theses add. IEEE 7th International Conference (Odesa, September 10–15, 2017). Odesa, 2017. P. 138–141.

72. Frolova L. A., Derimova A. V., Savvin A.V., Prokopenko O. M. Recuperation of etching solutions with obtaining pigments on the basis of ferrum oxide. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017)*: theses add. IEEE 7th International Conference (Odesa, September 10–15, 2017). Odesa, 2017. P. 124–127.

73. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis with using contact non-equilibrium plasma. *Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2017)*: theses add. 5th International Conference (Lviv, 29 May–2 June 2017). Lviv, 2017. P. 225.

74. Shelest Yu., Frolova L., Sedina N. The study of the influence of the contact non-equilibrium plasma on the nickel ferrites formation. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017)*: theses add. 4th International research and practice conference (Chernivtsi, August 23 – 26, 2017). Chernivtsi, 2017. P. 281.

75. Фролова Л. А., Акульшина И.А. Очистка сточных вод с получением цинк-хромовой щпинели. *Хімія та сучасні технології*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф. аспірантів та молодих вчених (Дніпропетровськ, 26-28 квітня 2017). Дніпропетровськ, 2017. С. 56.

76. Derimova A. V., Frolova L. A. Effect of the Partial Substitution of Fe by Ni on the Structure of Nanocrystalline $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Ferrites Obtained by Co-Precipitation. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2018)*: abstracts of the IEEE 8th International Conference (Odesa, September 9–14, 2018). Odesa, 2018, P. 01SPN16.

77. Фролова Л. А., Деримова А. В., Самойленко О. Ю. Получение синезеленых шпинельных пигментов. *XX Ukrainian conference on inorganic chemistry: abstracts of the XX Ukrainian conference on inorganic chemistry* (Dnipro, September 20–23, 2018). Dnipro, 2018. P. 164.
78. Derimova A. V., Frolova L. A., Kozhura O. V., Kharytonov M. M. Technological and environmental aspects of utilization of hydrolytic sulfuric acid of production of pigment titanium dioxide. *Applied Biotechnology in Mining: Proceedings of the International Conference* (Dnipro, April 25-27, 2018). Dnipro: National Technical University “Dnipro Polytechnic”, 2018. P. 89.
79. Frolova L. A., Derimova A. V. Influence of Various Factors on the Magnetite Synthesis. *Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. abstracts of the IEEE 39th International Conference (Kyiv, April 16–18, 2019). Kyiv, 2019. P. 288–291.
80. Frolova L. A. Magnetic properties of Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles obtained by the plasma method. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019)*: abstracts of the International research and practice conference (Kyiv, August 27 – 30, 2019). Kyiv, 2019. P. 451.
81. Derimova A. V., Frolova L. A. Mathematical Modeling of the Process of Catalytic Oxidation of Fe^{2+} Ions by Oxygen in Sulfuric Solutions. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2019)*: abstracts of the IEEE 9th International Conference (Odesa, September 15-20, 2019), Odesa (Ukraine), 2019. P. 02TM11-5.
82. Frolova L., Derimova A., Cherkasova M., Prybega N. Study of the Process of Obtaining Copper Ferrite by Treatment Contact Non-Equilibrium Low Temperature Plasma. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2019)*: abstracts of the IEEE 9th International Conference (Odesa, September 15-20, 2019). Odesa (Ukraine), 2019. P. 01SSAN19-3.
83. Черкасова М. О., Прибега М. С., Фролова Л. А., Пасенко О. О. Дослідження адсорбційного очищення стічних вод від катіонів хрому. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: тези доп. VI

Міжнар. наук.-практ. конференції (Київ, 14 – 15 листопада 2019). Київ, 2019. С. 213–214.

84. Frolova L. A., Butyrina T. E. Effect of Plasma-Chemical Synthesis Parameters on the Magnetic Properties of ferrite $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*: abstracts of the IEEE 40th International Conference (Kyiv, Ukraine, April 22-24, 2020). Kyiv, 2020. P. 95-99.

85. Frolova L. A., Kharytonov M. M., Klimkina I. I., Kovrov O. S., Koveria A. S. Adsorption purification of waste water from chromium by ferrite manganese. *RMGET– Conferences Essays of Mining Science and Practice*: E3S Web of International Conference Essays of Mining Science and Practice, 2020. Vol. 168, Article № 00026. P. 1-8.

86. Frolova L. A. Investigation of the process precipitation of Fe-Co layered double hydroxides. *Функціональні матеріали для інноваційної енергетики*: тези доп. II Міжнар. конф. (Київ, Україна, 25–27 травня 2020). Київ, 2020. С. 25.

ЗМІСТ

ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	40
1.1 Структура феритів зі структурою шпінелі	40
1.2 Фізико-хімічні властивості феритів зі структурою шпінелі	45
1.3 Технології отримання феритів зі структурою шпінелі	62
1.3.1 Мікроемульсійний метод	62
1.3.2 Метод автозгоряння	64
1.3.3 Метод сольвотермії	65
1.3.4 Метод співосадження	67
1.3.5 Золь-гель метод	70
1.3.6 Електрохімічний	73
1.3.7 Механохімічний метод синтезу	74
1.3.8. Твердофазний синтез феритів	76
1.3.9 Новітні способи одержання феритів	80
1.3.10 Порівняльна характеристика методів синтезу феритів	84
1.3.11 Постановка задачі дослідження	85
РОЗДІЛ 2 ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	88
2.1 Вихідні матеріали	88
2.2 Методи досліджень	90
2.2.1 Дослідження процесу співосадження	90
2.2.2 Дослідження процесу феритизації	92
2.2.3 Фізико-хімічні методи досліджень отриманих феритів	95
2.2.4 Дослідження фотокаталітичної активності феритів	98
2.2.5 Визначення антикорозійних властивостей	99
2.2.6 Математичні методи	100
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІВОСАДЖЕННЯ	

ФЕРУМ(II) ГІДРОКСИДУ І ГІДРОКСИДІВ 3d МЕТАЛІВ	103
3.1 Аналіз термодинамічних умов сумісного осадження полігідроксокомплексів в системах $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	104
3.2 Потенціометричні дослідження сумісного осадження ферум(II) гідроксиду та нікель(II), кобальт(II), манган(II), цинк та купрум(II) гідроксидів	113
3.3 ЦВА дослідження сумісного осадження ферум(II) гідроксиду та нікель(II), кобальт(II), манган(II), цинк та купрум(II) гідроксидів	118
3.3.1 ЦВА дослідження $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	113
3.3.2 ЦВА дослідження $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	125
3.3.3 ЦВА дослідження $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	130
3.3.4 ЦВА дослідження $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	132
3.3.5 ЦВА дослідження $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	138
3.4 Визначення складу утвореного осаду методом залишкових концентрацій	148
3.5 Вибір оптимального осаджувача	150
3.5.1 Дослідження процесу гомогенного осадження з ферум(II) сульфату у присутності карбаміду	152
3.5.2 Дослідження процесу осадження та феритизації із застосуванням карбонату амонію	153
3.5.3 Дослідження стадії осадження та феритизації із застосуванням карбонату натрію	155
Висновки за розділом	156
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОФАЗНОЇ ФЕРИТИЗАЦІЇ ПІД ДІЄЮ КОНТАКТНОЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ ПЛАЗМИ	157
4.1 Механізм процесу феритизації під дією КНП. Діаграми Пурбе	157
4.2 Експериментальні дослідження процесу феритизації під дією	

КНП	164
4.2.1 Вплив початкового pH	164
4.2.2 Встановлення механізму феритизації в системі Ni^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-	179
4.3 Дослідження впливу параметрів феритизації на властивості феритів	187
4.3.1 Визначення оптимальних умов феритизації в системі CoSO_4 - FeSO_4 - NaOH - H_2O	187
4.3.2 Визначення оптимальних умов феритизації в системі FeSO_4 - CoSO_4 - NiSO_4 - NaOH - H_2O	195
4.3.3 Визначення оптимальних умов феритизації в системі FeSO_4 - NiSO_4 - NaOH - H_2O	199
Висновки за розділом	201
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ФЕРИТІВ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ В ПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	203
5.1 Залежність кристалохімічних та магнітних показників від складу в системі $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	203
5.2 Плазмохімічний синтез нанорозмірних феритів нікелю	211
5.3 Залежність кристалохімічних та магнітних показників від складу в системі $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	214
Висновки за розділом	226
РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА ОПТИМАЛЬНИХ СКЛАДІВ ФЕРИТІВ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ЇХ МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК	228
6.1 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх структурні та магнітні властивості	230

6.2 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) а їх структурні та магнітні властивості	239
6.3 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх структурні та магнітні властивості	245
6.4 Дослідження впливу складу феритів $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх структурні та магнітні властивості	247
Висновки за розділом	251
РОЗДІЛ 7 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ФЕРИТІВ НА ЇХ ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	253
7.1 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) а їх фотокаталітичні властивості	255
7.2 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх фотокаталітичні властивості	267
7.3 Дослідження впливу складу феритів $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх фотокаталітичні властивості	270
7.4 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на фотокаталітичні властивості	274
7.5 Оптимізація умов фотокаталітичного окислення 4-нітрофенолу	281
7.6 Визначення пігментних властивостей феритів	289
Висновки за розділом	289
РОЗДІЛ 8 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ФЕРИТНИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ	291
8.1 Технологічна схема дослідно-промислової установки	292
8.2 Розрахунок матеріального балансу процесу. Витратні коефіцієнти по сировині і допоміжних матеріалів	295
8.3 Розрахунок собівартості продукції і очікуваного економічного ефекту	297
Висновки за розділом	299
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	303

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	307
Додаток А. Список публікацій за темою дисертації	364
Додаток Б. Акт результатів випробування фотокаталізаторів складу MFe_2O_4 ($M=Fe, Co, Ni, Mn$) для розкладання органічних сполук	375
Додаток В. Акт виробничої перевірки фотокаталізаторів	377
Додаток Г. Акт випробування результатів дисертаційної роботи	378
Додаток Д. Акт промислових випробувань фотокаталітичної активності феритів в технології очищення стічних вод в промислових умовах	379
Додаток Е. Акт випробування зразків фотокаталізаторів	380
Додаток Є. Основні техніко-економічні показники	308
Додаток Ж. Акт впровадження у навчальний процес ДВНЗ УДХТУ результатів дисертаційної роботи	405

ВСТУП

Актуальність теми. В даний час одним з найбільш актуальних завдань хімічної технології є синтез нанодисперсних матеріалів з необхідним комплексом фізико-хімічних властивостей. Складні оксидні системи на основі феритів 3d-металів зі структурою шпінелі займають провідне місце в сучасній промисловості. Це перш за все зумовлене надзвичайно широким спектром використання цих матеріалів, що охоплює такі галузі застосування як машинобудування, приладобудування, медицина, природоохоронні технології, аерокосмічний та військово-промисловий комплекси і т. ін. Зростаючий інтерес до таких матеріалів обумовлений унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей шпінелевих феритів. Існуюча проблема регулювання складу шпінелевих феритів ускладнює можливість ефективного використання таких матеріалів. Варіювання природи катіонів та їх співвідношення дозволяє змінювати магнітні властивості феритів, їх кольорову гаму, каталітичну активність. Практично необмежені можливості регулювання властивостей пов'язані зі здатністю шпінельних феритів до ізоморфних заміщень катіонів в кристалічній решітці.

Питанню визначення властивостей феритів та пояснення механізму їх виникнення присвячена велика кількість робіт. Кількість яких в розвинутих світових країнах з кожним роком зростає (на 2019 рік на першому місці за кількістю наукових праць, що стосуються одержання та використання феритів, займає Китай, на другому – Сполучені Штати Америки, на третьому – Індія, на четвертому – Японія).

У зв'язку з цим в технології шпінельних феритів в останні роки сформувалося декілька основних тенденцій. По-перше, це фундаментальні дослідження, що стосуються вивчення структури феритів, пояснення їх властивостей, і спрямовані на отримання матеріалів з заданими властивостями.

По-друге, рівень розвитку сучасної техніки і технологій вимагає створення матеріалів з підвищеними магнітними властивостями. В цьому відношенні феритні системи складу $M_xFe_{3-x}O_4$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) зі структурою шпінелі є унікальним об'єктом вивчення. Традиційно, консолідовані ферити 3d-металів використовуються саме в якості магнітних матеріалів, магнітні дисперсні матеріали досліджені значно менше. Третя тенденція – це отримання феритів з новими властивостями. На теперішній час можна констатувати, що область використання феритів перехідних металів значно розширилась. Вони знаходять застосування у якості індуктивних компонентів у електронних схемах, для цільової доставки ліків у медицині, як фотокаталізатори, датчики і сенсори, адсорбенти, керамічні пігменти, біосенсори, пігменти зі спеціальними властивостями (бактерицидні, антифрикційні), в біотехнологіях, в природоохоронних технологіях, каталізі, трансформації сонячної енергії у водневу енергію, в реакціях теплової деструкції нітроген оксидів. Досягнення необхідних функціональних властивостей можливо як за рахунок ускладнення структури безпосередньо кристалічної решітки, так і шляхом створення композитів. Технологія композиційних матеріалів має перевагу, що виражається в синергетичному ефекті з посиленням цільових властивостей. Відомі результати досліджень в напрямку створення композитів графен-ферит, альгінат-ферит, ферит-благородний метал і т. ін.

Четверта основна тенденція – це удосконалення існуючих і розробка нових технологій синтезу феритів. Використовуються нові технології виробництва феритів, що застосовуються для отримання високоякісних матеріалів. Саме нанодисперсні порошки з більш високою ефективністю використовуються в вихідних сумішах для процесу одержання консолідованих феритних матеріалів. Розробка технологій одержання високоефективних феритів на основі встановлення взаємозв'язків між методом синтезу та мікроструктурою продовжується.

Незважаючи на те, що активно розвивається напрямок синтезу наноструктурованих матеріалів, для отримання феритних твердих розчинів як і раніше широко використовують класичну керамічну технологію. Вона дозволяє отримувати матеріали контрольованого хімічного складу без викиду шкідливих побічних продуктів процесу. Одним із суттєвих недоліків керамічної технології є тривалість виробничого циклу і необхідність застосування високих температур термообробки, що призводить до агломерації кінцевого продукту та збільшення витрат на випуск матеріалів.

У зв'язку з цим розробка наукових основ гідрофазних технологій отримання феритів зі зменшенням тривалості та температури процесу є актуальною проблемою хімічної технології неорганічних речовин.

Отримані результати дозволяють отримувати ферити 3d-металів зі структурою шпінелі і тверді розчини на їх основі із заданими експлуатаційними характеристиками, стабільні в широкому інтервалі температур, що володіють підвищеною реакційною здатністю, із застосуванням ресурсозберігаючих технологій.

На даний час не існує наукового підходу до синтезу нанодисперсних феритів із заданими властивостями. Це пов'язано перш за все зі складною структурою шпінелевих феритів, полівалентністю катіонів, що входять до їх складу. Таким чином, синтез феритів за керамічною технологією емпіричний, погано керований, призводить до утворення крупнодисперсних агломерованих порошків нестабільного складу.

Вирішення даної технологічної проблеми ускладнюється відсутністю методології гідрофазного одержання феритів із заданим складом, магнітними властивостями. На теперішній час практично відсутня систематизована інформація з гідрофазного одержання шпінельних феритів, впливу умов отримання на фазовий і хімічний склад, фізико-хімічні властивості одержаних феритів. У зв'язку із цим виникає необхідність проведення комплексних досліджень по вивченню закономірностей одержання нанодисперсних феритів, визначення закономірностей впливу складу, умов отримання на

фізико-хімічні властивості феритів. Таким чином, проведення даної роботи є необхідним і актуальним.

Розробка наукових основ синтезу складних оксидних матеріалів зі структурою шпінелі дозволить впровадити енерго- і ресурсозберігаючі технології у виробництво феритів поліфункціонального призначення та розширити можливості випуску конкурентоздатної вітчизняної продукції, що створить передумови прискореного розвитку даної галузі хімічної технології.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин та екології відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розробка теоретичних основ керованого гідрофазного синтезу нанорозмірних оксидних сполук та металів у фізичних полях», номер держреєстрації 0110U002896 (2010-2012 рр.); «Розробка технологій на основі контактної нерівноважної низькотемпературної плазми в хімічній та природоохоронній галузі», номер держреєстрації 0112U002064 (2012-2013 рр.); «Одержання нанорозмірних неорганічних сполук з водних розчинів під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми», номер держреєстрації 0114U002487 (2014-2015 рр.); «Одержання новітніх композиційних матеріалів на основі плазмохімічно синтезованих нанорозмірних металовмісних сполук», номер держреєстрації 0117U001162 (2017-2018 рр.); «Одержання нанодисперсних металічних, металоксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі природоохоронного призначення», номер держреєстрації 0119U002242 (2019-2021 рр.).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи: розробка фізико-хімічних основ гідрофазної технології отримання складних феритних систем зі структурою шпінелі, що містять катіони 3d-металів, з керованими магнітними та фотокаталітичними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **задачі:**

- встановити основні закономірності співосадження гетерополі-гідроксокомплексів феруму(II) та кобальту(II), нікелю(II), цинку, мангану(II), купруму(II);
- встановити основні закономірності процесу феритизації під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) в системах MFe_2O_4 ($M = Zn, Ni, Fe, Co$);
- встановити взаємозв'язок між магнітними властивостями та структурними особливостями феритів 3d-металів, а також визначити фактори, що впливають на хімічний і фазовий склад одержаних феритів;
- встановити вплив складу феритів в системах, одержаних під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, на магнітні властивості феритів. На основі аналізу структурних особливостей феритів 3d-металів визначити склади з найбільшими магнітними властивостями;
- виявити характер впливу складу і фізико-хімічних властивостей феритів на закономірності деструкції органічних сполук різної природи;
- на основі експериментальних досліджень розробити принципову технологічну схему одержання феритів 3d-металів за комбінованою технологією співосадження і оброблення КНП;
- здійснити виробничі та дослідно-промислові випробування фото-каталітичних властивостей одержаних феритів.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси, що перебігають при гідрофазному синтезі шпінельних феритів 3d-металів.

Предмет дослідження – закономірності формування феритів, склад, структура та фізико-хімічні властивості одержаних дисперсних феритів.

Методи дослідження – для дослідження процесів співосадження гідроксидів в роботі використовували метод залишкових концентрацій, потенціометричного титрування, вимірювання електропровідності та

оптичної густини, циклічної вольтамперометрії. Процес феритизації досліджували за допомогою рН-метрії. Для визначення властивостей феритів використовували методи термогравіметрії і диференційного термічного аналізу (TG-DTA), рентенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, просвічуючу та скануючу електронну мікроскопію, ЕПР-спектроскопію, вібраційну магнітометрію, спектрофотометрію в УФ і видимій ділянках спектра (визначення фотокаталітичних властивостей), ІЧ-спектроскопію, стаціонарну вольтамперометрію (для визначення антикорозійних властивостей), аналітичні методи, методи математичного моделювання.

Математичну обробку результатів експериментальних досліджень здійснювали із застосуванням програмних модулів STATISTICA 10, COMSOL Multiphysics 5.3, MS Excel.

Наукова новизна одержаних результатів.

В роботі вперше:

- розроблено теоретичні основи синтезу феритів кобальту(II), нікелю(II), мангану(II), цинку методом співосадження з подальшою обробкою контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою, що дозволяє отримувати матеріали зі структурою шпінелі з поліпшеними експлуатаційними характеристиками;
- розроблено науковий підхід для регулювання магнітних та фотокаталітичних властивостей феритів 3d-металів шляхом варіювання катіонного складу та розподілу катіонів по тетраедричних і октаедричних підгратках;
- поглиблено наукові уявлення про процес співосадження гетерополігідроксидів та встановлено чинники, які сприяють співосадженню і утворенню передструктури феритів. З'ясовано, що механізм спільного осадження для 3d-металів визначається природою катіону. Для таких 3d-металів як Zn, Ni, Co відбувається співосадження з утворенням біядерних полігідроксокомплексів;

співосадження манган(II) гідроксиду та ферум(II) гідроксиду не відбувається внаслідок утворення нестійких гетерополігідроксокомплексів; в процесі сумісного осадження купрум(II) гідроксиду та ферум(II) гідроксиду проміжні сполуки не утворюються, а гідроксиди осаджуються окремо;

- за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів (потенціометричне титрування, метод залишкових концентрацій, рентгенофазовий аналіз (РФА), скануюча електронна мікроскопія, вібраційна магнітометрія, ЕПР спектроскопія, оптична спектроскопія, ІЧ спектроскопія) доведено перспективність використання КНП для формування шпінельної структури феритів;
- розширено уявлення про механізм синтезу феритів 3d-металів зі структурою шпінелі в ході плазмової обробки, який полягає в використанні плазмового розряду як джерела активних окислювачів і радикалів та регулюванні швидкості формування проміжної сполуки;
- запропоновані кристалохімічні моделі для феритів $M_xFe_{3-x}O_4$ ($M = Co, Ni$), що дали змогу визначити ступінь оберненості структури феритів, одержаних під дією контактної нерівноважної плазми, для різного мольного співвідношення катіонів, встановити залежність магнітних характеристик від розподілу катіонів за підгратками та ступенем оберненості структури феритів. Встановлено, що зі збільшенням концентрації катіона-замісника ступінь оберненості структури шпінелі зростає, а магнітні характеристики змінюються екстремально, максимальні значення магнітних властивостей відповідають $x=0,75$;
- науково обґрунтовано і експериментально підтверджено залежність магнітних і фотокаталітичних властивостей феритів, що містять катіони

3d-металів в потрійних та подвійних системах $Co_x Ni_y Zn_{1-x-y} Fe_2O_4$,

$\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$), від складу;

- на підставі вивчення фізичних і хімічних властивостей дисперсних матеріалів сформульовані умови вибору феритів 3d-елементів зі структурою шпінелі з підвищеною фотокаталітичною активністю в реакціях деструкції органічних речовин (4-нітрофенол, метиленовий синій, диклофенак натрію, стрептоцид, тетрациклін та ін.) у водних розчинах. Встановлено, що малоактивними фотокаталізаторами є одинарні ферити, максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу $\text{Mn}_{0,67}\text{M}_{0,33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Zn}_{0,67}\text{M}_{0,33}\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Co}, \text{Ni}$.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Розроблені технологічні основи отримання феритів зі структурою шпінелі різного складу під дією КНП, що дозволяє отримувати цільовий продукт за температури 30-40°C прискореним способом, а саме: знизити температуру феритизації, знизити тривалість обробки в 3-10 разів.

2. Визначені оптимальні технологічні параметри одержання нанорозмірних шпінельних феритів під дією КНП. Отримані зразки виявляють високу фотокаталітичну активність і можуть бути використані в якості фотокаталізаторів.

3. На основі вивчення процесу формування фаз в системах NiO-CoO-MnO , NiO-CoO-ZnO , MnO-CoO-ZnO , MnO-NiO-ZnO під дією КНП показана принципова можливість синтезу шпінелей із заданими структурними параметрами. Для досягнення такого результату вперше запропоновано використовувати контактну нерівноважну низькотемпературну плазму. Встановлено, що під дією КНП феритизація відбувається з утворенням шпінельної структури. Отримані результати використані для виробництва каталітично активних матеріалів на основі феритів 3d-металів зі структурою шпінелі.

4. На підставі аналізу даних теоретичного та практичного дослідження феритизації визначені технологічні режими отримання зразків шпінелей з

високими магнітними та фотокаталітичними властивостями. При цьому, на відміну від відомих аналогів, був зроблений акцент на умовах проведення реакцій співосадження та феритизації. Встановлено, що найбільш істотним фактором, який сприяє формуванню шпінельної структури, є рН феритизації. Оптимальне значення залежить від стійкості утворених гетерополігідроксокомплексів.

5. Матеріали, отримані за розробленою технологією, пройшли випробування:

- у лабораторії фізико-хімічних вимірювань Інституту проблем природокористування та екології НАН України для визначення фотокаталітичної активності феритових каталізаторів (Додаток Б);
- на ТОВ «ЛЕКОПРО» для очищення стічних вод, що вміщують синтетичні барвники на локальній ділянці очищення стічних вод (Додаток В);
- на ТОВ «КПД» для використання в системах очищення стічних вод від органічних сполук (Додаток Г);
- на ПрАТ «ІНТЕРКОРН КОРН ПРОСЕССІНГ ІНДАСТРІ» для очищення стічних вод, що вміщують синтетичні та натуральні барвники (Додаток Д);
- на КП «Дніпроводоканал» для очищення стічних вод від органічних домішок (Додаток Е).

Науково-технічна новизна розробок підтверджена патентами України.

Особистий внесок здобувача. Основні результати експериментальних досліджень, представлених у дисертаційній роботі, наведено у наукових працях, поданих у списку публікацій [1–86]. Наукові роботи [1, 3, 6-10, 12-14, 16-18, 21, 25, 29, 32, 41, 80, 86] опубліковані одноосібно.

Постановка мети і завдань дисертації, вибір об'єктів дослідження, обробка, аналіз та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, узагальнення інформації та формулювання висновків є особистим внеском

здобувача. Здобувач брав безпосередню участь у дослідних та дослідно-промислових випробуваннях розроблених феритних фотокаталізаторів.

Експериментальні дані були одержані разом зі співавторами публікацій: д.т.н., проф. Півоваровим О.А., к.ф.-м. н., доц. Кушнерьовим О.І., к.ф.-м. н., доц. Хмеленко О.В., к.ф.-м.н. Баскевичем О.С., к.х.н., доц. Бутиріною Т.Є. Принципові положення, що винесені на захист та висновки до роботи сформульовані здобувачем особисто. У колективних публікаціях внесок автора є переважаючим.

Визначення завдань та обговорення результатів досліджень виконано спільно з науковим консультантом, д.т.н., професором Сухим К.М.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на таких конференціях: NATO Advanced Research Workshop “Enviromental security for southeast Europe and Ukraine” (Dnepropetrovsk, 2011); NATO ATCourse “Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods” (Huelva, SPAIN, 2011); I Всеукраїнська науково-технічна конференція «Хімічна технологія: наука та виробництво» (Шостка, 2011); VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України», (Запоріжжя, 2011); Науково-технічна конференція «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» (Дніпропетровськ, 2013); II Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (Шостка, 2014); VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015); The 3rd International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2015 (Lviv, Ukraine 2015); VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Дніпропетровськ, 2015); III International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» (Varna, Bulgaria);

Всеукраїнська студентська конференція «Наукова Україна» (Дніпропетровськ, 2015); The 4rd International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2016 (Lviv, Ukraine 2016); 9th International Conference IEEE Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017) (Odesa, 2017); The 5rd International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017 (Chernivtsi, Ukraine, 2017); IEEE XXII International Seminar/Workshop «Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory» (DIPED) (Dnipro, 2017); IEEE International Young Scientists Forum Applied Physics (YSF-2017) (Lviv, 2017); 5th International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2017) (Lviv, 2017); VIII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2017); The 8th International Conference IEEE Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2018) (Odesa, 2018); The II International Conference «Applied Biotechnology in Mining» (Dnipro, 2018); XX Ukrainian conference on inorganic chemistry (Dnipro, 2018); VI Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2019); The 3rd International Scientific-Technical Conference «Water Supply and Wastewater Disposal designing, construction, operation and monitoring» (Lviv, 2019); 9th Conference IEEE Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2019) (Odesa, 2019); The 7rd International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 2019); The IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Kyiv, 2019); E3S Web of Conferences «Essays of Mining Science and Practice» (Dnipro, 2019); The IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Kyiv, 2020); V симпозиум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії» (Київ, 2020); E3S Web of Conferences «Essays of Mining Science and Practice»

(Dnipro, 2020); II Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики» (Київ, 2020).

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 86 наукових праць, у тому числі: 47 статей у наукових фахових виданнях (з яких 24 – у фахових виданнях України, 24 входять до наукометричної бази даних Scopus, 18 статей опубліковано одноосібно); 5 патентів України на корисну модель; 1 патент України на винахід, 3 глави у колективних монографіях, 30 тез і текстів доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях (з яких 7 входять до наукометричної бази даних Scopus).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 405 сторінок друкованого тексту, основного тексту – 303 сторінки, містить 130 рисунків, 35 таблиць, список використаних джерел із 551 найменування, 8 додатків на 41 сторінці.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Структура феритів зі структурою шпінелі

На теперішній час відомі ферити зі структурою типа шпінелі, магнетоплюмбіта, граната, перовськіта.

Хімічний склад оксидних шпінелей можна представити загальною формулою AB_2O_4 . Структура шпінелі являє собою щільну кубічну упаковку аніонів кисню. У ній $1/8$ всіх тетраедричних і $1/2$ октаедричних пустот займають катіони металів. Таким чином, елементарна комірка шпінелі – це куб з подвоєним ребром: вона складається з 8 катіонів А, 16 катіонів В і 32 аніонів кисню [1-3]. Кожний аніон кисню оточений одним А і трьома В катіонами (рис. 1.1).

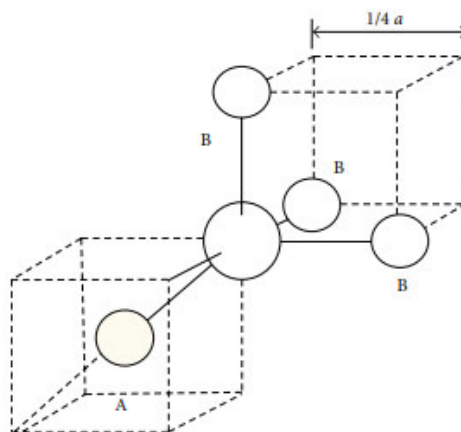


Рисунок 1.1 – Фрагмент структури шпінелі [4]

Кожен катіон А в структурі шпінелі розташовується в центрі тетраедра. Він оточений чотирма аніонами, віддаленими від нього на відстані $\frac{a\sqrt{3}}{8}$, де a - параметр елементарної комірки. Кожен В-катіон знаходиться у вершині октаедра і оточений шістьма аніонами на відстані $a/4$. Таким чином, структура шпінелі складається з тетраедрів і октаедрів (рис. 1.2), кожен іон оксигену в фериті належить одночасно одному тетраедру і трьом октаедрам. Всі тетраедри в шпінельній структурі відокремлені один від одного.

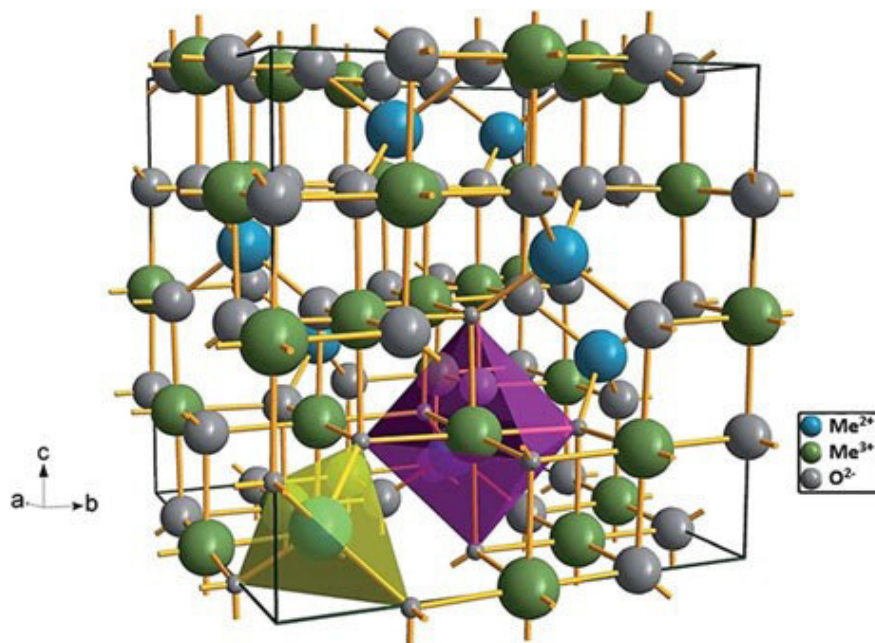
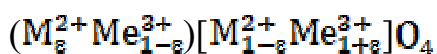


Рисунок 1.2.– Зображення структури шпінелі в вигляді поліедрів

Можливі три типи шпінельної структури: нормальна, обернена і змішана, що має різні значення ступеня оберненості ϵ [5,6]:



У круглих дужках показані катіони металів, що займають тетраедричні (А) позиції, в квадратних дужках – катіони металів в октаедричних (В) позиціях. За $\epsilon=1$ структуру шпінелі називають нормальною, за $\epsilon=0$ – оберненою, а в інших випадках – змішаною. Нормальною шпінеллю є ферити кадмію(II), цинку(II), оберненою – ферити нікелю (II), кобальту (II). Розподіл катіонів за тетраедричними і октаедричними позиціями обумовлений електронною конфігурацією атомів металів, кулонівською взаємодією іонів, силами відштовхування катіонів, магнітною взаємодією [7]. У нормальній структурі шпінелі, MFe_2O_4 , менші двовалентні іони (M^{2+}) займають чотиригранні ділянки, тоді як більшість тривалентних катіонів (Fe^{3+}) займають восьмигранні ділянки [8]. У оберненій шпінелевій структурі $\text{Fe}[\text{MFe}]\text{O}_4$ половина тривалентних іонів займає тетраедричні позиції, а двовалентні катіони разом з тривалентними катіонами, що залишились, займають октаедричні позиції. До обернених шпінелей відносять NiFe_2O_4 ,

CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 – це приклад змішаного шпінелевого фериту. Катіонний розподіл двовалентних та тривалентних іонів у декількох шпінелевих феритів показані в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Структурний розподіл катіонів у різних типах шпінелевих феритів

Шпінельний ферит	Розподіл катіонів		Радіус катіона Me^{2+}	Електронна конфігурація іонів Me^{2+}	структура шпінелі
	Тетраедричні позиції (A)	Октаедричні позиції (B)			
CdFe_2O_4	Cd^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	0,97	$4d^{10}$	Нормальна
ZnFe_2O_4	Zn^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	0,074	$3d^{10}$	Нормальна
MgFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$	0,066	$3s^0$	Обернена
NiFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$	0,069	$3d^8$	Обернена
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$	0,072	$3d^7$	Обернена
CuFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$	0,096	$3d^9$	Обернена
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	0,074	$3d^6$	Обернена
MnFe_2O_4	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} \text{Mn}^{2+}$	0,080	$3d^5$	Змішана

В реальних умовах синтезу спостерігаються відхилення від загальної закономірності. Тобто змішану структуру шпінелі отримують для NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , змінюючи умови синтезу або склад [9, 10]. Причому для кожного дифузійного катіона дифузійні обмеження обернено пропорційні параметру решітки шпінелі, що призводить до зменшення відносної енергії дифузії катіону в ряду $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{CoFe}_2\text{O}_4 < \text{NiFe}_2\text{O}_4$, але загальних закономірностей зміни ступеню оберненості структури не встановлено

У випадку допущення феритів катіонами, що мають більший радіус, наприклад, таких як Co, Cu, Mn, Ni та Zn, параметр решітки в деяких випадках збільшується. Різниця в розподілі за тетраедричними та октаедричними позиціями характеризується параметром, що називається

параметром кисигену або аніонним параметром (u). Аніонний параметр (u) – це величина, яка відбиває переміщення іона O^{2-} за рахунок заміщення катіона в тетраедричній позиції. У міру збільшення розміру катіону, іони кисигену рухаються таким чином, що відстань між іонами А і О (R_A) збільшується, тоді як між іонами В і О (R_B) зменшується, а при зменшенні параметра іони O^{2-} витискуються внаслідок чого R_A зменшується, а R_B збільшується [11]. У всіх ідеальних шпінелях параметр u має значення приблизно 0,375 ($u = 3/8$). Але у фактичній решітці шпінелі ця ідеальна структура дещо деформована і зазвичай відповідає умові $u > 0,375$.

Для шпінельних феритів розраховують теоретичну сталу решітки (a_{th}), радіус іонів в октаедричних (r_B) та радіус іонів в тетраедричних (r_A) позиціях на основі розподілу катіонів за наступними співвідношеннями [12]:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}}[(r_A + R_O) + \sqrt{3}(r_B + R_O)]$$

$$r_B = a\left(\frac{5}{8} - u\right) - R_O \qquad r_A = a\sqrt{3}(u - 0,25) - R_O, \quad (1.1)$$

де R_O – радіус іону кисигену O^{2-} (1,38 Å); r_A та r_B – іонні радіуси в тетраедричних (А) та октаедричних (В) позиціях відповідно; u є параметром аніону кисигену.

Крім того, додавання іонів рідкісноземельних металів (Y^{3+} , Sc^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} та ін.), як катіонів заміщення Fe^{3+} , значно впливає на структурні, мікроструктурні, оптичні, електричні та магнітні властивості нанодисперсних феритів [13]. Як магнітні, так і електричні властивості феритів значно залежать від їх хімічного складу, способу приготування, розміру зерна або розподілу катіонів між октаедричними та тетраедричними позиціями. Широко застосовується допування шпінельних феритів немагнітними іонами, наприклад, перехідних або рідкісноземельних металів. Згідно теорії Нєсля наявність немагнітних іонів зменшує магнітні взаємодії між октаедричними та тетраедричними ділянками і призводить до зменшення надвисоких магнітних полів і, отже, до змін у магнітних та електронних

властивостях [14-16]. Автори пояснюють зменшення сталої решітки в системах за кількома механізмами.

Насамперед, має місце зменшення іонного радіусу через те, що катіон легування має менший іонний радіус в порівнянні з катіонами фериту, і також можливий перерозподіл іонів Me^{2+} та Me^{3+} в тетраедричних або октаедричних іонних підрешітках, що призводить до зміни магнітних властивостей. Таким чином, розподіл катіонів між тетраедричними (А) та октаедричними (В) позиціями сильно впливає на структурні, електричні, оптичні та магнітні властивості феритів [17]. Магнітна поведінка шпінельних феритів залежить перш за все від функціональних властивостей окремих частинок, їх кристалічної структури та способу їх консолідації. Автори [18] наводять дані щодо розподілу катіонів в феритах MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$), ступінь оберненості в нанорозмірних феритах становить 0,20 для $MnFe_2O_4$, 0,68 для $CoFe_2O_4$ та 1,00 для $NiFe_2O_4$. Магнітні характеристики відповідають структурі фериту. Кореляцію між структурою та магнітними властивостями описують автори [19] для шпінелей $Zn_{0.85-x}Ni_xMg_{0.05}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ в залежності від вмісту катіонів нікелю. Коерцитивність та намагніченість насичення фериту $Zn - Ni - Mg - Cu$ становить відповідно 0,97–167,5 Ерстед та 47,63–136,93 $A \cdot m^2/kg$. Магнітні параметри, такі як коерцитивна сила H_c , магнітокристалічна анізотропія (K_1), остаточна намагніченість збільшуються при $x=0,51$, а потім знижуються після легування катіонами Ni . Спостережену подібну тенденцію зміни пояснюють катіонним розподілом та взаємодією обміну В–В. Усі ці результати встановлюють міцний зв'язок між магнітними властивостями та катіонним розподілом фериту $Zn_{0.85-x}Ni_xMg_{0.05}Cu_{0.1}Fe_2O_4$. Влив іонів цинку також досліджували в роботах [20, 21]. Параметри решітки, розмір кристаліту, поруватість, намагніченість насичення та коерцитивна сила $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ зменшувались із збільшенням вмісту Zn , що не є типовим. Зазвичай результуючий магнітний момент феритів, допованих цинком збільшується внаслідок їх розташування в октапозиціях. В даному випадку заміна магнітних катіонів (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) катіоном Zn^{2+} , що має нульовий

магнітний момент, викликає поступове зменшення магнітокристалічної анізотропії та зниження коерцитивної сили.

Легування фериту кобальту Стибієм приводить до утворення шпінельної структури. Збільшення параметра гратки пояснюється заміною меншого катіону Fe^{3+} більшим катіоном Sb^{3+} . Коли концентрація Стибію дорівнює нулю, то значення намагніченості насичення становить $45,5 \text{ А м}^2/\text{кг}$. При $x = 0,1$, спостерігається різке збільшення намагніченості насичення, що пов'язано з присутністю іонів допantu. Іони Co^{3+} і Sb^{3+} переважно займають підгратку В. Після цього в діапазоні $x=0,2-0,4$ відбувається зменшення M_s , що пов'язано з можливим концентруванням Sb^{3+} у тетраедричних позиціях порівняно з октаедричними [22].

У шпінелі $\text{Zn}_{0,7-x}\text{Ni}_x\text{Mg}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ намагніченість насичення $43,2-69,9 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ збільшується до $x = 0,42$, але при більш високих значеннях вмісту Ni ($0,42 < x \leq 0,70$) зменшується, у зв'язку з міграцією іонів Fe^{3+} з ділянки А на В або навпаки. Зі збільшенням вмісту Ni коерцитивна сила збільшується і коливається в межах $16,3-131,1$ Ерстед. Тобто саме катіони нікелю регулюють катіонний розподіл, що визначає магнітні властивості [23].

В роботах [24, 25] автори вивчали загальні закономірності впливу катіонів в алюмінатах, феритах та титанатах, що підпорядковуються загальновизнаним закономірностям.

1.2 Фізико-хімічні властивості феритів зі структурою шпінелі

Шпінельні тверді розчини феритів перехідних металів мають широкий набір технологічних властивостей. Вони використовуються в техніці як магнітні матеріали [26-28.], каталізatori в хімічних технологіях [29-32], пігменти [33-35], сенсори [36-38], адсорбенти [39-47], фотокаталізatori [48, 49], радіопоглинаючі матеріали [50], суперконденсатори [51-56], електронні пристрої [57] та для медичних застосувань [58-61].

Найбільш важливими фізичними характеристиками матеріалів є хімічний склад, розмір частинок, морфологія частинок, магнітокристалічна

анізотропія, намагніченість насичення, площа поверхні, монодисперсність, розподіл частинок за розмірами.

Магнітні властивості шпінельних феритів класифікуються як внутрішні та зовнішні. Внутрішні магнітні параметри залежать в основному від структури кристалів та хімічного складу матеріалу. До власних магнітних властивостей відносять температуру Кюрі (T_c), намагніченість насичення (M_s), обмінну магнітокристалічну анізотропію (K). З іншого боку зовнішні магнітні параметри залежать від мікроструктури матеріалу, величини та форми частинок. Зовнішні магнітні властивості включають коерцитивність (H_c), залишкову намагніченість (M_r) і магнітну чутливість χ . Концентрація і типи заміщення катіонів також мають надзвичайно важливий вплив на магнітні властивості. Відповідно до двоелептичної моделі феримагнетизму Нееля, магнітний момент виражається як:

$$M(X) = M_{B(X)} - M_{A(X)}, \quad (1.2)$$

де M_B та M_A – це магнітний момент підрешіток B та A, відповідно. Власне, чистий магнітний момент визначає значення M_s .

На теперішній час накопичена величезна кількість інформації стосовно залежності магнітних властивостей матеріалів від технології їх одержання.

Деякі приклади залежності магнітних та структурних властивостей наведені в табл. 1.2.

Як видно з табл. 1.2, існує певна кореляція між структурними властивостями матеріалів (різниця в розподілі катіона на ділянках A і B) та їх магнітними характеристиками. Магнітні властивості наночастинок визначаються їх фізичною структурою: розміром і формою частинок, їх мікроструктурою, наявною хімічною фазою або фазами, дефектами та відмінностями між кристалічною структурою консолідованих фаз та їх дисперсними аналогами. Наприклад, на магнітні властивості феритних систем цинку впливають підготовка, розподіл катіонів, розмір зерна та умови спікання [62]. Варіювання температури обробки фериту $ZnFe_2O_4$ призводить

до зміни ступеню оберненості, що залежить від розподілу катіонів між ділянками А та В шпінелевої решітки [63]. Більше того, дуже низькі значення коерцитивної сили та остаточної намагніченості вказують на те, що отримані магнітом'які ферити. Магнітні властивості феритів з однаковим хімічним складом значно відрізняються один від одного завдяки різному розподілу іонів по підрешіткам (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Склад та хімічні параметри кристалів для шпінельних феритів

Хімічна формула	Метод синтезу	M_s $A \cdot m^2/kg$	H_c , Ерст ед	Розмір кристаліту, нм	Посилання
Fe_3O_4	електрохімічний	77,6	35	13,1	[64]
$Mn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$	електрохімічний	63	5	9,9	[64]
$Co_{0.9}Fe_{2.1}O_4$	електрохімічний	54	115	7,8	[64]
$Ni_{0.9}Fe_{2.1}O_4$	електрохімічний	38	45	12,2	[64]
$CoFe_2O_4$	плазмовий	75,4	780	40	[65]
$CoFe_2O_4$	комбінований	53,4	1170	20	[65]
$CoFe_2O_4$	гідротермальний	50,1	317	12	[65]
$CoFe_2O_4$	спрей	-	-	-	[65]
$NiFe_2O_4$	плазмовий	44,2	74	40	[65]
$NiFe_2O_4$	комбінований	21	81	10	[65]
$NiFe_2O_4$	гідротермальний	39	23	22	[65]
$NiFe_2O_4$	спрей	-	-	-	[65]
$MnFe_2O_4$	автоклашний	62	20	20	[66]
$CoFe_2O_4$	автоклашний	83	780	21	[66]
$NiFe_2O_4$	автоклашний	62	10	20	[66]

Наприклад, для фериту цинку, що є нормальною шпінеллю, немагнітний іон Zn^{2+} та магнітний іон Fe^{3+} розподіляються відповідно на ділянках А і В [14]. Вимірювання намагніченості показують, що середня температура блокування зростає зі збільшенням середнього розміру частинок. Наприклад, синтезовані зразки нанодисперсного фериту цинку є суперпарамагнітними за кімнатної температури з температурою блокування 68 ± 2 К і намагніченістю насичення $M_s = 65,4$ $A \cdot m^2/kg$ за $T = 10$ К. Це

спричинено зміною ступеня оберненості структури шпінелі. Коерцитивна сила $H_C = 102 \pm 5$ Ерстед у заблокованому стані вказує на анізотропію дрібних частинок $ZnFe_2O_4$. Тобто магнітні властивості частинок можуть бути в значній мірі змінені зміною розміру частинок. Зміна розподілу катіонів за піддратками є ще більш впливовим фактором при регулюванні загальних магнітних властивостей наночастинок [67]. Малі значення коерцитивності вказують на те, що синтезовані ферити можуть використовуватися для низькочастотних та високочастотних застосувань [68].

У феритах Mg-Zn [69] як Zn^{2+} , так і Mg^{2+} є діамагнітними. Отже, намагніченість буде визначатися розподілом Fe^{3+} між тетраедричними (A) та октаедричними (B) ділянками. У феритових системах Zn^{2+} найчастіше займає тетраедричні (A) позиції, а Mg^{2+} займає октаедричні (B) позиції. Але також має місце міграція Mg^{2+} до тетраедричних (A) ділянок, що супроводжується збільшенням концентрації іонів Mg^{2+} , що веде до формування структури змішаної шпінелі $[Zn_{1-x}Mg_xFe_{2-x}][Mg_{x-\delta}Fe_{2-x+\delta}]O_4$. Тобто збільшення концентрації Mg^{2+} у B ділянках переміщує Fe^{3+} до A ділянок, тим самим збільшуючи обмінну взаємодію A-B і, таким чином, приводить до збільшення намагніченості насичення.

Синтез феритових наночастинок з контрольованими розмірами, що приводить до появи суперпарамагнітної поведінки, залишається складним завданням. З іншого боку, магнітна анізотропія феритних наночастинок може регулюватися вибором двовалентних катіонів у структурі шпінелі [7]. Коли розмір частинок сягає критичного розміру (d_c), термічні коливання в таких феритових наночастинок дезорганізують випадкові магнітні обертання таким чином, що парамагнітний стан переходить в суперпарамагнітний. Феритові наночастинок із суперпарамагнітною поведінкою придатні для багатьох областей використання.

Важливим напрямком використання феритів є їх біомедичне застосування. Фармацевтичні розробки та дослідження в галузі нанотехнологій пропонують нові рішення для діагностики та терапії [58, 70,

71]. Унікальні властивості магнітних наночастинок та магнітних шпінельних феритів дозволяють їх використовувати як наповнювачі в матеріалах нового покоління (в магнітних ліпосомах, магнітних полімерних наночастинок, магнітних системах доставки лікарських засобів). Саме шпінельні ферити $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (де $M = Co, Ni, Zn$ тощо), що мають унікальні багатофункціональні властивості, такі як високі магнітні характеристики, розвинута питома площа поверхні, висока хімічна стійкість, а також можливості функціоналізації, можуть бути використані в медицині [72]. Наприклад, магнітно-резонансна томографія (МРТ) потребує використання необхідних нанорозмірних матеріалів [73]. Існує два незалежних види релаксації, тобто подовжня та поперечна релаксації (T_1 і T_2), які використовуються для генерації 3D зображення [74]. r_1 і r_2 (r_1 - швидкість подовжньої релаксації, r_2 - швидкість поперечної релаксації на мілімоль агента. Чим вище співвідношення r_2/r_1 , тим буде кращою контрастна ефективність T_2 . Значення r_2/r_1 для $MnFe_2O_4$, Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$ складають 12,2, 23,1 та 62,3 відповідно. Таким чином, нанодисперсні частинки фериту кобальту забезпечують якісний контраст.

Магнітні вимірювання наночастинок $Zn_{1-x}Sr_xFe_2O_4$, що були отримані методом автозгоряння з використанням сечовини [75], показали, що при низькій концентрації Sr ($x < 0,2$) система демонструє суперпарамагнітну поведінку, тоді як при більш високій концентрації ($x > 0,2$) вона стає феримагнітною. Встановлено, що енергія забороненої зони зменшується зі збільшенням вмісту Sr в діапазоні 2,1-1,72 еВ.

Ферити $Co_{1-2x}Ni_xMn_xFe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) отримували за допомогою мікрохвильового горіння за допомогою цитрату [76]. Намагніченість насичення зменшувалась зі збільшенням концентрації (x). Зразок $Ni_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ має суперпарамагнітний характер при кімнатній температурі. Розрахунки розподілу катіонів показали, що заміщені іони Ni^{2+} переважно займали октаедричні позиції, тоді як іони Mn^{2+} займали як октаедричні, так і тетраедричні позиції.

Зразки ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [77] з меншою концентрацією Mg ($x=0.0, 0.1$ і 0.2) також показали суперпарамагнітну поведінку. Це вказує на те, що іони Zn^{2+} займають тетраедричні ділянки, іони Fe^{3+} розташовані в октаедричних позиціях, в той час як домішки Mg^{2+} займають і октаедричні, і тетраедричні ділянки, що, таким чином, відображає суперпарамагнітну поведінку фериту. Месбауерівська спектроскопія показала, що магнітна анізотропія наночастинок CoFe_2O_4 вища, ніж наночастинок MgFe_2O_4 такого ж розміру. Тобто суперпарамагнітні властивості наночастинок можна контролювати за допомогою хімічного складу, регулюванням енергії магнітної анізотропії. Відомо, що в шпінельних феритах намагніченість насичення залежить від обмінної взаємодії між ділянками A і B, тобто обмінної взаємодії A-B [3, 7, 78] (рис 1.3).

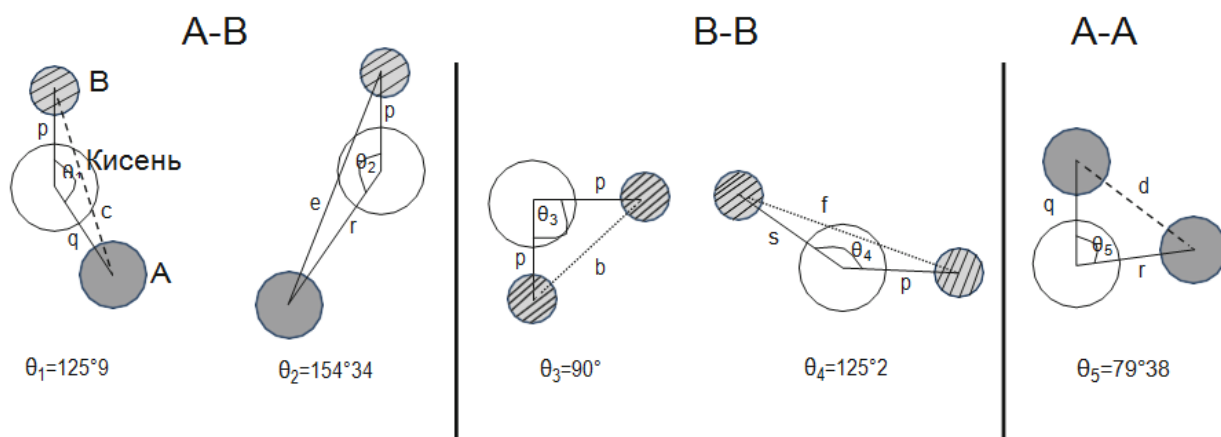


Рисунок 1.3 – Конфігурація іонних пар в шпінельних феритах з вірогідними відстанями та кутами для ефективних магнітних взаємодій

Різні типи і кількість магнітних або немагнітних катіонних замін на ділянках A і B сильно впливають на обмінні взаємодії між ними [3]. У феритах обмінна взаємодія відбувається за допомогою внеску аніонів кисню, що називається суперобмінною взаємодією. В феритах є три можливі взаємодії: взаємодії A-A, B-B та A-B. Взаємозв'язки між (A-O-B) набагато сильніші, ніж взаємодії внутрішньо-підграткові (A-O-A і B-O-B) в шпінельних феритах з колінеарною феримагнітною структурою. Взаємодія

між підрешітками (А-О-В) зумовлює невідповідність початкової проникності та температури Кюрі феритів [34].

Розрахунки зв'язків між катіонами (М-М) (b, c, d, e та f) та катіон-аніон (М-О) (p, q, r та s) оцінюються за такими співвідношеннями [78]:

М-О	М-М
$p = a(\frac{5}{8} - u)$	$b = \sqrt{2}(\frac{a}{4})$
$q = a\sqrt{3}(u - \frac{1}{4})$	$c = \sqrt{11}(\frac{a}{8})$
$r = a\sqrt{11}(u - \frac{1}{4})$	$d = \sqrt{3}(\frac{a}{4})$
$s = a\sqrt{3}(\frac{u}{3} + \frac{1}{8})$	$e = \sqrt{3}(\frac{3a}{8})$
	$f = \sqrt{6}(\frac{a}{4})$

Загальна міцність магнітних взаємодій (А-В, В-В та А-А) залежить від довжин зв'язків та кутів зв'язку між катіонами та катіон-аніоном. Сила прямо пропорційна куту зв'язку, але обернено пропорційна довжині зв'язку. Кути зв'язків (θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 , та θ_5) між катіонами та катіон-аніоном оцінюються за такими співвідношеннями [78]:

$$\begin{aligned}
 \theta_1 &= \cos^{-1}\left(\frac{p^2 + q^2 - c^2}{2pq}\right) \\
 \theta_2 &= \cos^{-1}\left(\frac{p^2 + r^2 - e^2}{2pr}\right) \\
 \theta_3 &= \cos^{-1}\left(\frac{2p^2 - b^2}{2p^2}\right) \\
 \theta_4 &= \cos^{-1}\left(\frac{p^2 + s^2 - f^2}{2ps}\right) \\
 \theta_5 &= \cos^{-1}\left(\frac{r^2 + q^2 - d^2}{2rq}\right)
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

Наприклад, розрахункові кути зв'язку для системи шпінелі $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ [79] вказують на те, що θ_1 , θ_2 , та θ_5 збільшуються, а θ_3 та θ_4 зменшуються зі збільшенням концентрації Co^{2+} . Зниження в θ_3 та θ_4

призводить до посилення взаємодії В-В, у той час, як збільшення θ_1 , θ_2 , та θ_5 , свідчить про ослаблення взаємодій А-В та А-А зі зменшенням концентрації Zn^{2+} . У статті [80] також повідомляється, що сила магнітного обміну (А-В, А-А та В-В) залежить від довжини зв'язку та кутів зв'язку. Сила прямо пропорційно залежить від кута зв'язку та коливається в залежності від довжини зв'язку для шпінельних наноферитів $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0,0-1,0$. Іони Fe^{3+} , Zn^{2+} та Ni^{2+} розташовані як в А, так і в В позиціях. Параметр кисню u і деформація решітки зменшуються зі збільшенням концентрації Ni за рахунок заміщення іонів Fe^{3+} меншого радіусу великими іонами Zn^{2+} . Зниження $r(\text{A})$ при $x \geq 0,4$ спостерігається завдяки збільшенню концентрації малих катіонів Fe^{3+} і Ni^{2+} .

Крім того, ферити є одними з найбільш перспективних фотокаталізаторів з характерною поведінкою поглинання видимого світла та мають енергію забороненої зони в діапазоні 1,1-2,5 еВ.

Слід зазначити, що функціональні властивості феритів значно залежать від способу їх отримання [81]. Саме цим зумовлена дуже суперечлива інформація щодо магнітних властивостей феритів [82]. Так, ферити кобальту, отримані за допомогою трьох різних методів: горіння, співосадження та осадження [83], виявляють різну ступінь магнітного насичення та коерцитивної сили в залежності від обраної технології, причому найкращі магнітні характеристики відповідають методу автозгоряння та співосадження (відповідно $M_s=56,7 \text{ А м}^2/\text{кг}$ та $M_s=55,8 \text{ А м}^2/\text{кг}$, $H_c=2002 \text{ Ерстед}$ та $H_c= 850 \text{ Ерстед}$). Для нанодисперсного фериту нікелю та кобальту, отриманого різними способами з подальшим прожарюванням за різних температур 450-900°C [65], встановлено, що зі зростанням температури збільшується кристалічність і коерцитивна сила зразків; вона досягає максимальних значень при температурі 900°C. Спечені матеріали мають більш високі магнітні властивості, ніж нанопорошки.

В роботі [84] для зразка NiFe_2O_4 , одержаного золь-гель технологією, збільшення намагніченості насиченості 31,93 ($\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) і коерцитивна сила 193

(Ерстед) встановлені при відпалі за температури 600°C протягом 3 годин, аналогічну залежність спостерігали автори в роботі [85]. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія виявила наявність Ni^{2+} та Fe^{3+} у октаедричних та тетраедричних ділянках наночастинок NiFe_2O_4 . Наночастинки фериту NiFe_2O_4 , відпалені за температури 400°C , мають структуру змішаної шпінелі. Спостерігається виконання загального правила: підвищення температури сприяє підвищенню магнітних характеристик. Найвище значення коерцитивності 62,35 Ерстед і намагніченості насичення $34,10 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ були отримані при температурі відпалу 600°C і 1000°C відповідно.

Автори [86] розглядають вплив вмісту катіону купруму на фізико-хімічні властивості $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Показано, що збільшення вмісту катіонів купруму ($x=0, 0.5, 1$) відповідає зменшенню намагніченості насиченості від 25,93 до $13,89 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ та збільшенню коерцитивної сили від 153 Ерстед до 381 Ерстед.

Поліпшення фізико-хімічних властивостей феритів пов'язують з поліпшенням технологій отримання наночастинок. В [87] встановлено, що з використанням простої технології згоряння гліцину за низьких температур можна отримати ферит нікелю та $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ з покращеними магнітними властивостями. Причому значення магнітних характеристик для $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ ($15,62 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 856 Ерстед) має середньоарифметичне значення в порівнянні з феритами кобальту та нікелю.

В [88-93] встановлено, що ферит кобальту отриманий різними методами має різні магнітні характеристики (табл. 1.3).

Одним із перспективних напрямків використання феритів перехідних елементів є очищення водних розчинів від небезпечних для довкілля домішок: важких металів, органічних сполук.

Таблиця 1.3 – Магнітні характеристики фериту кобальту, отриманого різними методами

M_s , $A \cdot m^2/kg$	H_c , Ерстед	T , $^{\circ}C$	Метод	Посилання
80	1374	850	комплексометричний	[88]
79	1092	800	керамічний	[89]
73	1005	800	комбінований золь-гель	[90]
85	300	1000	золь-гель	[91]
52	1592	400	автокомбінований	[92]
80	608	900	співосадження	[93]

Застосування феритів у природоохоронних технологіях має низку переваг [94-102]. Перш за все, це легкість відокремлення використаного каталізатора або адсорбента магнітним полем від стічної води та низька вартість каталізатору або адсорбенту [103]

В роботах [104-120] наведені результати видалення з водних розчинів органічних забруднюючих речовин, катіонів важких металів (Se^{4+} , Se^{6+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+}), пестицидів, поліфосфатів, фторидів. В [121-131] вивчалось видалення іонів важких металів (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} і Ni^{2+}) зі штучних стічних вод методом адсорбції за допомогою магнітних феритів (MFe_2O_4 ; $M=Co^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} і Ni^{2+}). Феритові наночастинки синтезувались методом співосадження та використовувались як абсорбент для видалення іонів важких металів з концентрацією 5 г/л та 10 г/л. Дані про ефективне видалення органічних барвників, похідних фенолу наведені у [132-150]. Особливе місце займають композиційні адсорбенти, що проявляють синергетичні властивості феритів та додаткових сполук або речовин [151-156]. В таблиці 1.4 наведена адсорбційна ефективність деяких шпінельних феритів, які використовуються для видалення іонів металів.

Таблиця 1.4 – Адсорбційна ефективність шпінельних феритів для видалення іонів металів

Адсорбент	розмір (нм)	Дзета потенціал	S_A^* (m^2/g)	Забруднювач	q_e (мг/г)	q_e' (мг/м ²)	pH	десорбція та регенерація	джерело
Mg–Zn ферит	1000-2000	7,7	-	Конго червоний	69,1	-	6,0	0,2М HCl п'ять циклів	[157]
Mn ферит	8-12 ^a		74,7	Pb(II)	60,5 >27,27	- 0,37	5	0,1 моль/л NaOH вісім циклів	[158,159]
MnFe ₂ O ₄ CoFe ₂ O ₄	20 ^a	-	65	Zn(II)	34,2	0,53	2,5	-	[160]
CoFe _{1,9} Zn _{0,1} O ₄	35,39	6,53	≈30,66	Метиленовий синій	27,79		7,0		[161]
CoFe ₂ O ₄	20			Cs(I)	75				[156]
Fe ₃ O ₄ -біовугілля	4-6	-	109,6	U(IV)	52,63	-		-	[162]
CuFe ₂ O ₄ – поліанілін	2-40 ^a	-	20,3668	Метиловий помаранчевий	345,9				[163]
CoFe ₂ O ₄ MgFe ₂ O ₄	20-30		22,98 34,00	Pb(II) Pb(II)	13,17 41,12	- -	- -	0,1 м NaOH	[112]
CuFe ₂ O ₄	20-90 ^b	-	69,1	Cd(II)	17,54	0,25	6,0	-	[164]
MnFe ₂ O ₄	200-400	-	52,39	Cr(VI)	12				[165]
CuFe ₂ O ₄ CuFe ₂ O ₄	Пінна структура	6,5 6,5	48,3 48,3	As(III) As(V)	44,0 85,4			0,1N NaOH	[166,167] [166,168]
CoFe ₂ O ₄ - графен, хітозан	≈11 ^c	3,3	13,48	Hg(II)	361,0	5,36 1,07 1,49	5 6,5 4	1 M NaOH	[169,170]
Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	27	7,5	-	Реактивний синій Алізарин Конго червоний Фіолетовий кристалічний Метиловий фіолетовий	333,3 250,0 500 500 500	-	7	0,1 н NaOH	[171]

В останні роки ферити перехідних металів широко застосовуються в якості каталізаторів у вдосконалених процесах окислення (ВПО), що є сучасними перспективними, ефективними та екологічно безпечними методами очищення стічних вод, розробленими в основному для видалення стійких органічних забруднювачів [172-178]. Як правило, ВПО засновані на генерації безпосередньо в реакційному об'ємі потужного окислювача, такого як гідроксильні радикали ($\bullet\text{OH}$), отримані в достатній концентрації для ефективного очищення води [179].

Численними є роботи з вивчення фотокаталітичних реакцій, що перебігають під впливом УФ та видимої частини електромагнітного спектру [177-197]. Очевидно, що природа катіонів у феритах визначає їх властивості, які обумовлюють низку важливих застосувань у фотокаталізі та природоохоронних технологіях. Більшість дослідників пов'язує фотокаталітичну активність з енергією забороненої зони [198, 199]. Наприклад, автори [200] вважають, що, оскільки шпінельні ферити мають відносно невелику енергію забороненої зони (2,0 eV), це робить їх здатними до таких процесів.

Поєднуючи ферити з H_2O_2 або при світловому опроміненні, або в темних умовах, відбувається Фентон-процес, коли генеруються гідроксильні радикали для посилення процесів деградації.

Дослідження [200] показали, що для передачі заряду між катіонами різних валентностей потрібна порівняно менша енергія активації, ніж, наприклад, для традиційних фотокаталізаторів, тому при використанні в якості фотокаталізаторів феритів, ефективність деградації підвищується.

По теперішній час залишається відкритим питання взаємозв'язку між складом, розміром частинок, структурою, площею поверхні і формою наночастинок фериту та їх каталітичною активністю.

Наприклад, дослідники [201] оцінювали фотокаталітичну активність нанодисперсних феритів Ni в реакції розкладання метиленового синього в залежності від вмісту катіонів мангану. Енергія забороненої зони не суттєво

збільшувалась від 2,05 eV до 2,44 eV, а намагніченість зменшувалася із збільшенням вмісту нікелю внаслідок різних магнітних моментів катіонів Mn^{2+} та Ni^{2+} . Фотокаталітична ефективність в реакції деградації метиленового синього збільшувалась зі збільшенням концентрації Ni. Тобто спостерігалась зворотно пропорційна залежність. Наприклад, феритові порожнисті сфери $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ виявилися ефективними для каталітичної деградації метиленового синього у присутності H_2O_2 за температури 80°C [202]. В роботі [203] було встановлено, що наночастинки фериту цинку, заміщеного кобальтом, що одержані золь-гель методом самозаймання, є ефективними каталізаторами перекисного окислення 4-хлорофенолу. Повна деградація 4-хлорофенолу відбувається протягом однієї години з усіма досліджуваними каталізаторами. 90% цільової сполуки видаляється, коли концентрація окислювача становить лише 1 мл. Дослідники повідомляють про вплив катіонів кобальту, які підвищують окислювальну активність ZnFe_2O_4 . Зі збільшенням x феритів $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$) швидкість і ступінь окислення зростають.

В роботах [204-206] було продемонстровано можливість застосування фотокаталізатору, отриманого в результаті співоосадження, для руйнування різних фенольних похідних, вивчена каталітична активність феритів MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$).

Для аналізу оптимальних умов реакції було розглянуто чотири магнітні шпінельні ферити MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ та Zn). Реакції проводили з використанням n -нітрофенолу як модельного забруднювача. Встановлено, що CuFe_2O_4 і CoFe_2O_4 мають здатність активувати пероксид водню.

Магнітні біметалічні ферити (MFe_2O_4 ; $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) в діапазоні розмірів між 15–30 нм синтезувались золь-гель методом [205, 207]. Отримані ферити запропоновано як перспективні гетерогенні каталізатори Фентон процесу для деградації органічних забруднюючих речовин. Дослідження каталітичних процесів показало, що катіон у структурі шпінелі суттєво

впливає на швидкість реакції. Було встановлено, що фотокаталітична активність знижується у ряду $\text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$.

У [208] проведено порівняльний аналіз нановолокон MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) з тривимірною конфігурацією, що були синтезовані методом електричного нагріву. Встановлено протилежну послідовність змін каталітичної активності для розкладання індофенолу (наночастинки $\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{MnFe}_2\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Закономірності змін адсорбційно-каталітичних властивостей у системі $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ вивчалися в [209]. Велика площа поверхні, мезопориста та порожниста природа частинок, що поєднана з контрольованим розподілом зерна, дозволила використовувати наноферити для видалення нітрофенолу з води.

Для активізації розкладання 4-нітрофенолу в [210] було запропоновано використовувати ультразвукове випромінювання. Високий ступінь розкладання досягається, коли пероксодисульфат калію використовують як окислювач, у присутності фериту мангану.

Композит $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ був розроблений як ефективний мікрохвильовий каталізатор для каталітичного розкладання 4-нітрофенолу без додавання будь-якого окислювача. Ступінь розкладання становила 97,27% протягом 7 хв під впливом мікрохвильового каталітичного окислення без додавання будь-якого окислювача [211].

Автори [212] пропонують ферит кобальту, осаджений на мідному шлаку, для розкладання 2-нітрофенолу. Ефективність деградації в оптимальних умовах становила 96,55%.

Таким чином, аналіз опублікованих даних показує, що ферити є ефективними фотокаталізаторами для розкладання органічних сполук. Однозначно, багатокомпонентні ферити показують найкращі результати. Однак, залежно від особливостей реакції, що перебігає, та характеру органічної сполуки, закономірності впливу складу фериту суттєво змінюються.

Крім того, у випадку шпінелі NiFe_2O_4 , легованої купрумом, значно підвищилась фотокаталітична активність порівняно з NiFe_2O_4 для деградації тетрацикліну. Значне посилення фотоактивності автори пояснюють зменшенням забороненої зони фериту нікелю та меншою рекомбінацією фотоіндукованих електрон-діркових пар методом легування Cu^{2+} . Крім того, фотокаталітичний механізм був проаналізований за допомогою різних експериментів із захопленням активних радикалів. Результати показали, що $\text{H}^\bullet$ та $^\bullet\text{OH}$ були основними діючими радикалами для фотокаталітичного окислення тетрацикліну у водному розчині. Більше того, фотокаталізатори фериту Cu-Ni виявляють властивості фотостабільності та рециркуляції, які розширюють межі його практичного застосування [213].

Висококristалічні самозбірні ферити ZnFe_2O_4 та наночастинки ZnFe_2O_4 , що доповані Mn^{2+} , були успішно синтезовані легким в реалізації, недорогим способом. Було встановлено, що структурні, морфологічні, оптичні та магнітні властивості є чутливо залежними від включення іонів Mn^{2+} у решітку ZnFe_2O_4 [214]. В роботі [215] наведено дослідження фотокаталітичної активності шпінелі $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ з додаванням TiO_2 та змішаних оксидних каталізаторів $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ в реакції деградації 4-хлорфенолу. Фотоефективність TiO_2 підсилює активність ZnFe_2O_4 (нанокompозитів $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$) порівняно із чистими наночастинками ZnFe_2O_4 . Однак ефективність $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) збільшується зі збільшенням концентрації Mn, але максимальна активність спостерігається при $x=0,3$ ($\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$), а потім зменшується при подальшому легуванні Mn до $x = 0,5$ ($\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$). Причину можна пояснити меншим розміром частинок $\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ та збільшеною кількістю поверхневих дефектів, які суттєво впливають на посилення фотокаталітичної активності.

Фотокаталітичні властивості наночастинок (розмір 10,5–14,8 нм) кобальт цинкового фериту $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$), отриманого

гідротермальним методом [216], вивчали на прикладі деградації метилового синього у водному розчині. Було з'ясовано, що окисно-відновний потенціал електроду у водному розчині метилового синього в присутності наночастинок фериту за $\text{pH}=7$ при опроміненні природним сонячним світлом був негативним і збільшувався зі збільшенням вмісту Zn. Автори вважають, що оскільки окислювано-відновний потенціал залежить від мікроструктури, поглинання світла і потенціалів феритових наночастинок, то він відображає фотокаталітичну активність наночастинок. Розраховані енергії забороненої зони зі збільшенням вмісту цинку також збільшуються ($\sim 1,75$ eV, $\sim 1,80$ eV, $1,85$ eV, $1,88$ eV, $1,94$ eV і $\sim 2,03$ eV, відповідно до Zn $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ і $1,0$).

Проведено порівняльне дослідження бінарних та потрійних феритів для фотокаталітичного та фотоелектрохімічного застосування [217, 218]. Розрахунки проводились з точки зору теорії функціоналу густини (ТФГ) ґратки MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$), моделювання електронної структури показало, що M-іон регулює вплив на густину станів d-орбіталей Fe поблизу рівня Фермі. Отже, енергія забороненої зони відіграє важливу роль у визначенні фотокаталітичної активності фотокаталізатора в області видимого світла для деградації метиленового синього.

Складні ферити мають більшу фотокаталітичну активність при деградації органічних барвників при опроміненні видимим світлом [219, 220]. Ферити, що мають хімічну формулу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,03, 0,1, 0,2$), порівняно з ZnFe_2O_4 , виявляли посилену фотокаталітичну активність при деградації метиленового синього, причому зразок $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ мав найвищу фотокаталітичну активність, що було головним чином віднесено до його меншої забороненої зони. Оскільки синтезовані нанокристали феритів Zn–Co мають переваги внутрішньої хімічної стійкості та магнітні властивості, можна очікувати, що вони можуть мати потенційне застосування у галузі промислової фотодеградації органічних забруднюючих речовин [219]. Фотокаталітичну деструкцію барвника метилового оранжевого (МО)

феритом $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ та $1,0$) вивчали у [220]. Значне посилення фотодеструкції МО може бути віднесено до зайнятості В-ділянки іона міді при заміні іонів Fe^{3+} іонами Cu^{2+} в феритах.

Дуже важливий напрямок розвитку технологій фотокаталізаторів – це модифікування традиційних ферумокисидних матеріалів [221] та використання складних феритів, що містить декілька катіонів [222]. Для феритів $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{M}_x\text{Fe}_{1.8-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ і Mn^{3+} , $x=0,2; 0,4; 0,6$ та $0,8$) спостерігалось зменшення намагніченості та коерцитивності із заміною всіх іонів металів у наноферитах Co–Cu–Zn. Наноферити Co-Cu-Zn, заміщені манганом, показали найкращу каталітичну активність серед усіх магнітних наноферитів.

В роботі [223] описується успішний синтез наночастинок магнітних шпінельних феритів $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ і $0,5$) та визначена фотокаталітична активність при деградації кармінового індиго. Було встановлено, що зі збільшенням вмісту нікелю фотокаталітична активність збільшується. Крім того, була встановлена висока антибактеріальна активність шпінельних магнітних наночастинок щодо двох грампозитивних бактерій (*Staphylococcus aureus* та *Bacillus subtilis*) та двох грамнегативних бактерій (*Pseudomonas aeruginosa* та *Escherichia coli*).

В роботі [224] вивчали ефективність використання феритів у медицині. Показано чіткий синергетичний ефект антибіотика та наночастинок NiFe_2O_4 та CoFe_2O_4 як антибактеріальних препаратів. Автори відзначили зручність використання подібних сполук: після проведення процесу матеріали можуть бути відокремлені з реакційної системи за допомогою магніту.

Таким чином, численні результати мають суперечливий характер. В якості основних чинників впливу на фотокаталітичні властивості автори пропонують ширину забороненої зони, значення окисно-відновних потенціалів, розподіл катіонів по підгратках. Тому цікавим є встановлення закономірностей, що регулюють зміну фотокаталітичних властивостей у багатокомпонентних системах.

1.3 Технології отримання феритів зі структурою шпінелі

Незважаючи на розширення області застосування нанодисперсних феритів існуючий перелік технологій отримання не задовольняє споживачів з точки зору чистоти, форми, розміру, монодисперсності, стійкості та морфології частинок, собівартості, кількості та складу утворених рідких відходів [225]. Останнім часом розробляються нові методи синтезу нанодисперсних феритів, але всі вони мають певні недоліки. Існуючі методи синтезу поділяються на дві великі групи, а саме: твердофазні та рідиннофазні [226, 227]. Твердофазні технології потребують попереднього подрібнення та активації [226].

Рідиннофазні передбачають кристалізацію твердої фази з рідини під дією хімічних або фізичних чинників. Існує декілька методів рідиннофазного синтезу: спільне осадження, термічне розкладання, гідротермальний, сольвотермальний, золь-гель, сонохімічний синтез, мікроемульсійний метод (рис. 1.4). До твердофазних відносять керамічний, методи активованого помелу, обробка в мікрохвильовій печі. Серед цих методів синтезу технології з використанням хімії високих енергій займають особливе місце (модифікований метод з використанням двохатомних спиртів, сонохімічний і мікрохвильового опромінення, плазмохімічні). Це нові методи, але їх застосовують все частіше. Ці методи синтезу мають багато переваг, такі як короткий час реакції, більш м'які умови реакції, більш висока продуктивність.

Тому розробка нових технологій синтезу феритів – дуже важлива науково-технічна проблема [228].

1.3.1 Мікроемульсійний метод

Цей спосіб передбачає утворення дисперсії двох відносно незмішуваних рідин, які термодинамічно стабілізовані додаванням поверхнево-активних речовин [229]. Метод можна розділити на дві основні

групи: методи зворотної емульсії (вода-в-олії) [230-232] та прямої емульсії (олія-вода) [233, 234]. В обох випадках дисперсна фаза складається з монодисперсної краплі в діапазоні розмірів 2-100 нм. Ця дисперсна фаза забезпечує обмежене середовище для синтезу нанорозмірних частинок. Перевага мікроемульсійного методу полягає в тому, що можуть бути отримані стабільні нанорозмірні частинки, можна регенерувати та повторно використовувати поверхнево-активні речовини та олії для декількох циклів синтезу феритів [235]. Крім того, є можливість варіювання природи і концентрації ПАР, співвідношення «олія-вода», і таким чином регулювати розміри частинок [236, 237].

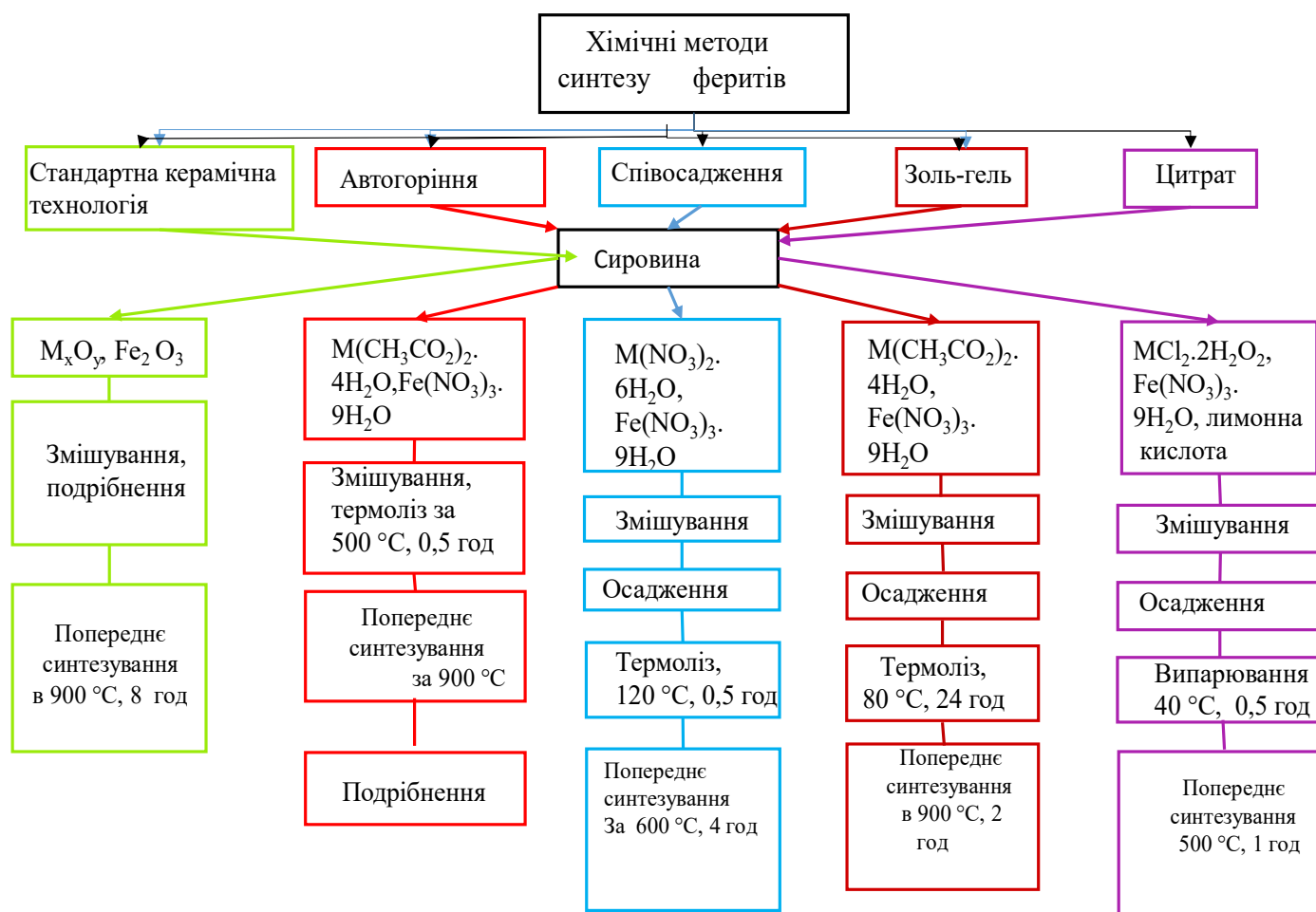


Рисунок 1.4 - Класифікація хімічних методів одержання шпінельних феритів

Автори [238] наводять приклади синтезу за цим методом феритів кобальту, нікелю, мангану, складних феритів $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ та $1,0$) сферичної форми [239], складні ферити мангану $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($x=0-0,4$) [240,241].

Зазвичай процес відбувається за низьких температур та повторному використанні поверхнево-активних речовин протягом декількох циклів під час синтезу та можливості збільшення потужності виробництва. Тим не менш, до недоліків можна віднести невелику потужність виробництв, ступінь перетворення, вихід продукту через низькі вихідні концентрації солей, погану кристалічність синтезованих феритів, велику кількість органічних розчинників, та відповідно рідких відходів. Крім того, при застосуванні методу зворотньої мікроемульсії необхідним є використання великої кількості олій та органічних розчинників, що призведе до великої кількості небезпечних рідких відходів. Тому незважаючи на деякі переваги методу, він не знайшов широкого застосування для синтезу феритів у промисловому масштабі.

Нещодавно для синтезу наноферитів було запропоновано нові мікроемульсійні методи, що використовують карбон(IV) оксид у надкритичному стані і іонні рідини. Ці нові типи мікроемульсій в деякій мірі вирішують питання вищезазначених недоліків, сприяючи можливості впровадження мікроемульсійних технологій у промислові виробництва [242].

Тобто у теперішній час дослідники активно вирішують проблему удосконалення мікроемульсійного методу.

1.3.2 Метод автозгоряння

При синтезі феритів цим методом, використовуються відповідні органічні розчинники за підвищених температур [243, 244]. В якості відновника використовують різні мономерні і полімерні органічні речовини, наприклад, щавлеву кислоту, ЕДТА, винну та лимонну кислоту, малеїнову кислоту [245-247]., етиленгліколь [248,249], карбамід [250-252], гліцин [253-

256], полівінілпіролідон [257-259], полівінілацетат [260,261], полівініловий спирт [262,263], моноетаноламін [264], сахарозу [265], глюкозу [266, 267], крохмаль [268,269], яєчний білок [270, 271], желатин [272], яблучну кислоту [273]. Наприклад заміщені манганом ферити кобальту ($\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ та $1,0$), синтезовані методом автозгоряння золь-гелю, використовувались як фотокаталізатори для деградації як катіонних, так і аніонних барвників, тобто Safranine-O та Remazol Brilliant жовтий. Каталізатор складу $\text{CoMn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ виявляв максимальну фотокаталітичну активність серед усіх синтезованих феритів. Для подальшого вивчення впливу легування іонів металів на каталітичні показники було проведено заміну катіону мангану різними іонами металів (Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+}) у решітці фериту $\text{CoMn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ [274]. Середній розмір кристалітів синтезованих наночастинок знаходився в межах 39–52 нм, намагніченість насичення зразків зменшувалась при введенні в решітку Co–Mn катіонів Ni^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} , Cr^{3+} . Автори встановили, що найкращим джерелом енергії є сечовина та гліцин. Застосовуючи ці види палива, отримують однорідні наноферити з контрольованою стехіометрією. Ферити, леговані Станумом, складу $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6-x}\text{Sn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x=0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ та $0,10$), синтезовані методом самозгоряння, мали розміри кристалітів 12-28 нм і однофазну структуру шпінелі [275].

1.3.3 Метод сольвотермії

Сольвотермальний метод (або гідротермальний, якщо вода є розчинником) є одним з найбільш екологічно чистих і перспективних методів синтезу, який є доступним і використовує зручність використання водних або неводних розчинників для кращого контролю за розподілом та морфологією розміру частинок [276]. Суть методу полягає в нагріванні розчинів реагентів за підвищеної температури та тиску. Застосування високих температур, які самовільно встановлюються в автоклаві в залежності від тисків завдяки

залежності температури від тиску пари, є характеристикою сольвотермального синтезу. Оскільки процес проводять у закритій системі, гідротермальний метод, з використанням водних розчинів як реакційного середовища, є екологічно чистим. Також, форму, розмір та морфологію феритів можна змінювати шляхом коригування експериментальних умов реакції, таких як температура, час, природа розчинника, концентрації та природа вихідних солей та поверхнево-активних речовин [277].

Механізм утворення нанодисперсних феритів за даною технологією вміщує два основних етапи: утворення зародків за рахунок відновлення солей металів, та ріст ядер з утворенням часточки шляхом атомної збірки. Швидкість цих двох етапів можна варіювати за рахунок зміни параметрів ведення процесу. Наприклад, зменшення поверхневого натягу відбувається при сорбції поверхнево-активної речовини наночастинкою фериту, таким чином можна запобігати їх агломерації. Крім того, варіюючи температуру реакції та концентрації реагентів можна регулювати розподіл частинок за розмірами, їх форму та питому поверхню. Тобто під час синтезу нанодисперсних феритів процес старіння за Оствальдом відіграє важливу роль у формуванні наносферичних частинок. Відповідно до механізму старіння Оствальда, кристалічні частинки виконують роль кристалічних ядер, які агрегують, утворюючи сферичні, голчасті або прямокутні феритні частинки у розчині [278, 279]. Під час росту частинка тим більше, чим більше кристалічних зародків буде поступово розчинятися та кристалізуватися. Тобто, ядро може поступово зростати, утворюючи міцну сферу. В результаті утворюються сферичні монодисперсні частинки фериту [280]. Головні впливові фактори - це час реакції, температура розчину, природа розчинника та відновника, ПАР [281].

Виходячи з параметрів проведення процесу сольвотермічні реакції поділяються на реакції в діапазоні температур 100-240°C (субкритичний синтез) та вище 240°C (надкритичний синтез). Використання високих температур забезпечується високим тиском в реакторі. Автори [282, 283]

повідомили, що при підвищенні температури реакції та часу середній розмір частинок збільшується. Причому розчинники у сольвотермальному синтезі відіграють значну роль. Кінетика реакцій кристалізації твердої фази безпосередньо пов'язана зі взаємодією розчинників з проміжними сполуками та продуктами.

В якості розчинника використовують воду [284], довголанцюгові іонні рідини [285], полісахариди [286], суміш етанол-етиленгліколь [287, 288], етиленгліколь [289-291.].

Численними експериментами доведено [292-294], що природа ПАР, відіграє ключову роль у контролі морфології феритних частинок через їх гальмувальний ефект, здатність змінювати хімічну кінетику. Використання поверхнево-активних речовин різної природи може впливати на розмір феритних частинок, тому багато ПАР, таких як поліетиленгліколь (ПЕГ), [295, 296] полівінілпіролідон (ПВП) [297], поліакрилова кислота (ПАК), додецилсульфат натрію (ДСН), [298,299] та цетилтриметиламоніак бромід (ЦМАБ) [300], використовувались для синтезу шпінельних феритів. За цією технологією синтезовано широкий спектр як шпінелевих феритів так і композиційних матеріалів – багат шарові вуглецеві нанотрубки/ CoFe_2O_4 [301], Fe_3O_4 [302], ZnFe_2O_4 [303], Mn-Zn-ферит [304], MnFe_2O_4 [305].

Синтезовані ферити знаходять застосування в різних областях завдяки таким властивостям, як іонна провідність, магнітні властивості, значна магнітостійкість, низьке теплове розширення та сегнетоелектричність [306]. Тобто до переваг методу можна віднести покращені фізико-хімічні властивості отриманого фериту [307], мінімізацію рідких відходів. До недоліків відносять необхідність використання спеціального обладнання, підвищеного тиску, коштовних реагентів.

1.3.4 Метод співосадження

Синтез феритів методом співосадження має низку переваг перед традиційними методами. Він є зручним, економічним і менш трудомістким,

дає змогу одержувати частинки з однорідним розміром [308, 309]. Найчастіше використовуються водні розчини двовалентних та тривалентних солей перехідних металів, які рівномірно змішуються в мольному співвідношенні 1: 2 з безперервним і енергійним перемішуванням в лужному середовищі.

Зазвичай шпінелеві ферити синтезують методом співосадження гідроксидів [310] і солей [311-315] або комбінацією цих методів [316, 317.]. Склад, форму [318], питому поверхню наночастинок можна контролювати, змінюючи молярне відношення іона металу до гідроксидного іона в реакторі. Регулювання початкових концентрації реагентів та їх співвідношення дозволяє змінювати середній розмір наночастинок. Отже середній діаметра частинок становить 50 і 80 нм. Старіння суспензій приводить до отримання монодисперсних порошків. При цьому наночастинок шпінелі мали різну морфологію: кубічну, сферичну та інколи нерегулярну. Наночастинок зі стехіометричним складом являли собою суміш кубічної та сферичної форми. Наночастинок з меншим вмістом стехіометричного кобальту мали неправильну морфологію, тоді як наночастинок з більшою, ніж стехіометрична концентрація кобальту, були переважно сферичними. Вихідні розчини солей, що використовують при співосадженні, різноманітні. Варіюють також природу осаджувача. У якості осаджувача використовують водний розчин карбаміду [319], амоніаку, лугів [320] або тетраметиламонію, вапно [321], доломіт, карбонати та оксалати амонію [322]. Для приготування осадів використовують задані кількості солей і осаджувача і окремо розчиняють в дистильованій воді. Осадження проводять, поступово зливаючи розчини солей і осаджувача при безперервному перемішуванні. Метод співосадження гідроксидів вимагає ретельного контролювання рН для отримання високоякісних феритів [323].

Отриманий осад витримують в маточному розчині, фільтрують, промивають. Далі осад прожарюють за температури 900-1200°C протягом 3-5 годин.

В роботі [324] описана методика приготування феритів нікелю, кобальту і мангану при спільному осадженні гідроксидів (розчин мав $\text{pH} = 11$) протягом 2 годин за температури 100°C . Розміри частинок були в діапазоні 8–14 нм. Ці сполуки проявляють суперпарамагнітну поведінку. Автори [325] відзначають, що для отримання феритів нікелю необхідно прожарювання за температури 600°C впродовж 2 годин. Використання методу співосадження наноструктурованого фериту $\text{Ni}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ показало, що всі підготовлені наночастинки мають кубічну структуру. Параметр решітки збільшується зі збільшенням x при допуванні Плюмбумом. [326]. В роботі [327] описані умови отримання дисперсних феритів кобальту і мангану шляхом співосадження з відповідних хлоридів розчином поліетиленгліколю та 0,5 М розчин NaOH з подальшою обробкою ПАР. Є результати синтезу таким методом магнетиту Fe_3O_4 [328] та допованого магнетиту [329, 330], CoFe_2O_4 [331-333], NiFe_2O_4 [334], та MnFe_2O_4 [335], ZnFe_2O_4 [336].

В роботі [337] повідомляють, що високодисперсні порошки феритів нікелю(II) були отримані термообробкою осаджених за $\text{pH}=11$ гідроксидів з відповідних хлоридів. Далі суміш висушували при температурі 100°C протягом 10 годин. Тобто високотемпературна стадія була виключена.

Таким чином, метод спільного осадження має ряд переваг, оскільки перебігає у водному середовищі, апаратурне оформлення синтезу нескладне, існує можливість контролювати розмір та морфологію утворених наночастинок. До недоліком слід віднести тривалість синтезу наноферитів, погану кристалічність отриманого порошку фериту, запропоновані технології не виключають високотемпературну стадію, що призведе до спікання та агломерації продукту. Крім того, досягнути співосадження декількох гідроксидів металів в певних співвідношеннях представляє деякі труднощі внаслідок різних pH осадження.

Перспективним напрямком, що стосується співосадження є проведення гомогенного процесу, коли лужне середовище формується рівномірно в

процесі гідролізу солі. Для цього використовують карбамід, карбонат амонію, натрію карбонат.

1.3.5 Золь-гель метод

Золь-гель метод широко використовується для синтезу феритів. Сутність методу в тому, що розчин алкооксиду металу гідролізує, потім відбуваються реакції полімеризації-конденсації з одержанням гелів, далі леткі домішки видаляються термічною обробкою після реакції синтезу [338]. Класичний золь-гель метод був запропонований М. Печині. В основу методу покладено здатність карбонових кислот утворювати хелатні комплекси з багатьма катіонами і вступати в реакцію етерифікації з багатоатомними спиртами. Найчастіше при цьому використовують такі сполуки як лимонна кислота та етиленгліколь. Утворення хелатних комплексів відбувається за рН 6-7, а реакція етерифікації починається при температурі трохи вище 100°C, а закінчується з утворенням полімерного гелю при температурі близько 200°C. Подальший термоліз гелю може призводити до отримання як дрібнодисперсної однорідної суміші оксидів або карбонатів (тобто прекурсорів), так і дрібнодисперсного кінцевого продукту синтезу [339].

Реакція гідролізу ініціюється розчином хімічних речовин, що в певних умовах добре полімерізуються, наприклад хлориди металів та алкоксиди металів. Оксиди металів утворюють сполуки за рахунок гідроксо- ($M-OH-M$) або оксо- ($M-O-M$) місточків, утворюючи тим самим метал-гідроксо або метал-оксо полімери в розчині. Наприклад автори [340] використовували модифікований золь-гель метод для синтезу нанокристалічного фериту нікелю у присутності ПАР і певної кількості концентрованої азотної кислоти. Ферит утворювався після нагрівання до температури 600°C протягом 4 год. Метод синтезу золь-гель з автоматичним горінням, де золь-гель і процес горіння поєднуються є удосконаленим золь-гель методом і дуже перспективним у синтезі шпінельних феритів. Він був використаний для

синтеза різних шпінельних феритів MFe_2O_4 , де $M=Ni, Zn, Co, Cu, Li, Mg, Ce, Mn$ або їх комбінація [341-346].

Перевагами цього методу є те, що він недорогий, простий, відбувається при відносно низькій температурі без необхідності спеціального обладнання та дає змогу отримати монодисперсні частинки [347]. Проте особливу увагу слід приділяти контролю параметрів реакції, таких як швидкість перемішування, концентрація золя та температура випалу [348]. Основним обмеженням цього методу є відсутність чистоти кінцевого продукту, і тому після синтезу необхідна термічна обробка для отримання високочистого продукту. Тому наводяться дослідження структурних, оптичних, магнітних, діелектричних та електричних характеристик наночастинок $ZnFe_2O_4$ синтезований опосередкованим золь-гелевим методом згоряння з наступним методом високотемпературного відпалу. Натуральний мед використовується як гелеутворювач та відновник або паливо для золь-гелевого методу автозгоряння для синтезу наночастинок $ZnFe_2O_4$ [349].

Отримання композитних феритів, що вміщують манган складне технологічне завдання. Це пов'язано з можливістю його окиснення. Серію шпінельних феритів $Co_{0,8-x}Mn_{0,2}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0, 0,2, 0,4, 0,6$ та $0,8$) синтезували за допомогою золь-гелевої техніки з використанням лимонної кислоти з подальшим відпалом при $400, 600$ і $800^\circ C$. Зразок $MnFe_2O_4$ отриманий за температури $400^\circ C$ є однофазним феритом зі структурою шпінелі, тоді як відпалені при 600 і $800^\circ C$ повністю розкладаються на фази Mn_2O_3 , $\alpha-Fe_2O_3$ та аморфний FeO [350]. Зниження концентрації катіонів мангану приводить до утворення однофазної кубічної структури шпінелі для всіх синтезованих зразків [351].

Автори [352] пропонують регулювати властивості кераміки $CoFe_2O_4$ змінюючи температуру випалу та вміст води. Дуже важливим є можливість інкорпорування катіонів в кристалічну решітку. Наприклад іонами La^{3+} допували $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_{2-x}La_xO_4$ ($x=0,0; 0,0125; 0,025; 0,0375; 0,05$) з одержанням однорідних феритових порошків. Рентгенографічні спектри

показали формування кубічної кристалічної структури фази шпінелі. Нерівномірність розміру та форми частинок збільшується зі збільшенням концентрації La^{3+} [353]. Заміщення в структурі Ce-Zn феритів, отриманих золь-гель методом, суттєво впливає на його магнітні властивості [354]. Значення залишкової намагніченості та намагніченості насичення зменшуються із збільшенням заміщення іонів Ce-Zn.

Перевагою цього методу є відносна низька собівартість кінцевого продукту та можливість отримання різноманітних складів феритів. З іншого боку, до недоліків можна віднести труднощі, пов'язані з контролем розміру частинок і ступеню їх агломерації. Зазвичай цю технологічну проблему вирішують, застосовуючи агенти, що блокують ріст зерен або полімеризуючих агентів, які підтримують процес гелеутворення в системі. Для цього використовуються вуглеводи природного походження, переважно крохмаль та його похідні.

Поліольний метод також розглядається як обернений золь-гелевий метод (золь-гель метод використовує реакцію окислення, а поліольний синтез використовує реакцію відновлення), що дає змогу синтезувати ферити різних форм і розмірів [355,356].

У цьому методі етиленгліколь діє як розчинник та відновник, зокрема, магнітом'які ферити NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 та магнітожорсткий CoFe_2O_4 нанодисперсного діапазону (12–14 нм), були синтезовані поліольним методом [357], змішані ферити, такі як $\text{Ni}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,07$), за допомогою 1,4-дитіотреїтола [358], структурні, мікроструктурні та магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2 - x\text{Gd}_x\text{O}_4$ були отримані з розміром ~ 5 нм [359], $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x \leq 0,6$) [360]. Крім того, новий підхід до поліольного методу був використаний для синтезу шести різних нанодисперсних феритів [361]. Автори [362] удосконалили поліольний метод, використовуючи відповідні хлориди металів з метою отримання високоякісних полярних дисперсних наночастинок феритів. Вихідними речовинами були MCl_2 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), ферум(III) ацетилацетонат та триетиленгліколь,

який діє в той же час як розчинник, так і ліганд покриття. Всі синтезовані ферити мали середній розмір близько 8-10 нм та високі значення намагніченості насичення для MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 та ZnFe_2O_4 відповідно 86,8; 97,6; 83,1; 61,4; 69,6 і 67,8 А м²/кг.

Було досліджено [362] вплив поліолів (1,2-етандіолу, 1,2-пропандіолу, 1,3-пропандіолу, 1,2,3-пропантріолу), що використовуються в синтезі, на структуру та магнітні властивості $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Зі збільшенням відстані між гідроксильними групами та кількістю гідроксильних груп спостерігалось збільшення розміру сферичних наночастинок (2–47 нм).

1.3.6 Електрохімічний

Сутність електрохімічного методу в використанні електричного струму та витратних анодів в процесі окислення. Коли анодний електрод окислюється в катіони металів вивільняються в розчин поверхнево-активної речовини, і формуються відповідні нанодисперсні ферити, наприклад, ферити кобальту [363], наночастинки фериту $\text{Zn}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($x=0,18-0,93$) [364], ферити купруму [365], ферити мангану [366], ферити нікелю [367]. В деяких випадках спостерігається після високотемпературної обробки наявність додаткових фаз гематиту та утворення нестехіометричного складу. Порівняльна характеристика феритів нікелю, кобальту та феруму, що були отримані електрохімічно, вивчалися в реакції розкладання пероксиду водню [368]. У роботі [64, 369] наводяться магнітні властивості та цитотоксична дія магнітних наночастинок магнетиту та феритів Mn, Co та Ni, отриманих електрохімічним синтезом. Ці наночастинки мають майже сферичну форму і розмір 9 ± 1 нм. Утворюється у всіх випадках шпінельна фаза. Намагніченість насичення при кімнатній температурі змінюється залежно від складу феритів $M_S(\text{Fe}_3\text{O}_4) > M_S(\text{MnFe}_2\text{O}_4) > M_S(\text{CoFe}_2\text{O}_4) > M_S(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$.

Загальними перевагами методу є можливість отримання чистого продукту та регулювання розміру частинок, шляхом зміни природи метала анода і катода, густини струму, відстань між електродами. Однак фактори

регулювання достатньо не вивчені, а можливість отримання однофазного стехіометричного фериту досить сумнівна. Наприклад, в роботі [370] автори вивчають оптимальні умови феритизації суспензії зі стічних вод (густина струму, час реакції, температура реакції, початкове значення рН та концентрація борної кислоти).

Наночастинки магнетиту (Fe_3O_4) з розмірами від 20 до 30 нм отримані шляхом електроокислення залізного аноду у присутності аміну, який виконував роль електроліту та агенту покриття. Вплив різних параметрів на природу і розмір частинок, а також механізм утворення частинок вивчалися різними методами. З'ясовано механізм утворення частинок та прояснено критичний ефект відстані між електродами для отримання наночастинок магнітного ферум(II, III) оксиду [371]. Для кращого розуміння механізмів, що беруть участь в процесах, були проведені експерименти [372] для вивчення впливу різних електролітів, таких як NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 та CuCl_2 , та різних умов експлуатації, включаючи температуру та прикладену напругу, на утворення частинок магнетиту. Було помічено, що магнетит може утворюватися в розчинах NaCl за наявності або відсутності іонів Mg^{2+} та Ca^{2+} , тоді як у водопровідній воді та розчинах CuCl_2 спостерігались лише незначні кількості частинок магнетиту. Представлено механістичне дослідження утворення магнетиту на основі діаграми E-pH та визначено реакції, що беруть участь.

Метод електрохімічного синтезу простий, недорогий, екологічно безпечний та економічно ефективний.

1.3.7 Механохімічний метод синтезу

Механохімічний синтез є методом, який використовується для синтезу феритів за допомогою високоенергетичних змішувачів, планетарних, барабанних, кульових млинів [373].

Кульові високоенергетичні млини використовуються для синтезу наноматеріалів з використанням механохімічної реакції за низьких

температур у високопотужних технологіях. Крім того, метод дає змогу отримати термодинамічно метастабільні матеріали, що сприяють твердофазним реакціям та збереженню розміру частинок. Явище механохімії засноване на руйнуванні частинок в результаті ударів мелючого середовища. [374,375]. Подрібнення частинок створює нові поверхні, а повторне зрощення створює межі розділу між частинками реагентів, через які атомна дифузія може відбувається досить швидко [376]. Крім того, значні структурні дефекти, що утворюються під час механохімічного процесу, зменшують дифузійне лімітування та збільшують швидкість дифузії.

Тобто переваги даного методу – невисока вартість, короткий проміжок часу, просте та великомасштабне виробництво [377]. Основним недоліком цього методу є забруднення частинками здрібнюючих інструментів, що, у свою чергу, змінює стехіометричні характеристики отриманих феритів [378]. Для зменшення впливу цього недоліку потрібний високотемпературний випал. Наприклад ферити, синтезовані цим методом, включають CoFe_2O_4 [379], CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 та $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [380]. В роботі [381] нанорозмірні порошки магнетиту (Fe_3O_4) синтезували за допомогою механохімічної реакції свіжеосадженої суспензії ферум(II) та ферум(III) гідроксидів. Щоб уникнути агломерації, надлишок NaCl додавали перед кульовим подрібненням. Розмелені порошки прожарювали за температури від 100 до 800°C протягом 1 год у 10% змішаному газі H_2 / Ar .

Автори [382] наводять порівняльну характеристику феритів системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), отриманих різними методами (золь-гель, співосадження, плазмовий, мікроемульсійний, механохімічний). Найкращі показники намагніченості насичення та коерцитивної сили відповідали механохімічному синтезу та методам, що вміщували високотемпературну стадію. Тобто застосування високотемпературних методів дає змогу отримати високі показники намагніченості насичення та коерцитивної сили, високу хімічну чистоту кінцевого продукту.

Представлені результати по отриманню літій-цинкових феритів в умовах високоенергетичних впливів: механічної активації суміші вихідних реагентів в планетарному млині і розігріву реакційних сумішей пучками прискорених високоенергетичних електронів. Вихідний склад реакційних сумішей відповідав стехіометричній формулі шпінелі $\text{Li}_{0,51(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{O}_4$, де $x = 0,2$. Встановлено, що механічна активація і радіаційно-термічний нагрів суміші вихідних реагентів $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-FeO}_3$ дає можливість знизити температуру синтезу до 600°C [383].

Отримано експериментальні докази того, що дефекти упаковки, що утворюються при механохімічній активації фериту цинку, підвищують питому каталітичну активність в реакції окислення карбон(IV) оксиду. Автори припускають [384], що одні і ті ж центри відповідають за підвищення каталітичної активності, сорбційної ємності по відношенню до сірководню і реакційної здатності фериту цинку в реакції взаємодії з хлористоводневою кислотою. Висловлено припущення, що аналогічні причини викликають підвищення каталітичної активності та реакційної здатності фериту магнію.

1.3.8 Твердофазний синтез шпінельних феритів

Багато дослідників вивчали можливість використання твердофазного синтезу для отримання нанодисперсних шпінельних феритів [385, 386]. Слід зазначити, що до недавнього часу саме цей спосіб був основним для отримання шпінельних феритів [387].

Твердофазний метод – це один з найпростіших для синтезу феритів, оскільки дозволяє отримувати ферити необхідного складу, змішуючи високочисті оксидні матеріали в певному співвідношенні. Вихідними речовинами для отримання шпінелей за класичним способом, зазвичай є оксиди, солі та гідроксиди відповідних металів. У двох останніх випадках вихідні речовини після термообробки перетворюються в оксиди. Далі утворення структури відбувається за схожим механізмом для всіх вищевказаних вихідних речовин [388, 389].

Типовим є змішування, яке здійснюється сухим або мокрим помелом протягом тривалого періоду, що може призвести до спікання і агломерування за більш високих температур та утворення побічних сполук або фаз [390,391].

Автори [392] синтезували нікель-цинковий ферит за керамічною технологією, а потім порівнювали його властивості з феритом отриманим золь-гель методом. Їх результати показали, що однофазний ферит Ni-Zn утворюється за високих температур і виявляє нижчі електромагнітні та мікроструктурні властивості.

Подібна закономірність [393] була встановлена при синтезі феритів літію. Порівняння діелектричних властивостей наночастинок фериту літію, отриманих золь-гель та твердофазним методами. Керамічна технологія потребувала температури 1100°C. Що пов'язано з випаровуванням Zn за високих температур, утворенням поруватої структури і погіршенням властивостей фериту.

Автори [394] синтезували $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ трьома різними методами, а саме: керамічним методом, золь-гель та співосадженням, для одержання мультифероїчної композитної системи $0,95\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3-0,05\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Використання золь-гель технології та спільного осадження призводять до отримання більш тонких частинок, з найбільшими значеннями залишкової намагніченості та коерцитивної сили.

Нікель-цинкові ферити, леговані магнієм заміщенням катіонів нікелю, були успішно синтезовані з використанням високотемпературної реакції та золь-гель методу [395]. Рівномірний ріст однорідних зерен спостерігали в золь-гель зразках.

Для підвищення ступеню перетворення, скорочення часу синтезу та температури випалу шпінельні ферити виду MFe_2O_4 (M=Mg, Co, Ni, Cu, Zn) були отримані шляхом високотемпературного синтезу із ферум та кобальт оксидів та пероксидів. Рушійною силою реакцій є окислення залізного або кобальтового порошку. Реакції проводились на повітрі, в атмосфері кисню

або з додаванням перхлорату натрію як внутрішнього окислювача. Реакції також проводились у присутності зовнішнього магнітного поля за температури 950 - 1050°C [396]. Наночастинки шпінельних феритів стануму, легованих Манганом ($\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з $x = 0,25; 0,5; 0,75; 1$), були отримані методом спільного осадження. Прожарювання за температури 400°C підвищує магнітні властивості зразків.

Ферит складу CoFe_2O_4 отримували за керамічною технологією шляхом спікання вихідних оксидів на повітрі при температурі 800-1050°C та методом автозгоряння [397]. Ферит кобальту, приготовлений із застосуванням методу автоматичного згоряння має вищу коерцитивну силу, а зразок отриманий керамічним методом має вищу намагніченість насичення.

Утворення фериту мангану досліджували за допомогою п'яти різних способів приготування, включаючи керамічну техніку, згоряння, спільного осадження, золь-гель та цитратний. Більші за розміром частинки утворювались при використанні керамічного методу [398].

Основний напрямок у вдосконаленні керамічних технологій – це зниження температури випалу, шляхом активування компонентів. Наприклад, автори пропонують послідовний синтез прекурсора $\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ твердофазною реакцією при слабкому нагріванні з використанням $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в якості сировини. Шпінель $\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ отримували шляхом прожарювання прекурсору за температури вище 300°C на повітрі [399]

Утворення фериту нікелю-купруму в системі $\text{Cu}_{0,48}\text{Ni}_{0,52}\text{Fe}_2\text{O}_4$ спостерігали прожарюванням $\text{Cu}_{0,48}\text{Ni}_{0,52}\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за температури вище 300 °C на повітрі протягом 1,5 год [400]. Синтез феритів розкладанням сублімаційно висушених форміатів $\text{Cu(II)-Ni(II)-Fe(III)}$ за температури 1000°C у повітрі дає змогу отримати складні оксиди $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4 \pm \delta$ ($0 \leq x \leq 1$) з кубічною структурою шпінелі. Встановлено, що збільшення вмісту феруму вимагає підвищення температури реакції та зменшення парціального тиску кисню у потоці реакційного газу [401]. Наночастинки фериту кобальту

та цинку $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з x , що змінюються від 0 до 1,0, були підготовлені новим методом, термічним розкладанням карбоксилатів Fe(III), Co(II) та Zn. за температури 350, 600 та 1000°C [402]. Було встановлено, що шпінельний кобальт-цинковий ферит утворювався починаючи з 350°C, але в суміші з оксидами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 та ZnO .

Узагальнення результатів вивчення механізму і кінетики перебігу твердофазних реакцій, швидкість яких лімітується дифузією іонів, показало, що важливим є врахування взаємної дифузії катіонів у подвійних системах феритів зі структурою шпінелі та гранату [403]. Тобто великі дифузійні обмеження є основними причинами неможливості отримання однорідного продукту з заданим складом.

Автори [404] синтезували високодисперсні наночастинки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, додаванням у суміш прекурсорів розчин NaCl , який разом з побічними продуктами реакції поліконденсації руйнує сітчасту структуру агломерованих нанокристалітів, що призводить до утворення частинок із високим значенням питомої поверхні. Для отримання однорідного продукту використовують пероксид натрію [405]. Встановлено, що досить висока температура, яка досягається у фронті взаємодії, сприяє перебудові кристалічних решіток реагуючих речовин, утворенню нових кристалічних структур, а також виділенню кисню або перхлорату натрію, пероксиду і, як наслідок, утворенню оксидів в досить реакційному стані з малими розмірами частинок [396].

Шпінельні ферити MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) і ромбоєдричний BaFe_2O_4 були підготовлені шляхом реакції самопоширюючого синтезу, що перебігає за високої температури із ферум(III) оксиду, кобальт оксиду та пероксиду. Рушійною силою реакції було окислення заліза або порошку кобальту. Реакції проводили на повітрі, в атмосфері кисню або з додаванням перхлорату натрію як внутрішнього окислювача. Реакції проводилися також у присутності зовнішнього магнітного поля. Магнітне поле впливало на

ступінь оберненості шпінелі та співвідношення кубічної та тетрагональної фази.

Оскільки енергія активації та дифузійне обмеження є важливими факторами для росту та ущільнення зерна [406] запропоновано додавати Bi_2O_3 у феритову кераміку $\text{Li}_{0.43}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.13}\text{Fe}_{2.17}\text{O}_4$ для зниження енергії активації реакції та досягнення низькотемпературного спікання, суміш Bi_2O_3 - Al_2O_3 також сприяє спіканню за низьких температур [407].

Перевагами керамічного методу є можливість отримувати ферити різноманітного складу з добавками катіонів різної природи, відсутність шкідливих продуктів процесу. До недоліків відносять високі температури синтезу, тривалу термообробку, утворення шкідливих газоподібних викидів.

1.3.9 Новітні способи одержання феритів

Більшість методів отримання нанодисперсних феритів потребують використання небезпечних хімічних речовин та значних енергозатрат. В останні п'ять років збільшилась кількість робіт, що присвячені «зеленому» синтезу феритів.

Перспективним є використання для синтезу наночастинок природних реагентів, що зустрічаються в природі, таких як фрукти, овочі, мікроорганізми, рослинні відходи в якості відновників та блокуючих речовин, в якості полімерів, що легко розкладаються, наприклад, морські та річні водорості, цукри, частини рослин (коріння, насіння, листя, стебла, жабуриння) як паливо. Саме «зелений синтез» наночастинок поступово займає наукову нішу поряд зі звичайними методами, оскільки він є простим, економічно доцільним, екологічно чистим і дозволяє отримувати продукти з заданими властивостями [408-411]. Досліджень в цьому напрямку ще небагато. Наведено декілька робіт стосовно використання рослинних екстрактів, фруктових соків, бджолиного меду, *Hibiscus esculentus*, *Limonia acidissima*, листя *Aloe vera*, коріння імбиру [412, 413]. Рослинні екстракти, що містять значну кількість вуглеводів, білків, жирів та вітамінів виконують

функцію відновників і необхідні для перебігу основного процесу феритизації (мікрохвильовий процес, сонохімічний, автозгоряння).

Наприклад автори розглянули можливість використання екстракту гібіскусу в якості блокуючого агенту при синтезі феритів кобальту. Хімічний склад цієї рослини включає органічні та фенольні кислоти, такі як лимонна, яблучна, бурштинова, молочна, галова. Флавоноїди, такі як кверцетин, лютеолін, госсіпетін та їх глікозиди також беруть участь в процесі. Зелений хімічний синтезу фериту кобальту було розглянуто в роботах [414, 415]. Насіння кунжуту (*Sesamum indicum* L) використовували як гелеутворювач і хелатуючий агент. Було показано, що і технологія самозгоряння і керамічна призводять до утворення кубічної шпінельної висококристалічної структури CoFe_2O_4 [414]. *Nephelium lappaceum* використовували для синтезу фериту кобальту [416]. Були синтезовані наночастинки феритів кобальту методом самозгоряння з використанням водних екстрактів коріння імбиру та насіння кардамону [417].

Автори [186] вивчали фізико-хімічні, фотокаталітичні та антибактеріальні властивості феритів, отриманих з використанням сиру як палива в методі згоряння. Сир містить молочну кислоту та вуглеводи, які діють як потужні відновники і здатні до утворення активних форм кисню, які відповідають за процес горіння. Далі були вивчені структурні, оптичні, морфологічні та люмінесцентні властивості отриманих частинок.

Ефективним є використання камеді рослинного походження для синтезу феритів перехідних металів [418] в системі Ni–Cu–Mg [419] та Ni–Cu–Zn [420]. Використання природного гелю є економічно вигідним, екологічно чистим синтезом наночастинок, що можна використовувати як каталізатори.

В якості «зеленого синтезу» пропонується метод одержання феритів із шламу печатних плат комбінацією кислотного вилугування, хімічного осадження та процесу феритизації [421]. Отриманий феритний адсорбент показав високі адсорбційні властивості по відношенню до фосфат-іонів.

Використання щавлевої кислоти для отримання оксалатів з подальшим розкладанням за температури 75°C з отриманням магнітом'яких феритів CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 пропонують автори [409].

Біосинтез з використанням бактерій дає змогу отримувати хімічно чистий біосумісний ферит $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.1$ та 0.15) [422] та ZnFe_2O_4 з високими адсорбційними властивостями [45].

Тобто використання «зеленого синтезу» шпінельних феритів не виключає використання високотемпературної стадії, типової для керамічної технології, автозгоряння, мікрохвильової обробки. Альтернативою традиційним способам забезпечення хімічного перетворення прекурсорів у ферити є використання хімії високих енергій.

Метод мікрохвильового випромінювання – це новий метод, який використовується для синтезу феритів. Перевагами цього методу є швидкість, простота, короткий час реакції, високий вихід продукту, економічна ефективність, селективність та вихід в порівнянні зі звичайними технологіями. Існує гіпотеза, що мікрохвильове нагрівання значною мірою збільшує швидкість хімічні реакції за рахунок "специфічних мікрохвильових ефектів" та "нетеплових ефектів мікрохвильової печі" [423]. Але використання такої технології синтезу феритів у промисловому масштабі неможливе через низький вихід продукту та громіздке апаратне оформлення в порівнянні з іншими способами, такими як метод співсаджень, гідротермальний або керамічний. У цьому методі теплова енергія є внутрішньою, а не зовнішньою, як у випадку звичайних реакцій згоряння, а мікрохвильова енергія використовується для спалювання сировини з утворенням феритів. Виробництво тепла обумовлене перетворенням мікрохвильової енергії в теплову енергію шляхом поглинання електромагнітного випромінювання і приводить до збільшення температури речовини. Температура зазвичай складає 100 до 200°C. Деякі нанодисперсні ферити, були синтезовані за цим способом: Fe_3O_4 , $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, NiFe_2O_4 [424-427] та ZnFe_2O_4 [428,429].

Під впливом мікрохвильового випромінювання здійснений твердофазний синтез феритів кобальту, нікелю, міді і цинку зі структурою шпінелі на основі оксидів цих металів і природного магнетиту [430]. Варіювали потужність магнетрона і час реакції. Оптимальна частота випромінювання складала 2,45 ГГц.

Обробка ультразвуком широко застосовується для синтезу феритів як в рідкій фазі, так в гетерогенних системах. Цей метод особливо сприяє досягненню однорідного змішування та контролю розподілу за розміром частинок. В процесі синтезу в результаті опромінення ультразвуковими хвилями утворюються бульбашки в реакційному середовищі, а гідроксиди піддаються термовпливу за рахунок підводу високих енергій у реакційний об'єм. За допомогою ультразвукового впливу можна досягти такого ступеню гомогенності в системі, що процес феритизації відбувається в рідкій фазі або за низьких температур. Ферити, що синтезовані цим методом, включають MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Zn}_z\text{Fe}_2\text{O}_4$ та Fe_3O_4 [431-434].

Робота [435] містить дані щодо порівняння дії мікрохвильового впливу та ультразвуку при гідрофазному синтезі. Швидкість процесу феритизації значно збільшувалась при попередньому використанні мікроволнового опромінення, УЗ-обробка не впливала на формування CoFe_2O_4 . Навпаки, автори [436] стверджують про значне прискорення формування Mn-фериту з відповідних ацетатів під дією УЗ випромінювання за високих температур (650, 750 та 850°C).

Наводяться роботи, що стосуються утворення Co-Ni феритів, що доповані рідкісноземельними елементами [437], під дією ультразвуку за температури 80°C. Кристалічні наночастинки шпінельних феритів складу $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,2}\text{Eu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, де $0,00 \leq x \leq 0,10$ були синтезовані за допомогою сонохімічного метода в рН статичному режимі за рН=14, (частота 20 кГц і потужність 70 Вт), причому зі збільшенням вмісту Eu^{3+} магнітні властивості зменшуються.

Синтезовано серії наночастинок $\text{CoTm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,08$) сонохімічним методом за $\text{pH}=11$. Зі збільшенням вмісту катіонів тулію намагніченість насичення та остаточна намагніченість збільшуються [438].

Тенденція зменшення значень H_c , M_s , nV та M_r була виявлена із заміщенням Nd^{3+} у феритах отриманих сонохімічним методом при постійному значенні $\text{pH}=7$ [439]. За допомогою ультразвукового опромінення суспензії за $\text{pH}=11$ одержували шпінельні ферити $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,4}\text{La}_x\text{Y}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,00-0,10$). Намагніченість насичення залишкова намагніченість зменшуються, а коерцитивність дещо зростає із заміщенням La^{3+} та Y^{3+} [440]. Аналогічно отримували наночастинки $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0,03$) [441]. Значення енергії забороненої зони знаходились в діапазоні від 1,61 до 1,67 еВ. Параметри намагнічування значно збільшуються завдяки збільшення концентрації рідкісноземельних іонів Dy^{3+} .

1.3.10 Порівняльна характеристика методів синтезу феритів

Якість синтезованих феритів в основному визначається такими факторами як склад, методи синтезу, тип вихідної сировини, природа осаджувача, ПАР, природа розчинника. Однозначного висновку щодо універсального метода отримання феритів на теперішній час немає. Все залежить від ознаки за якою оцінюється технологія. Рідиннофазні методи традиційно вважаються більш технологічно доцільними. Наприклад, при порівнянні гідротермального, сонохімічного та золь-гель методів синтезу, гідротермальний процес пропонується як один з найбільш зручних для синтезу феритів через його унікальні переваги, такі як досягнення бажаного розміру, форми, монодисперсності, високого ступеню кристалічності. Крім того, гідротермальний метод сприяє зменшенню агломерації, таким чином можна синтезувати частинки з вузьким розподілом за розмірами, фазовою гомогенністю та контрольованою морфологією. Різновид гідротермального-сольотермальний метод, має цілу низку переваг та наявність великої кількості токсичних рідких відходів, що гальмує його широке застосування.

На нашу думку метод співосадження дає змогу регулювати морфологію та властивості магнітних наночастинок. Розмір частинок і магнітні властивості можуть варіюватися зі зміною рН, концентрацією солі, температури та іонної сили розчину. Керамічний метод пропонують як найбільш зручний з точки зору можливих значних потужностей виробництва. Золь-гель метод дає змогу отримати однофазний монодисперсний нанорозмірний ферит. З іншого боку, гідрофазний синтез монодисперсних нанодисперсних частинок MFe_2O_4 ($M=Ni, Co, Mn$) та $\gamma-Fe_2O_3$ на границі розділу вода-толуол при звичайних умовах такий, як при СВЧ-гідротермальних умовах з використанням легкодоступних солей (нітрат, хлорид) та олеїнової кислоти як диспергуючого агента. Обидва методи мають важливе значення для синтезу монодисперсних нанодисперсних частинок фериту MFe_2O_4 з розподілом за розміром від 5 до 10 нм. Щодо порівняння електрохімічного, гідротермального, співосадження та золь-гель методів, з точки зору зручного контролювання розміру частинок, регулювання густини струму електроокислення або потенціалу в системі, перевагу віддано саме електрохімічним методам.

З аналітичного огляду можна зробити висновок про відсутність консенсусу щодо єдиного універсального підходу до синтезу феритних наночастинок.

З точки зору простоти синтезу, спільне осадження є кращим, в той же час, для контролювання розміру та морфології феритних частинок, перевагу віддають сольвотермальному синтезу. З іншого боку, метод прямих та зворотних емульсій найкращий метод для синтезу монодисперсних частинок різного розміру.

Сонохімічний метод і метод мікрохвильової обробки є новими методами і все частіше використовуються в теперішній час, за рахунок: більш короткого часу реакції, гомогенних умов реакції, більш високого виходу кінцевого продукту, високої селективності в порівнянні з іншими традиційними методами. Загалом, всі перераховані вище методи синтезу

характеризуються наявністю як недоліків, так і переваг для синтезу дисперсних феритів.

Таким чином, технологія одержання, яка буде використовуватися, залежить від необхідної потужності виробництва та галузі використання. Тобто дуже важливим є не тільки вибір впливових чинників синтезу (тип розчинника, поверхнево-активна речовина, концентрація, рН, температура, швидкість перемішування), але і використання оптимальної технології з точки зору необхідної якості та потужності виробництва.

1.3.11 Постановка задачі дослідження

Впродовж багатьох років синтез та характеристика нанодисперсних феритів залишаються одними з популярних областей досліджень. Це в основному пов'язано з розширенням області використання феритів 3d-металів. Існуючі методи синтезу не дають змогу отримувати нанодисперсні ферити заданого складу, з високою продуктивністю. Тому пошук науковців відбувається в двох напрямках: розробка сучасних економічних методів синтезу з отриманням феритів з необхідним розміром, формою та властивостями та отримання феритів з новими властивостями шляхом регулювання складу або параметрів синтезу.

Незважаючи на наявність багатьох технологій, що почали свій розвиток з 40-х років минулого сторіччя, існуючі методи все ще потребують удосконалення для отримання феритних наночастинок, що володіють необхідними функціональними властивостями. Результати, які отримані впродовж багатьох років, дають змогу відслідкувати наступну залежність: поступово керамічний твердофазний процес замінюється рідиннофазними технологіями.

Специфічність обладнання, що використовується, забезпечення високого тиску, використання коштовних органічних сполук, ПАР, високої температури – це основні недоліки існуючих гідрофазних технологій отримання нанодисперсних феритів. Крім того отримані результати носять

розрізнений характер, а значення магнітних властивостей для матеріалів з однаковою хімічною формулою дуже різняться. Очевидно, що розробка нових технологій, що дають змогу отримувати нанодисперсні ферити за низьких температур з високими магнітними та каталітичними властивостями дуже актуально.

З аналітичного огляду впливає також розширення областей використання нанодисперсних феритів. Основні області застосування нанодисперсних феритів – це медицина, каталіз, датчики, сенсори, природоохоронні технології.

Останні дослідження показують синтез принципово нових феритів з різноманітними властивостями, що з'являються при синтезі феритів кобальту, нікелю, купруму, цинку, мангану або їх допуванні. Очевидно, що розробка нових технологій синтезу та складів феритів мангану, кобальту, цинку, нікелю та купруму є однією із затребуваних, в даний час, областей досліджень.

Велика кількість робіт присвячена вивченню процесів феритизації та магнітних, структурних та фотокаталітичних властивостей феритів перехідних металів. Однак системного вивчення подвійних та потрійних систем Mn-Zn-Ni, Ni-Zn-Co та Co-Mn-Ni, Mn-Co-Zn нанодисперсних феритів не проводилось. Для розробки нових технологій синтезу феритів необхідним є вивчення впливу основних параметрів синтезу на їх властивості.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

З метою вирішення поставленої наукової проблеми, виконання експериментальних досліджень процесу спільного осадження полігідроксокомплексів з солей феруму і солей кобальту(II), нікелю(II), мангану(II), цинку, купруму(II), дослідження формування феритів кобальту, нікелю, мангану, купруму, цинку під дією низькотемпературної контактної нерівноважної плазми, визначення фотокаталітичних, магнітних, структурних властивостей феритів були прийняті наступні вихідні матеріали, об'єкти і методики проведення досліджень.

2.1 Вихідні матеріали

В якості вихідних реактивів в роботі використовувалися ферум(II) сульфат гептагідрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, х.ч.; кобальт(II) сульфат гептагідрат $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, х.ч.; натрій гідроксид NaOH х.ч.; трилон Б, ч.д.а.; хлоридна кислота HCl ; α -нітрозоз- β -нафтол ч.д.а.; калій перманганат KMnO_4 ч.д.а.; калій біхромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ч.д.а.; індикатори: ксиленоловий помаранчевий ч.д.а.; мурексид ч.д.; фенілантранілова кислота ч.д.а.; метиловий помаранчевий ч.д.а.; метиленовий синій ч.д.а.

Для досліджень використовувалися водні розчини ферум(II) сульфату та сульфатів кобальту, нікелю, цинку, мангану, купруму з концентрацією 0,5 моль/л. Вибір в якості сировини ферум(II) сульфату обумовлений його значними обсягами виробництва і можливістю застосування для виробництва феритів. Діапазон концентрацій солей металів був прийнятий виходячи з наступних міркувань: розчини низьких концентрацій застосовувати недоцільно, верхня межа обумовлена розчинність солей феруму, кобальту, нікелю, цинку,

купруму в воді. Вихідна концентрація натрій гідроксиду варіювалася від 0,4 до 1 моль/л.

Концентрацію катіонів феруму в розчині визначали трьома способами: перманганатним, біхроматним [442] і в разі спільної присутності солей феруму і катіонів кобальту, цинку, мангану, купруму, нікелю ваговим за допомогою α -нітрозо- β -нафтола.

Кобальт, нікель, манган, цинк, купрум визначали комплексометричним методом [443]. Аліквоту розчину солі після розведення поміщали в колбу для титрування додавали аміачний буфер і мурексид і титрований розчин трилону Б до зміни забарвлення. Розрахунок вели за формулою:

$$C_{Me} = \frac{N_{TrB} \cdot \varepsilon \cdot V}{\text{розведення}}, \text{ г / л} \quad (2.1)$$

Де N- концентрація трилона Б, моль-екв/л;

V- об'єм трилона Б, що витратився на титрування, мл;

ε - еквівалент MeO.

Для визначення катіонів кобальту за низьких концентрацій використовувалась така методика визначення: аліквотну частину переносили в стакан, додавали 1 мл розчину феруамамонійних квасців і по краплях додавали амоніак до закаламутнення розчину. Осад ферум(III) гідроксиду розчиняли в сульфатній кислоті (1:1) при повільному додаванні. Потім додавали 5 мл 50% - ного розчину нітрозо-R-солі і кип'ятили протягом 2-3 хвилин до утворення комплексу, після чого додавали 5 мл азотної кислоти (1: 1) і знову кип'ятили 2-3 хвилини для руйнування комплексів, що заважають визначенню елементів. Вміст склянки охолоджували, переносили в мірну колбу ємністю 100 мл, розбавляли водою до мітки і фотометрували в кюветі з товщиною шару рідини 50 мл. Концентрацію кобальту визначали за рівнянням калібрувального графіка. Результат аналізу розраховують за формулою [444]:

$$X = \frac{a \cdot 100}{b}, \quad (2.2)$$

де X – вміст кобальту, %

a – визначена кількість кобальту, г;

b – наважка проби, г.

При аналізі нестехіометричних феритів або суміші розчинів солей вихідний аналізований розчин забарвлений в рожевий колір, тому не можливо визначати вміст феруму перманганатометричним методом.

В цьому випадку концентрацію іонів Fe^{2+} визначали за допомогою біхромату калію, для чого наважку фериту розчиняли в сульфатній кислоті (1:1), доливали 200 мл води, 5-10 мл суміші Рейнгарда і 5-6 крапель дифеніламіна. Потім повільно титрували 0,1 н розчином калій біхромату при безперервному перемішуванні, поки колір розчину не перейде з чисто-зеленого в сіро-зелений, тоді титрування продовжували повільно, поки не з'явиться незникаюче синє забарвлення. Розрахунок вели за формулою:

$$\% Fe^{2+} = \frac{V \cdot N \cdot 55,84}{10b} \quad (2.3)$$

де V – кількість розчину біхромату калію, мл;

N – нормальність біхромату калію;

b – наважка фериту, г.

Співвідношення катіонів в феритах розраховували за формулою:

$$x = \frac{C_{Me}}{C_{Fe}} = \frac{x}{3-x} \quad (2.4)$$

де C_{Fe} - концентрація катіонів феруму, моль/л;

C_{Me} - концентрація катіонів металу, моль/л.

2.2 Методи досліджень

2.2.1 Дослідження процесу співосадження

Експерименти проводили наступним чином. Модельні розчини ферум(II) сульфату і солі нікелю, мангану, кобальту, цинку, купруму змішувалися в певному співвідношенні ($K=1-24$) і доводили розчином натрій гідроксиду до необхідного рН. Далі суспензію піддавали обробці для феритизації. Отриманий осад на фільтрі відокремлювали від маточного розчину, промивали до негативної реакції на сульфат-іон, сушили за температури 180 °С і визначали фазовий склад. У фільтраті визначали залишкові концентрації катіонів за методиками, описаними вище.

Склад дисперсної фази, що осаджували, визначали з використанням методики фізико-хімічного аналізу з застосуванням методів залишкових концентрацій, вимірювання рН, вимірювання оптичної густини і електропровідності. Між складами розчину і осаду, що знаходяться в рівновазі, існує певний зв'язок. Ґрунтуючись на цьому, було запропоновано метод названий «методом розчинності», за допомогою якого за зміною складу розчинів в залежності від співвідношення між взаємодіючими речовинами, з урахуванням зміни оптичної густини і електропровідності визначався склад утвореного осаду [445]. Дослідження реакції осадження проводилось за стандартних умов. Схема лабораторної установки представлена на рис. 2.1. Дослідження процесу осадження проводили в реакторі, забезпеченому мішалкою, ртутним термометром. Постійну температуру підтримували за допомогою термостата ІТЖ-0-03.

Потенціометричне титрування проводилося при термостатуванні (1°C) на рН-метрі-мілівольтметрі рН-150. Як вимірювальний електрод використовували скляний марки ЕСЛ-15-11, як електрод порівняння - хлорсрібний марки ЕВЛ-1Г4, похибка вимірювань величини рН становила 0,02 од. Титрування проводили таким чином: з бюретки з ціною поділки 0,02 мл додавали розчин NaOH до вихідного розчину MeSO_4 . Для отримання порівнянних результатів і

спрощення інтерпретації отриманих результатів об'єм NaOH , що додається, приводили до мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]$. Вимірювання оптичної густини проводилося за методикою [446] за допомогою фотоколориметру КФК-2. Електропровідність вимірювали за допомогою місточка Кольрауша. Також використовували метод вимірювання уявних об'ємів осаду, заснований на тому, при досить малій розчинності осаду його максимальний об'єм зазвичай відповідає співвідношенню реагуючих компонентів, що визначають склад осаду.

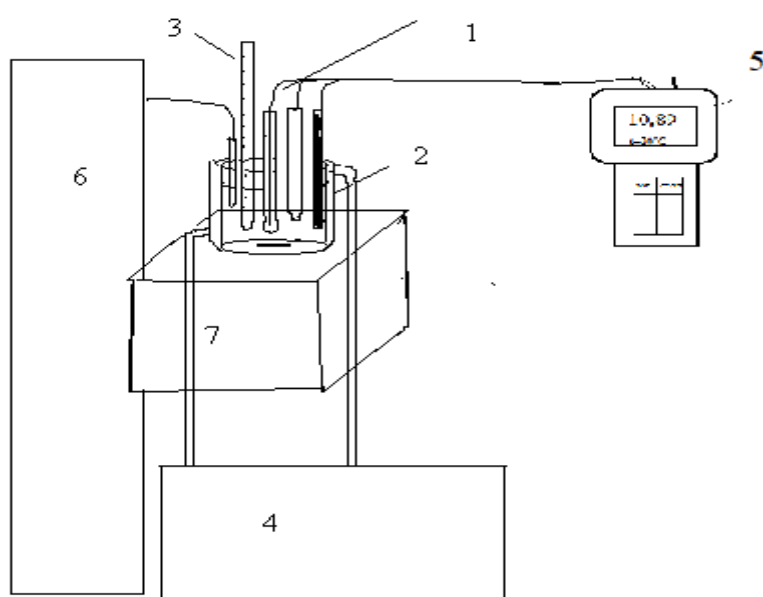


Рисунок 2.1 – Схема лабораторної установки дослідження співосадження гідроксидів: 1-електроди; 2-стакан; 3-бюретка; 4-термостат; 5-pH-метр, 6-емність з аргоном, 7- переміщуючий пристрій

Додатково процес співосадження вивчали методом циклічної вольтамперометрії. Циклічні вольтамперограми (ЦВА) одержували за допомогою потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry) у потенціодинамічному режимі при швидкості розгортання потенціалу 100 мВ/с. Робочим електродом слугувала платина площею 2,0 см². Допоміжний електрод був також платиновий. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний електрод марки ЕВЛ-1М1, з'єднаний з коміркою електролітичним містком.

2.2.2 Дослідження процесу феритизації

Для вивчення кінетики окислювально-відновної реакції перетворення ферум(II) гідроксиду та гетерополігідроксидів металів в ферити досліджувалися шляхом вимірювання рН в процесі окисного гідролітичного осадження або співосадження в системах $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-Co}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-Zn}(\text{OH})_2$. Режим нейтралізації забезпечували або одноразовим додаванням лугу до заданого значення рН. Після додавання лугу в процесі гідролізу і формування продуктів рН знижується (рН-динамічний режим).

При окисленні повітрям ефективна швидкість барботування повітря (хв^{-1}) розраховувалася за формулою:

$$\varpi_{\text{эф}} = \frac{W}{V_{\text{эф}}} \quad (2.5)$$

де W—витрата повітря, л/хв;

$V_{\text{эф}}$ —ефективний об'єм суспензії, л.

За ефективний об'єм суспензії була прийнята величина:

$$V_{\text{эф}} = V_0 + 1/2 \left(\sum_i \Delta V \Delta t \right) / \left(\sum_i \Delta t \right) \quad (2.6)$$

де V_0 —вихідний об'єм оброблюваного розчину, л;

ΔV_i — об'єм і-го доданого реагенту, л;

Δt_i —час додавання і-го реагенту, хв.

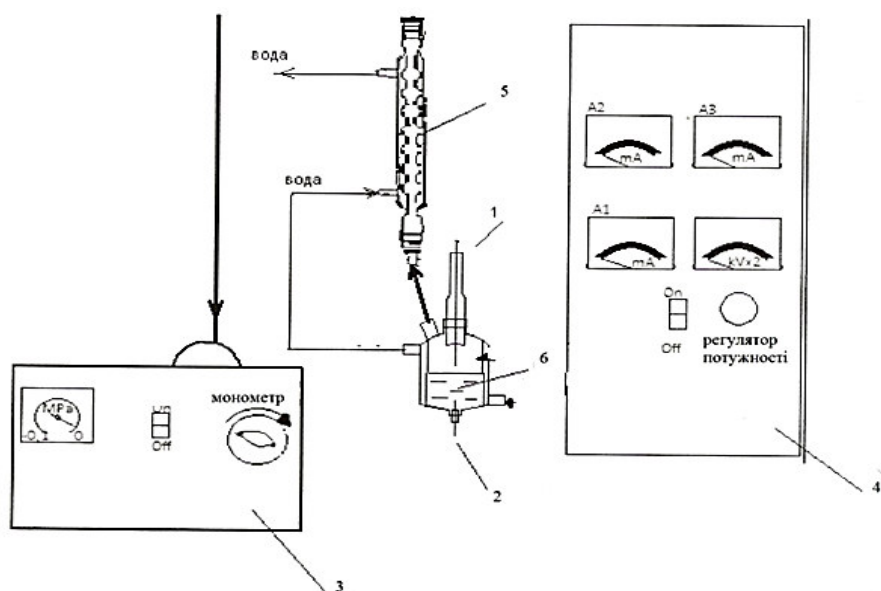
Величини окисно-відновного потенціалу і значення рН вимірювалися іономіром і представлялися у вигляді залежностей рН (t), E (t), dE / dt (t).

При дослідженні окислення під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми також визначалися значення рН та окисно-відновного потенціалу. Для оцінювання процесу окислення використовували інтегральний

показник зміни рН та тривалість першої стадії окиснення τ_1 та загального часу окиснення $\tau_{\text{сум}}$.

Отримували співосаджені гідроксиди шляхом поступового додавання лугу при безперервному перемішуванні суміші сульфатів взятому в стехіометричному співвідношенні як у фериті. В результаті отримували суспензію, яку обробляли плазмовим розрядом протягом 5-40 хв, на лабораторній установці, яка зображена на рис. 2.2. Проби відбирали з інтервалом часу 2 хвилини.

Рисунок 2.2 – Схема установки плазмохімічної обробки суспензій: 1 —



електрод; 2 – електроди; 3 – вакуумна установка; 4 – трансформатор напруги, 5 – холодильник; 6 – реактор

Умови проведення процесу наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Умови проведення процесу плазмохімічної обробки

Сила струму, I, мА	Тиск в середині реактору, Р, МПа	Час обробки, хв	Робоча напруга, В
150	0,08	40	1500

Принцип дії плазмохімічної установки наступний. Вхідна напруга надходить на підвищувальний трансформатор. З вторинної обмотки трансформатора змінна напруга подається на мостовий випрямляч і далі, вже пульсуюча постійна напруга через баластний резистор подається на електроди реактора. Додатково до анода реактора підключено пристрій запалювання, який формує імпульси амплітудою до 15 кВ при тривалості до 1,5 мс. Імпульси жорстко синхронізовані з фазою пульсуючої напруги. У момент формування імпульсу запалювання відбувається пробій вакуумного простору (що створюється шляхом відкачування газової фази з реактора компресором) між електродами реактора. Відбувається різкий спад опору, в результаті цього починає розповсюджуватися анодний струм, створюючи розряд. Напруга горіння розряду практично незмінна, складає 750-900 В, і залежить від ступеня розрідження газу в реакторі. Величина струму розрядного проміжку обумовлена опором плазми і величиною напруги, прикладеної до системи тліючий розряд – баластний регулятор. Плазма виникає в момент запалювання і гасне в момент закінчення пульсацій анодної напруги. Частота повторення процесу становить 100 Гц .

Регулювання струму тліючого розряду, що використовується в пристрої, здійснюється зміною моменту підпалу щодо фази пульсацій анодної напруги за допомогою синхронізуючого пристрою. Силовим регулюючим пристроєм в даному випадку, служить сам реактор.

Отриманий після обробки КНП осад фільтрували на фільтрувальному папері, ретельно промивали дистильованою водою. Далі осади просушували та аналізували.

2.2.3 Фізико-хімічні методи досліджень отриманих феритів

Вимірювання магнітних параметрів феритів проводили вібраційним магнітометром. Принцип дії приладу базується на визначенні поля зразка, який здійснює коливання в однорідному магнітному полі, що створюється електромагнітом. Зразок, що досліджується, прикріплений до стрижня, якому

надають коливальний рух за допомогою динаміка. До цього стрижня прикріплений також невеликий постійний магніт, що створює контрольний сигнал у котушках. Вимірювальні котушки орієнтуються осями паралельно напрямку коливань та з'єднуються послідовно назустріч одна одній. Для живлення динаміка змінним струмом використовується генератор звукової частоти. З'єднання вимірювальних котушок назустріч одна одній дозволяє автоматично позбутися впливу нестабільності магнітного поля на результати вимірювань. Магнітометр попередньо має бути проградуйований за еталонним зразком.

Таким чином, на екрані осцилографа реєструється залежність намагніченості M від напруженості поля H , тобто петля магнітного гістерезису. Основні магнітні характеристики феритів (коерцитивну силу H_c , поле насичення H_s , намагніченість насичення M_s та остаточну намагніченість M_r) визначали безпосередньо з петлі магнітного гістерезису.

Для розрахунку константи анізотропії K було використано співвідношення:

$$K = \frac{M_s \cdot H_c}{0,98} \quad (2.7)$$

де K – анізотропія;

M_s – намагніченість насичення, А м²/кг;

0,97 – коефіцієнт;

H_c – коерцитивність, Ерстед.

Магнітний момент (нВ) був розрахований за формулою:

$$n_B = \frac{M_w \cdot M_s}{5588} \quad (2.8)$$

де p_B – магнітний момент;

M_s – намагніченість насичення, А м²/кг;

5588 – коефіцієнт;

M_w – молярна маса, г/моль.

Фазовий склад осадів вивчали за допомогою дифрактометра ДРОН-2.0 з Cu_α випромінюванням. Розрахунок розмірів кристалітів і ступеня мікронапруг проводили методом апроксимацій. Розрахунок розмірів кристалітів проводили за формулою Селякова-Шеррера:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

де λ – довжина хвилі випромінювання;

β – напівширина дифракційної лінії зразка;

K – коефіцієнт форми;

θ – кут дифракції.

Інфрачервоні спектри з Фур'є перетворенням (400-4000 см⁻¹) були записані з використанням Nicolet iS10, Thermo Scientific.

Для вивчення перетворень, що відбуваються при нагріванні отриманих порошків, використовували метод диференціального термічного аналізу (ДТА) і диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГА). Криві ДТА, втрати маси ТГ і швидкості втрати маси ДТГ реєстрували на дериватографі Derivatograph Q-1500D (системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey). Зміну температури проводили в інтервалі температур 293-1273 К при швидкості нагрівання 10 град/хв. Як еталон використовували $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наважки зразків становили 200 мг.

Растрова електронна мікроскопія з рентгенівським мікроаналізом була реалізована на приладі PEMMA-102 (SEIMI, Україна). Розміри частинок

порошків феритів визначали також методом просвічуючої електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа ЕМВ-125.

Спектри електронно парамагнітного резонансу (ЕПР) отримували за допомогою радіоспектрометру Radiopan SE/X-2543. Для характеристики сигналів ЕПР використовували інтенсивність сигналу, резонансне магнітне поле, ширину сигналу.

Оптичні властивості феритних наночастинок та розрахунок енергії забороненої зони досліджували за допомогою спектроскопії відбиття в ультрафіолетовій та видимій часті електромагнітного спектру. Енергію забороненої зони можна оцінювали за допомогою моделі Кубелки-Мунка, а значення $F(R)$ розраховуються за наступним рівнянням:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (2.9)$$

де $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка,

R – дифузне відбиття.

Графік складається між $[F(R)hv]^2$ та hv . Значення перетину дотичної з віссю X відповідало енергії забороненої зони.

2.2.4 Дослідження фотокаталітичної активності феритів

Досліди каталітичного розкладання проводили у скляній посудині при 25 °C при постійному струшуванні. У якості джерела опромінення була використана УФ-лампа ДКВ 9 з ефективним спектральним діапазоном 180-275 нм. Інтенсивність ультрафіолетового випромінювання становила близько 3 мВт/см². Лампа розташовувалася над розчином на відстані 30 см від її поверхні. Відбирали 100 мл водного розчину метиленового синього (10^{-5} М), а потім 0,05 г підготовленого феритового каталізатора, 0,5 мл 3% H₂O₂ додавали в реактор при струшуванні. Перед додаванням каталізатора максимальне поглинання модельного розчину вимірювали за допомогою УФ-спектрофотометра в

діапазоні 200-900 нм. Зміни початкової оптичної густини контролювали, беручи аліквоту розчину через рівні проміжки часу, піддаючи спектроскопічному аналізу. Концентрацію органічних сполук визначали спектрофотометрично за допомогою спектрофотометра UV 5800 PC.

Ступінь розкладання розраховували за рахунок зменшення концентрації забруднювача у водному розчині за формулами:

$$\%X = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100\%}{C_0} \quad (2.12)$$

де C_0 – початкова концентрація забруднювача в розчині, моль/л,

C_t – концентрація забруднювача розчині в момент часу t , моль/л.

Оптико-колориметричні характеристики феритів отримували на компараторі кольору КЦ-3 з використанням колірного графіка Міжнародної комісії з освітлення; блиск покриттів вимірювали на блискомірі ФБ-2.

2.2.5 Визначення антикорозійних властивостей

pH водних екстрактів феритів визначали за допомогою лабораторного pH-метра pH-150 MI із скляним комбінованим електродом. Методика приготування водних витяжок пігменту наступна: 15 г пігменту переносили в стакан ємністю 150-300 мл, приливали 50 мл дистильованої води, нагрівали та кип'ятили 30 хв. Суспензію охолоджували, фільтрували. Далі кількісно переносили в мірну колбу і доводили об'єм до 50 мл дистильованої води. Протикорозійну активність пігментів оцінювали потенціодинамічним методом, шляхом співставлення фонових та катодних поляризаційних кривих, а також отриманих на основі тафелівських участків кривих потенціалів та токів корозії. Поляризаційні криві отримували на установці, що складається з потенціостату Potentiostat/Galvanostat/ZRA Gamry, що підключений до персонального комп'ютеру з застосуванням програм Gamry Framework. Швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с. У якості робочого електроду використовували пластини із

сталі марки Ст3 площа 1 см². Перед експериментом електроди полірували, знежирювали, підтримували в розчині HCl (1:1 об.) протягом хвилини. Допоміжним електродом слугував платиновий дріт.

Електронні потенціали змінювали відносно насиченого хлорсрібного електрода. Температура експерименту складала 25 + 1 °С.

Ступінь захисту визначали за формулою:

$$z = \left(\frac{I_0 - I_{pig}}{I_0} \right) \times 100, \quad (2.13)$$

де z- ступінь захисту, %;

I_0 - струм корозії в фоновому розчині, А/см²;

I_{pig} - струм корозії в водній витяжці, А/см².

2.2.6 Математичні методи

Для дослідження процесів співосадження використовували методику чисельного диференціювання – сукупність методів обчислення значення похідної дискретно заданої функції.

В основі чисельного диференціювання лежить апроксимація функції, від якої береться похідна, інтерполяційним многочленом. Всі основні формули чисельного диференціювання можуть бути отримані за допомогою першого інтерполяційного многочлена Ньютона [447].

Чисельне диференціювання проводилося за такими формулами:

$$\Delta y = y_2 - y_1 \quad (2.14)$$

$$\Delta^2 y = y_3 - 2y_2 + y_1 \quad (2.15)$$

$$\Delta^3 y = y_4 - 3y_3 + 3y_2 - y_1 \quad (2.16)$$

$$\Delta^4 y = \Delta^3 y_2 - \Delta^3 y_1 \quad (2.17)$$

$$y'(x) = 1/a \cdot (\Delta y - (\Delta^2 y) \cdot 1/2 + (\Delta^3 y) \cdot 1/6 + 1/24 \cdot (\Delta^4 y)), \quad (2.18)$$

де y – це рН розчинів;

Δy – перша похідна від рН;

$\Delta^2 y$ – друга похідна від рН;

$\Delta^3 y$ – третя похідна від рН;

$\Delta^4 y$ – четверта похідна від рН;

$y'(x)$ – похідна від рН;

a – крок зміни параметрів.

$$n = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH})}{V(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{Fe}^{2+}) + V(\text{Mn}^{2+}) \cdot C(\text{Mn}^{2+})} \quad (2.19)$$

Для вивчення впливу складу на властивості феритів використовували симплекс-решітчасте планування, що вимагає мінімальної кількості експериментів для вивчення впливу факторів по вибрані функції відгуку. Як фактори x_1 x_2 x_3 були обрані молярний концентрації катіонів. План проведення експерименту показаний у розділі 5.2.

Верхня і нижня межі кожного компонента були розподілені за формулами 2.20 – 2.23:

$$0 \leq X_1 \leq 0,33 (\%), \quad (2.20)$$

$$0 \leq X_2 \leq 0,33 (\%), \quad (2.21)$$

$$0 \leq X_3 \leq 0,33 (\%), \quad (2.22)$$

$$X_1 + X_2 + X_3 = 0,33 (\%). \quad (2.23)$$

Вміст катіонів феруму 0,67 (%). Три компонента модельних рецептур змінювалися одночасно. При вивченні властивостей суміші в залежності від вмісту компонентів в ній, факторний простір можна представити у вигляді правильного симплекса. Прикладом симплекса в двовірному просторі є правильний трикутник [448].

Для сумішей справедливо співвідношення

$$\sum_{i=1}^N X_i = 1 \quad (2.24)$$

де $X_i \geq 0$ – вміст компонентів;

N – кількість компонентів.

При плануванні експерименту у вигляді діаграм «склад-властивості» передбачалося, що досліджуване властивість є безперервний функцією аргументу і з достатньою точністю описується поліномом.

Поверхні відгуку в багатокомпонентних системах мають складний вид і для адекватного їх опису необхідні поліноми високого ступеня.

Для трикомпонентних сумішей, можна записати можливий поліном ($n = 3$)

$$\begin{aligned} \hat{y} = & \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \\ & + y_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + y_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + y_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) \\ & + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \end{aligned} \quad (2.25)$$

де β_i - коефіцієнти в рівнянні;

y - функція відгуку;

x_i – незалежні змінні.

Для оцінки впливу факторів використовували факторний експеримент.

Після виконання експерименту визначали коефіцієнти лінійного рівняння регресії:

$$\hat{y}_u = b_o + \sum_{i=1}^n b_i x_i \quad (2.26)$$

Отримані експериментальні дані обробляли за допомогою статистичних методів. Відносні похибки вимірювань обчислювали за допомогою відомих рівнянь [449].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІВОСАДЖЕННЯ ФЕРУМ(II) ГІДРОКСИДУ І ГІДРОКСИДІВ 3d-МЕТАЛІВ

Одержання феритів 3d-металів – це складний багатостадійний процес, закономірності перебігу якого залежать від умов співосадження, окислення та співвідношення компонентів. З літературного огляду випливає, що найбільш перспективним є низькотемпературний гідрофазний метод одержання феритів, що вміщує співосадження гідроксидів з водних розчинів солей. Є велика кількість робіт, що розглядає процеси співосадження шаруватих подвійних гідроксидів (ПШГ), які перебігають у випадку присутності дво- та тривалентних катіонів [450]. Спільне осадження ферум(II) та нікель(II), кобальт(II), манган(II), купрум(II), цинк полігідроксидів практично не досліджено. Наші численні експерименти показують, що в деяких випадках різні значення рН осадження не заважають практично повному співосадженню ПШГ. Наприклад, співосадження полігідроксидів алюмінію та феруму(II), алюмінію та кобальту(II), алюмінію та феруму(II) [451-455]. Зовсім не досліджені реакції утворення ферум(II) гетерополігідроксидів з 3d-металами за високими концентраціями вихідних розчинів. Немає достатніх даних щодо взаємного впливу двовалентних катіонів на процес осадження та склад утворених сполук.

Виходячи з цього, були поставлені завдання розділу:

- виконати термодинамічний аналіз умов перебігу співосадження ферум(II) гідроксиду та гідроксидів 3d-металів;
- визначити вплив умов проведення осадження на фазовий склад утвореного продукту;
- визначити вплив природи катіонів на процес співосадження та утворення передструктури фериту.

3.1 Аналіз термодинамічних умов сумісного осадження полігідроксокомплексів в системах $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

Основною стадією отримання феритів є співосадження ферум(II) гідроксиду та гідроксидів 3d-металів. Для визначення умов суміщення цих процесів проаналізуємо термодинамічні і кінетичні умови їх перебігу.

Основним параметром, що характеризує процес осадження гідроксидів з неорганічних солей феруму, кобальту, нікелю, мангану, купруму, цинку в водних розчинах, є рН цих розчинів [456]. Показник рН вихідних розчинів солей змінюється в залежності від концентрації та природи солей, що гідролізують. Крім того, метастабільний характер розчинів ферум(II) сульфату змушує штучно знижувати рН вихідного розчину додаванням сульфатної кислоти.

Термодинамічний аналіз процесу осадження та співосадження проводили згідно методики [457]. Для визначення повноти проходження осадження в залежності від рН необхідно розглянути вплив кислотності середовища на рівновагу в обраних системах.

Найбільш використовуваний у якості осаджувача лужний агент є натрій гідроксид, що пов'язано з його доступною ціною, легкою розчинністю, простотою одержання. NaOH був прийнятий у якості осаджувача, що реагує з іонами металів. Перебіг процесу утворення малорозчинного осаду можна виразити так [455]:



$$K_{\text{др}} = [\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (3.2)$$

$$[\text{Me}^{2+}] = \frac{K_{\text{др}}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{\text{др}}}{K_w^2 10^{2\text{pH}}} \quad (3.3)$$

де $K_{\text{др}}$ – добуток розчинності,

K_w – іонний добуток води, моль²/л².

Константи розчинності відповідних гідроксидів становлять $K_{\text{др}}\text{Fe}(\text{OH})_2=10^{-19.8}$, $K_{\text{др}}\text{Co}(\text{OH})_2=10^{-14.7}$, $K_{\text{др}}\text{Zn}(\text{OH})_2=10^{-16.92}$, $K_{\text{др}}\text{Cu}(\text{OH})_2=10^{-19.66}$, $K_{\text{др}}\text{Ni}(\text{OH})_2=10^{-14.7}$, $K_{\text{др}}\text{Mn}(\text{OH})_2=10^{-12.72}$. Взаємозв'язок між концентрацією іонів металу та значеннями рН можна виразити наступним чином:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{др}}\text{Fe}(\text{OH})_2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-19.8}}{10^{2\text{pH}-28}} = 10^{8.2-2\text{pH}} \quad (3.4)$$

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{K_{\text{др}}\text{Co}(\text{OH})_2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-14.7}}{10^{2\text{pH}-28}} = 10^{13.3-2\text{pH}} \quad (3.5)$$

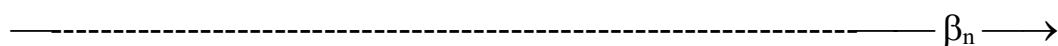
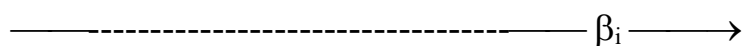
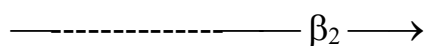
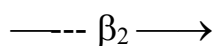
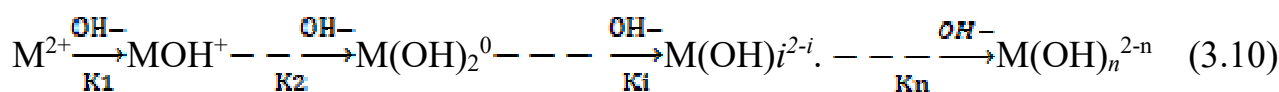
$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{др}}\text{Zn}(\text{OH})_2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-16.98}}{10^{2\text{pH}-28}} = 10^{11.02-2\text{pH}} \quad (3.6)$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{K_{\text{др}}\text{Mn}(\text{OH})_2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-12.72}}{10^{2\text{pH}-28}} = 10^{15.28-2\text{pH}} \quad (3.7)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{др}}\text{Cu}(\text{OH})_2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-19.66}}{10^{2\text{pH}-28}} = 10^{8.34-2\text{pH}} \quad (3.8)$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{K_{\text{др}}\text{Ni}(\text{OH})_2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-14.7}}{10^{2\text{pH}-28}} = 10^{13.3-2\text{pH}} \quad (3.9)$$

Тобто при поступовому додаванні лугу будуть відбуватися послідовні реакції виду:



$$K_i = \frac{[\text{M}(\text{OH})_i]}{[\text{M}(\text{OH})_{(i-1)}][\text{OH}^-]} \quad (3.11)$$

$$\beta_i = \frac{[\text{M}(\text{OH})_i]}{[\text{M}][\text{OH}^-]^i} \quad (3.12)$$

Враховуючи присутність гідроксид-іону у розчині, реакції можна виразити наступним чином:



...



Тоді загальна концентрація залишкових іонів металів в розчині $[M]_p$ і загальна концентрація ліганду $[OH]_p$ в системі M^{2+} -NaOH- H_2O обчислюється відповідно до закону збереження маси:

$$[M]_{заг} = [M^{2+}] + [MOH^{+}] + \dots + [M(OH)_n^{2-n}] = [M^{2+}] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [OH]^{i-1} \right\} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} [OH]_{заг} &= [OH^{-}] + [MOH^{+}] + 2[M(OH)_2] + \dots + n[M(OH)_n^{2-n}] = \\ &= [OH^{-}] \left\{ 1 + [M^{2+}] \sum_{i=1}^n i \beta_i [OH]^{i-1} \right\} \end{aligned} \quad (3.14)$$

де OH^{-} - ліганд, n - координаційне число, а β_n ($n = 1, 2, \dots$) –кумулятивна константа рівноваги в лігандах. Константи гідролізу різних іонів металів ($25^{\circ}C$. $I = 0$), представлені в таблиці 3.1.

Таким чином, молярні частки окремих форм визначаються значеннями констант стійкості відповідних ступенів рівноваги і концентрацією вільних OH^{-} груп. Знаючи значення ступінчастих констант стійкості і задаючи концентрацію H^{+} , можна визначити частки окремих форм гідроксокомплексів металів (II) при різних значеннях рН розчину.

Загальну концентрацію залишкових іонів металів $[M^{2+}]_{заг}$ в системі M^{2+} -NaOH- H_2O з різними значеннями рН можна обчислити за формулами (3.15)-(3.20).

Таблиця 3.1 – Константи стійкості ступінчастих комплексів катіонів металів з гідроксид-іоном [458, 459].

Катіон	pH	pH _{повн}	Радіус, нм	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K _{ДР}
Fe ²⁺	6,5	9,7	0,074	5,56	9,77	9,67	8,56		10 ^{-19,8}
Ni ²⁺	6,7	9,5	0,069	4,97	8,55	11,33	...	...	10 ^{-14,7}
Co ²⁺	6,6	9,2	0,072	4,3	8,4	9,7	10,2	...	10 ^{-14,7}
Zn ²⁺	5,4	8,0	0,074	6,31	11,19	14,31	17,70	...	10 ^{-16,92}
Mn ²⁺	7,8	10,4	0,080	3,40	5,8	8,3	...	...	10 ^{-12,75}
Cu ²⁺	6,2	7,1	0,072	6,00	13,18	14,42	14,56	...	10 ^{-19,66}

$$[Fe^{2+}]_{заг} = [Fe^{2+}] \left\{ 1 + 10^{5,56} 10^{pH-14} + 10^{9,77} 10^{2pH-28} + 10^{9,67} 10^{3pH-42} + 10^{8,56} 10^{4pH-56} \right\} \quad (3.15)$$

$$[Co^{2+}]_{заг} = [Co^{2+}] \left\{ 1 + 10^{4,3} 10^{pH-14} + 10^{8,4} 10^{2pH-28} + 10^{9,7} 10^{3pH-42} + 10^{10,2} 10^{4pH-56} \right\} \quad (3.16)$$

$$[Zn^{2+}]_{заг} = [Zn^{2+}] \left\{ 1 + 10^{6,31} 10^{pH-14} + 10^{11,19} 10^{2pH-28} + 10^{14,31} 10^{3pH-42} + 10^{17,7} 10^{4pH-56} \right\} \quad (3.17)$$

$$[Mn^{2+}]_{заг} = [Mn^{2+}] \left\{ 1 + 10^{3,4} 10^{pH-14} + 10^{5,8} 10^{2pH-28} + 10^{8,3} 10^{3pH-42} \right\} \quad (3.18)$$

$$[Cu^{2+}]_{заг} = [Cu^{2+}] \left\{ 1 + 10^{6,00} 10^{pH-14} + 10^{13,18} 10^{2pH-28} + 10^{14,42} 10^{3pH-42} + 10^{14,56} 10^{4pH-56} \right\} \quad (3.19)$$

$$[Ni^{2+}]_{заг} = [Ni^{2+}] \left\{ 1 + 10^{4,97} 10^{pH-14} + 10^{8,5} 10^{2pH-28} + 10^{11,33} 10^{3pH-42} \right\} \quad (3.20)$$

В результаті перетворень та скорочень були отримані формули (3.21)-(3.26). Рівняння 3.21-3.26 вміщують доданки, що відповідають певним ступеням гідролізу. Таким чином, можна розрахувати концентрації усіх можливих гідроксоформ.

$$[Fe^{2+}]_{\text{заг}} = 10^{8-2pH} + 10^{-0.46-pH} + 10^{-10.23} + 10^{pH-24.35} + 10^{2pH-39.44} \quad (3.21)$$

$$[Co^{2+}]_{\text{заг}} = 10^{13.3-2pH} + 10^{3.6-pH} + 10^{-6.3} + 10^{pH-19.00} + 10^{2pH-32.5} \quad (3.22)$$

$$[Zn^{2+}]_{\text{заг}} = 10^{11.2-2pH} + 10^{3.33-pH} + 10^{-5.79} + 10^{pH-16.67} + 10^{2pH-27.28} \quad (3.23)$$

$$[Mn^{2+}]_{\text{заг}} = 10^{15.28-2pH} + 10^{4.63-pH} + 10^{-6.97} + 10^{pH-18.47} \quad (3.24)$$

$$[Cu^{2+}]_{\text{заг}} = 10^{8.34-2pH} + 10^{0.34-pH} + 10^{-6.48} + 10^{pH-19.18} + 10^{2pH-33.1} \quad (3.25)$$

$$[Ni^{2+}]_{\text{заг}} = 10^{13.3-2pH} + 10^{4.27-pH} + 10^{-6.2} + 10^{pH-17.37} \quad (3.26)$$

Загальну розчинність усіх форм гідроксокомплексів розраховували за формулою:

$$S = \sum_{x=1}^4 10^{\lg[M(OH)_n^{x-n}]}$$

За результатами цих розрахунків були побудовані графіки залежності логарифму концентрації гідроксосполук металів в залежності від рН середовища (рис. 3.1-3.5).

На рисунку 3.1 наведені результати розрахунку розподілу іонів гідроксокомплексів феруму(II) і кобальту та феруму(II) і нікелю в залежності від величини рН. В кислих розчинах метали існують у вигляді двозарядних катіонів. При збільшенні рН від 0 до 5 в розчині превалюють гідроксокомплекси $Fe(OH)^-$ і $Co(OH)^-$. При збільшенні рН починається осадження ферум(II) гідроксиду (рН = 7), повне осадження досягається при рН = 10. При збільшенні рН від 9 до 9,8 залишкова концентрація Co^{2+} становить 10^{-5} моль/дм³. Єдиним розчинним гідроксокомплексом кобальту(II), що знаходиться у розчині в цьому діапазоні рН, є $[Co(OH)]^+$. При підвищенні рН починається розчинення кобальт(II) гідроксиду з утворенням гідроксоіонів $Co(OH)^+$.

Аналогічні залежності спостерігаються для нікель(II) гідроксиду. Збільшення рН призводить до утворення малорозчинних гідроксокомплексів нікелю: при рН=8 концентрація іонів Ni^{2+} не перевищує 10^{-4} моль/дм³, а при

$pH=10,2$ концентрація всіх нікель(II) гідросокомплексів в розчині не перевищує 10^{-5} моль/дм³.

При сумісному аналізі залежностей $\lg C=f(pH)$ для гідроксидів ферум(II) та манган(II) спостерігається, що значення pH осадження манган(II) гідроксиду більше ніж у ферум(II) гідроксиду.

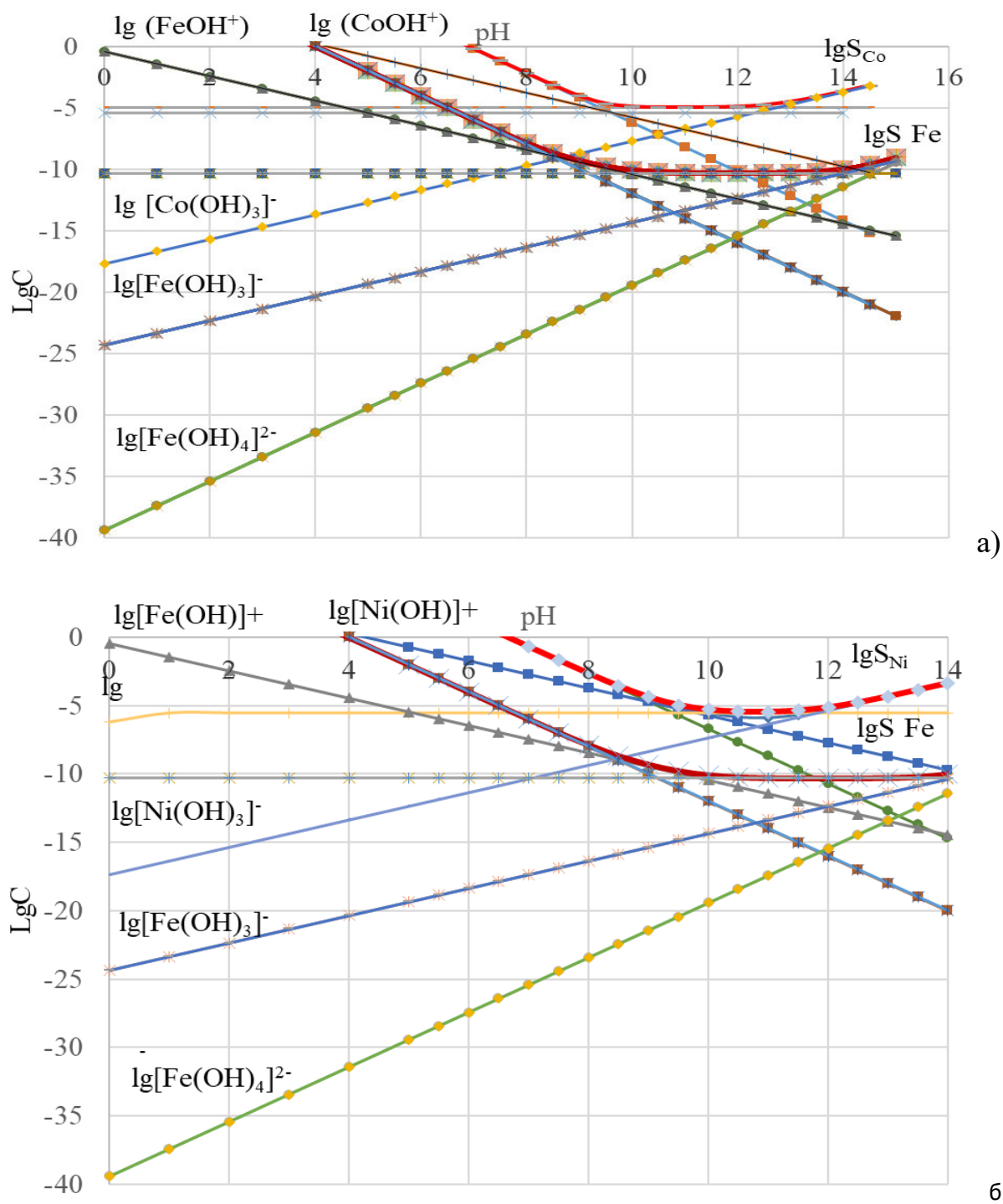


Рисунок 3.1 – Залежність логарифму концентрації іонів і гідросокомплексів Fe(II) і Co(II) (а) від величини pH (а) та Fe(II) і Ni(II)(б), $T = 298$ К

Аналіз рисунку 3.2 показує, що повне осадження манган(II) гідроксиду відбувається за $\text{pH}=10,8$. Крім того, координати точки перетину осі x значно відрізняються для кривих логарифму концентрації іону MnOH^+ та FeOH^+ . Можна припустити, що співосадження не буде відбуватися, формування гідроксидів буде відбуватися окремо.

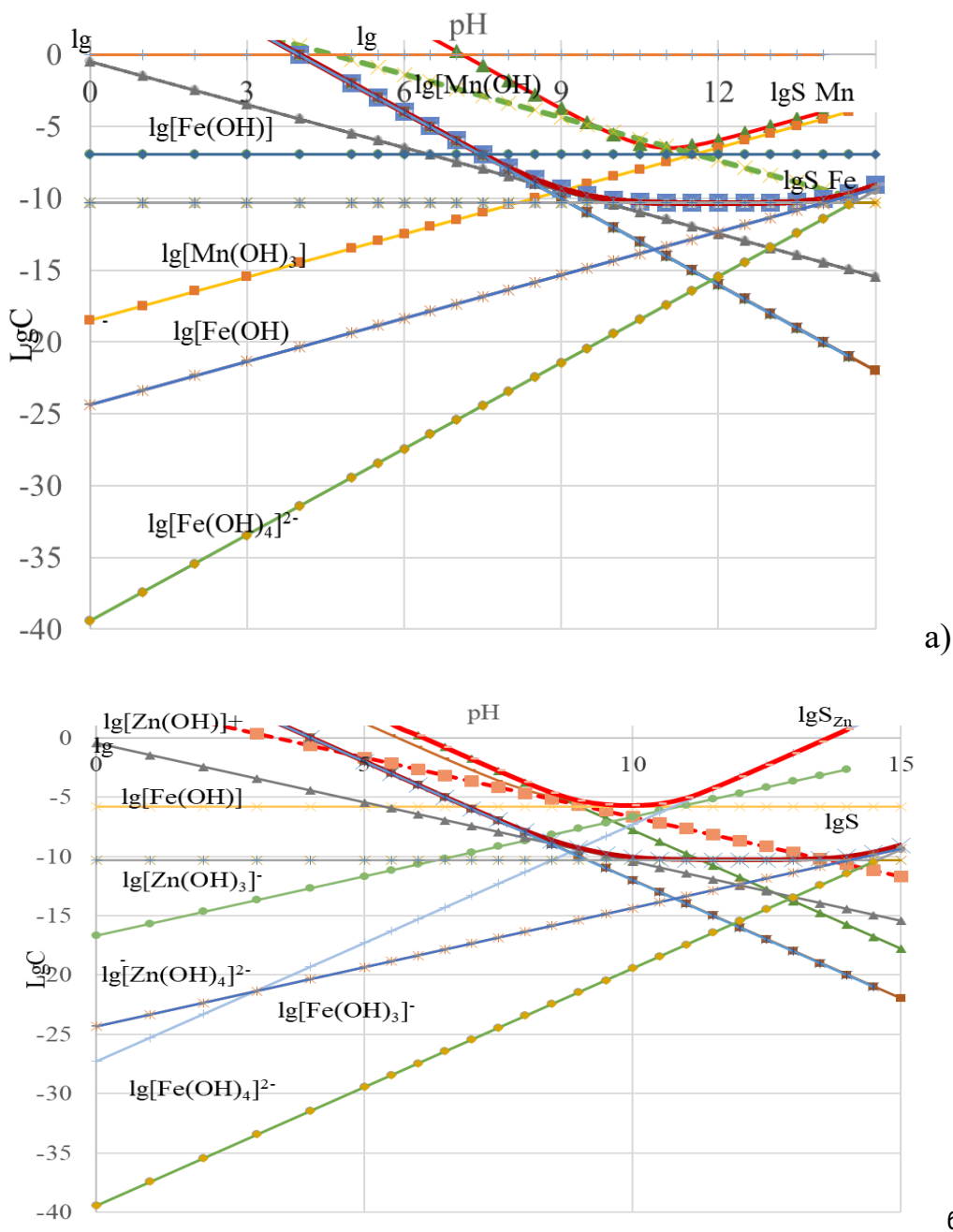


Рисунок 3.2 – Залежність логарифму концентрації іонів і гідроксокомплексів Fe(II) і Mn(II) (а) від величини pH (а) та Fe(II) і Zn(II)(б), $T = 298 \text{ K}$

Як видно з рисунку 3.2(б) можливе повне співосадження гідроксидів феруму та цинку. Різниця між точки перетину осі x прямими логарифму для іонів $[\text{Me}(\text{OH})]^+$ складає 2,5. рН осаждения у цьому випадку збігаються. Особливістю осаждения для гідроксидів цинку є досить вузький діапазон його існування $\text{pH}=9,2-10,3$. Подальше збільшення рН призводить до утворення розчинних гідроксоформ $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ і $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

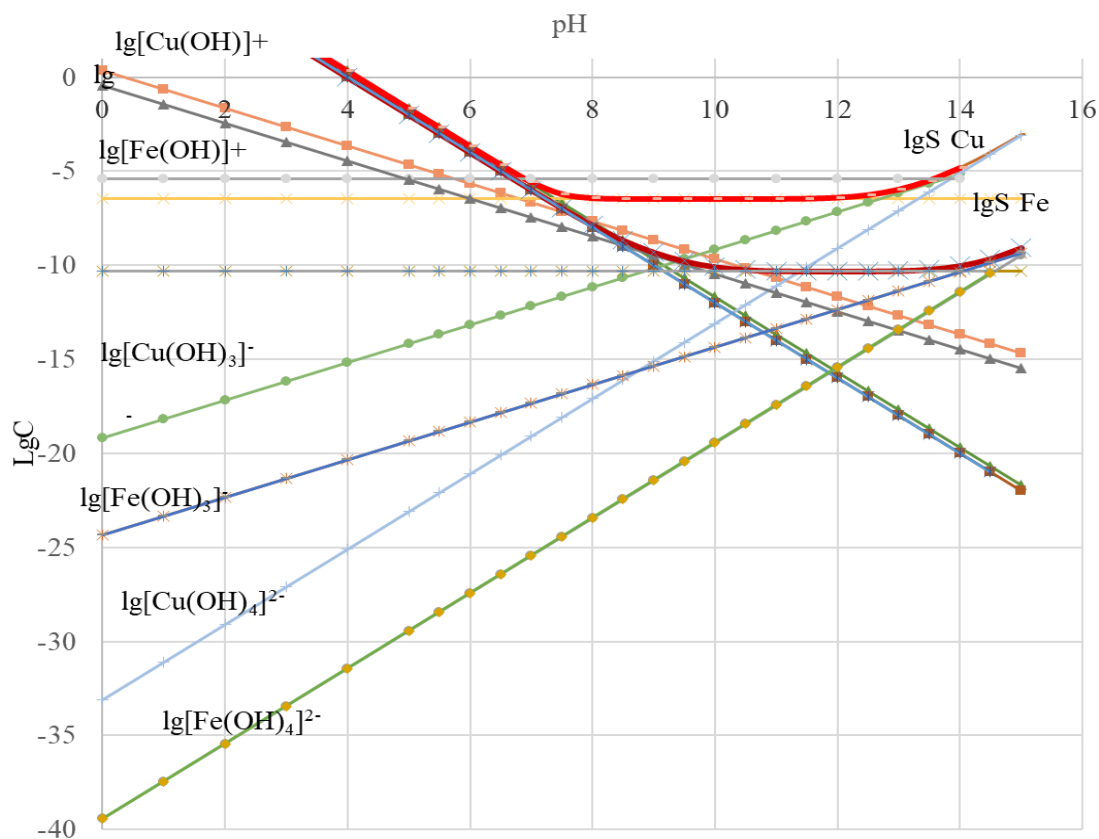


Рисунок 3.3 – Залежність логарифму концентрації іонів і гідроксокомплексів Fe(II) і Cu(II) від величини рН, $T = 298 \text{ K}$

Співставлення значень рН осаждения показує, що для кобальт(II) гідроксиду, ферум(II) гідроксиду та нікель(II) гідроксиду вони дуже схожі. Крім того, незалежно від рН загальне співвідношення катіонів залишається постійним, що визначається однаковим тангенсом кута нахилу кривої зміни концентрації відповідних катіонів в розчині. Це пояснює можливість утворення так званої передструктури – гетерополігідроксокомплексів феруму(II) і

кобальт(II) та феруму(II) і нікель(II). Розрахунки показують, що у подвійних системах, які розглядаються, відбувається співосадження при близьких значеннях рН. В початковий період гідролізу відбувається утворення полігідроксокомплексів, що складаються переважно з окремих гідроксокомплексів ферум(II) та манган(II), купрум(II). У той же час, практично у всьому досліджуваному діапазоні рН можливе співосадження гідроксокомплексів ферум(II) та кобальт(II) або нікель(II).

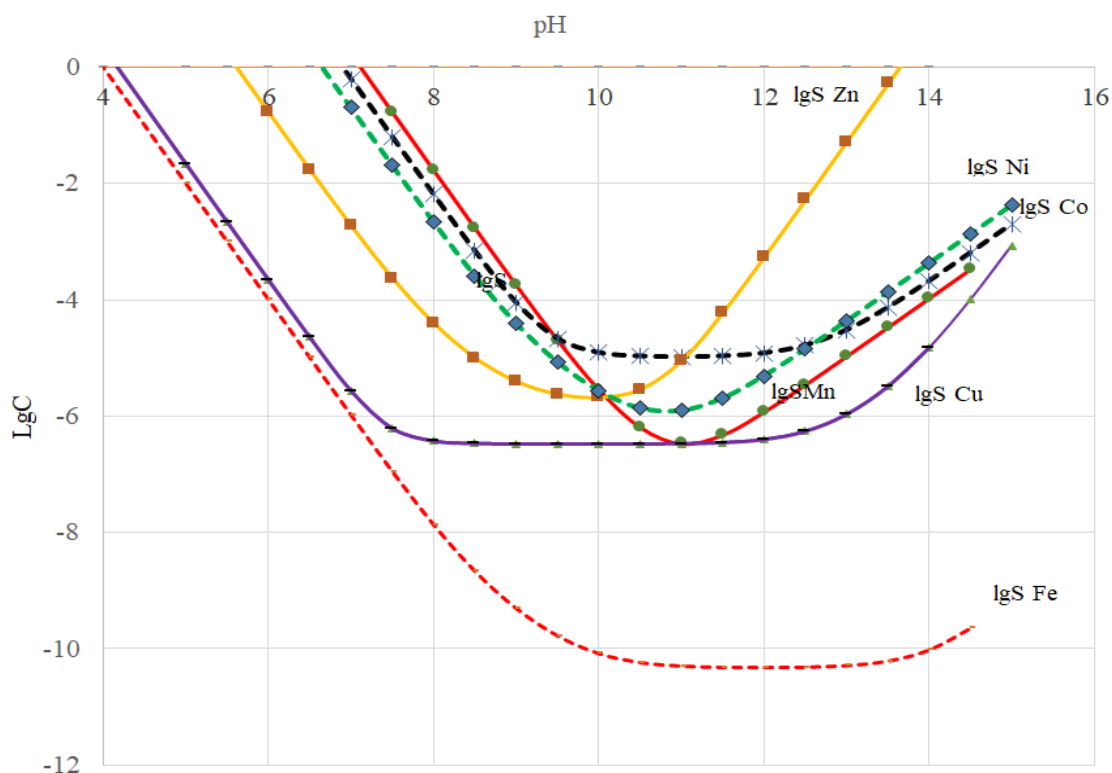


Рисунок 3.4 – Залежність логарифму розчинності гідроксидів від рН розчину, $T = 25^{\circ}\text{C}$

З рис. 3.4 видно, що залишкова концентрація ферум-іонів складає 10^{-6} моль/л при значенні рН близько 7,2. Залишкова концентрація іонів цинку $10^{-5,6}$ моль/л при значеннях рН в діапазоні 9-10,2. Крім того, залишкова концентрація катіонів кобальту і нікелю становить менше 10^{-5} моль/л при значенні рН в діапазон 10,5-11, купруму при рН = 7-11. Ці результати показали, що повне

осадження Fe^{2+} , Zn^{2+} та Fe^{2+} , Cu^{2+} можливо при $\text{pH} = 10-10,2$, більш високі значення призводять до розчинення амфотерного $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Згідно з отриманими кривими розчинності гідроксидів феруму(II) та мангану(II) спільне осадження доцільно вести за $\text{pH}=9,8-10,4$ для максимального переведення всіх форм гідроксокомплексів в нерозчинну форму.

У той же час, на перебіг співосадження в реальних умовах може впливати утворення гетерополігідроксокомплексів ферум(II) та $\text{Mn}(\text{II})$, тобто може змінюватися як значення pH осадження сполук, так і їх добуток розчинності в реальних розчинах. Тому оптимальне значення pH слід визначити і контролювати більш точно експериментальними методами.

3.2 Потенціометричні дослідження сумісного осадження ферум(II) гідроксиду та нікель(II), кобальт(II), манган(II), цинк та купрум(II) гідроксидів

З урахуванням отриманих розрахункових даних, в ході експериментальних досліджень були також визначені значення pH спільного осадження відповідних гідроксидів.

Отримані залежності для розглянутих систем можна поділити на дві групи.

Перша група вміщує системи $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ друга $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$.

Об'єднує системи першої групи вид кривих потенціометричного титрування, циклічних вольтамперограм та залежності залишкових концентрацій від співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]$. Очевидно, що криві потенціометричного титрування не є адитивними, спостерігаються додаткові піки, що відповідають утворенню полігідроксокомплексів.

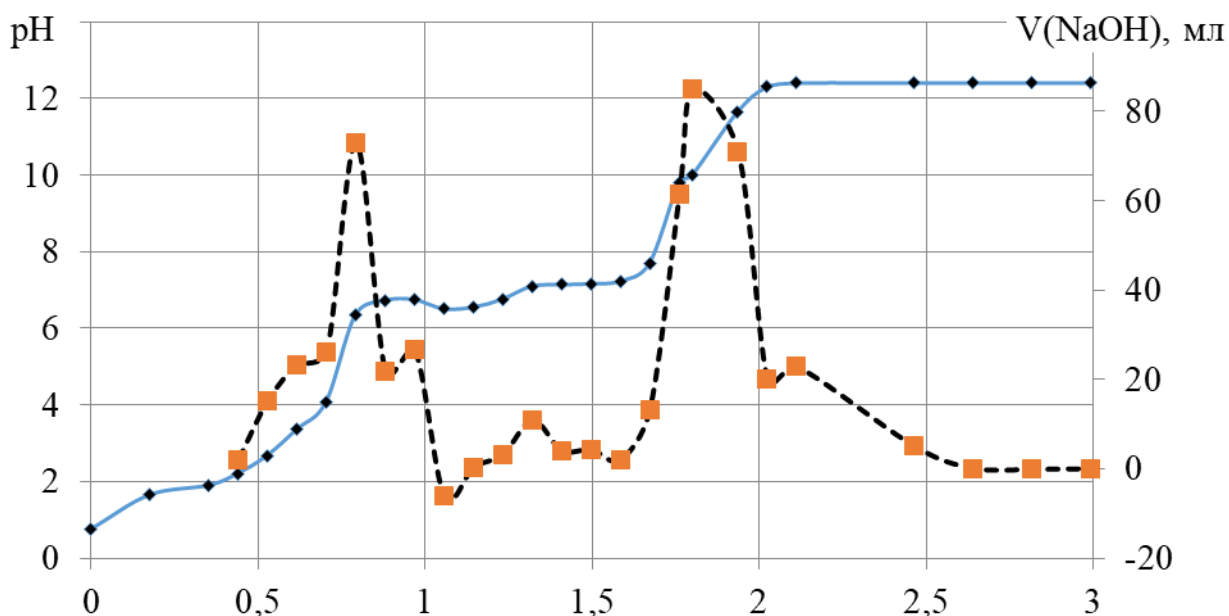


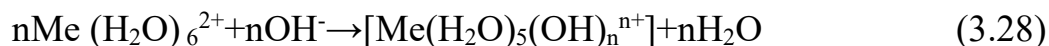
Рисунок 3.5 – Криві потенціометричного титрування розчинів $\text{NiSO}_4\text{-FeSO}_4$, мольне співвідношення 1:2, інтегральна (1), диференціальна (2)

Згідно класифікації [460], механізм утворення акваіону кобальту, нікелю та феруму підпорядковується механізму дисоціації:



тобто вірогідність утворення ланцюгових полігідроксокомплексів дуже велика. Це підтверджується дуже близькими значеннями константи гідролізу першого ступеню. Розглянемо більш детально отриману за даними потенціометричного титрування залежність $\text{pH} = f([\text{OH}^-/\text{M}^{2+}])$ для системи $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$. (рис. 3.5). У разі додавання луку до розчину ферум(II) сульфату і нікель сульфату криві титрування носять подібний характер – спостерігається три стрибка титрування. Перший стрибок, розтягнутий в інтервалі n від 0 до 0,25, відповідає нейтралізації вільної кислоти, другий в інтервалі 1,6-1,8 відповідає утворенню основного сульфату, третій 1,8-2,0 відповідає за утворення складного гідроксиду феруму-нікелю. Плато в області pH 0,25-1,6

обумовлено буферною дією іонів нікелю і феруму(II), схема якого має загальний вигляд:



Внаслідок того, що плато на інтегральних кривих титрування відповідає буферній поведінці системи, то з формули для розрахунку буферних сумішей $\text{pH} = \text{pK} - \lg(C_{\text{кислоти}}/C_{\text{основи}})$ [461]. Якщо $C_{\text{кислоти}} = C_{\text{основи}}$, що відповідає середині ділянки на кривій титрування, можна оцінити сумарні константи процесів - $\lg K = \text{pH}$. Тобто $K = 10^{-\text{pH}} = [\text{H}^+]$. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна потенціалу в системі. Це спостерігається у випадку, коли в процесі потенціометричного титрування відбувається хімічне перетворення. Для знаходження точки еквівалентності було побудовано диференціальну криву в координатах $d\text{pH}/dn$ - n . На точку еквівалентності вказує максимум отриманої кривої, а відлік по осі абсцис, що відповідає цьому максимуму, дає значення pH , необхідне для досягнення точки еквівалентності. Визначення точки еквівалентності по диференціальній кривій значно точніше, ніж з залежності $\text{pH} = f(n)$. Тобто, наприклад, pK_1 та pK_2 відповідає утворенню полігідроксокомплексів феруму(II) в розчині з катіонами інших металів, pK_3 – утворенню основних солей, pK_4 - повному осадженню гетерополігідроксидів.

Криві можна розділити на кілька підйомів. Оскільки основним є процес співосадження, то дуже важливим є аналіз перших стрибків на кривій титрування, що відповідає за процес утворення гетерополігідроксокомплексів. Кут нахилу першого стрибку і відповідно його висота можуть характеризувати як можливість утворення гетероядерних комплексів, так їх стійкість. Аналізуючи всі наведені графіки можна визначити, що незважаючи на загальний подібний вид кривих, вони значно відрізняються по куту нахилу першого стрибка на кривій титрування. Вид кривої для системи $\text{NiSO}_4\text{-FeSO}_4$, визначається збільшенням частки гетерополіядерних гідроксокомплексів Ni(II)-Fe(II) високим значенням константи стійкості. Аналогічні закономірності можна відзначити для системи Co(II)-Fe(II) (рис. 3.6). Для систем, наведених на

рис. 3.7, 3.8 характерно значне зменшення експериментального значення константи стійкості гетерополігідроксокомплексів і відповідно послідовне утворення нестійких комплексів, які легко руйнуються з утворенням кількох видів комплексів.

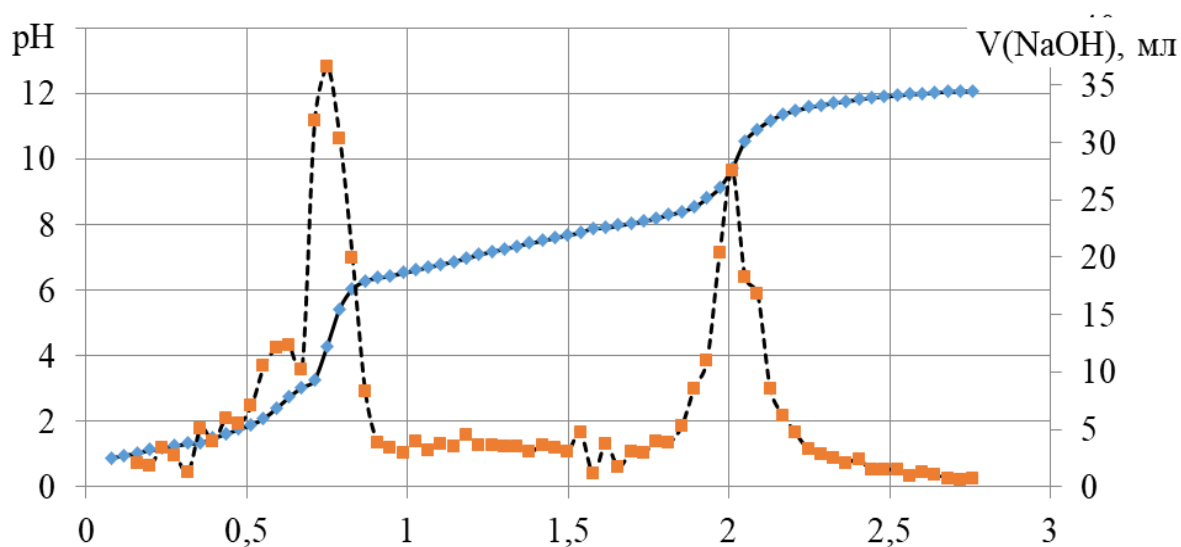
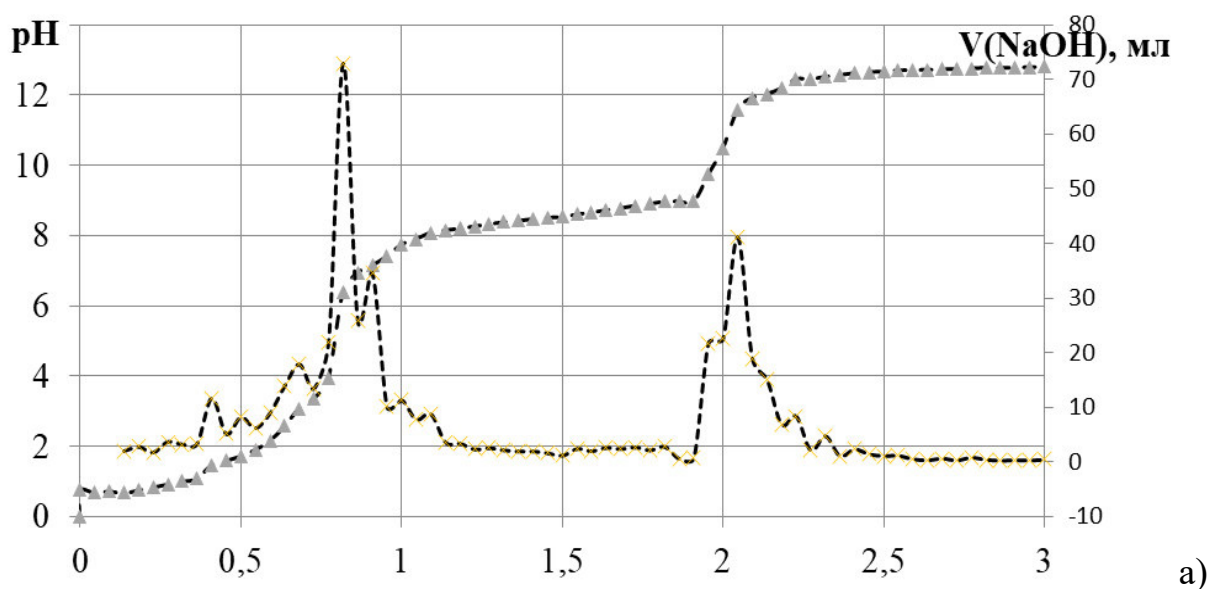


Рисунок 3.6 – Криві потенціометричного титрування розчинів $\text{CoSO}_4\text{-FeSO}_4$ (а) та $\text{ZnSO}_4\text{-FeSO}_4$ (б), мольне співвідношення 1:2, інтегральна крива (1), диференціальна (2)

На кривій титрування розчину Cu^{2+} і Fe^{2+} (рис. 3.8) відсутні виражені стрибки, що пов'язані з утворенням інтермедіату, спостерігається поступове збільшення рН при додаванні лугу. На диференційній кривій спостерігається

декілька піків. Перший з них при $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0,2$ відповідає нейтралізації вільної кислоти. Інші – утворенню окремих сполук. Наступний стрибок титрування відповідає повному осадженню гідроксидів ($[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 2,0$).

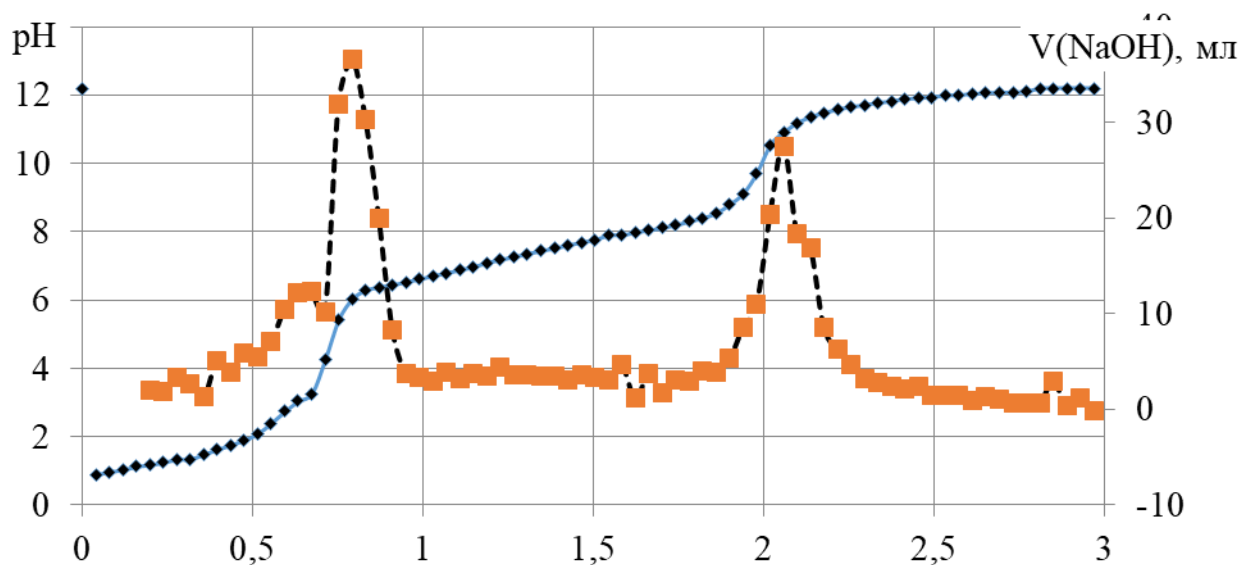
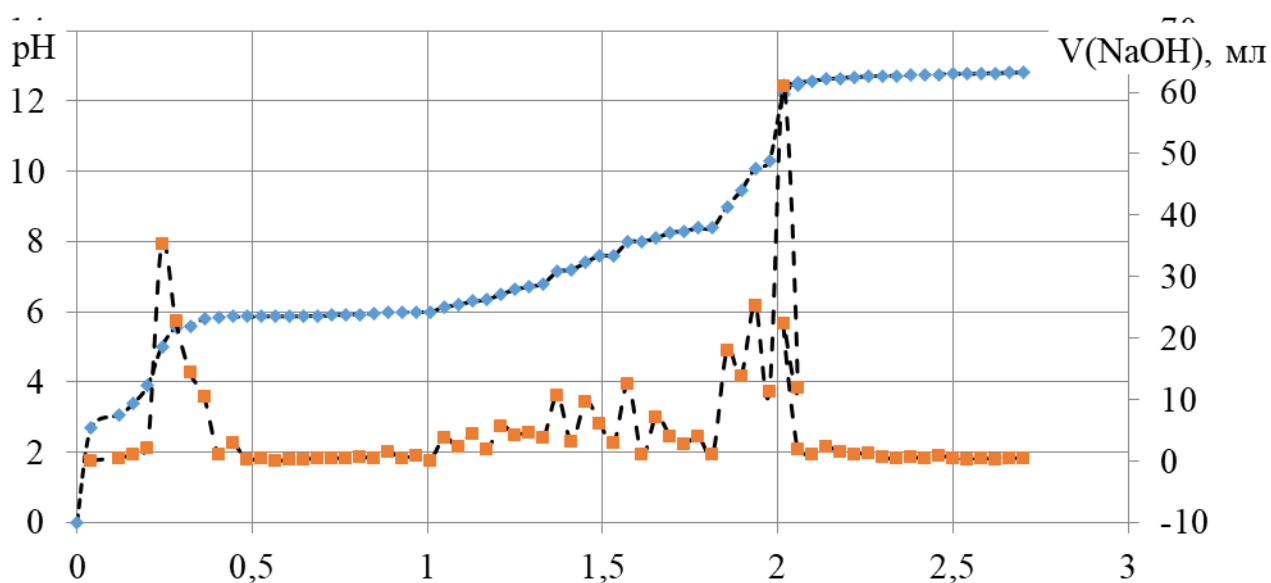


Рисунок 3.7 – Криві потенціометричного титрування розчинів MnSO_4 - FeSO_4 мольне співвідношення 1:2, інтегральна крива (1), диференціальна (2)



б)

Рисунок 3.8 – Криві потенціометричного титрування розчинів CuSO_4 - FeSO_4 мольне співвідношення 1:2, інтегральна крива (1), диференціальна (2)

Розраховані з кривих потенціометричного титрування показники наведені в табл. 3.2.

3.3 ЦВА дослідження сумісного осадження ферум(II) гідроксиду та нікель(II), кобальт(II), манган(II), цинк та купрум(II) гідроксидів

Циклічні вольтамперограми для досліджуємих систем характеризують, стадії відновлення та окислення в розчині. Був використаний діапазон потенціалів циклування від -1,0–2,0 В, швидкість розгорнення потенціалу 100 мВ/с. Наведені ЦВА були отримані на платиновому електроді у розчинах систем, що досліджували $\text{Me}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ або $\text{Me}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$. Розгортка потенціалу була розпочата від від'ємних значень потенціалу у напрямку позитивних і, потім після зміни напрямку розгортки, потенціал повертався до вихідного значення. На рисунках 3.9-3.15 наведені ЦВА, одержані в розчинах різного складу. Всі вони характеризуються наявністю низки характерних ділянок. При анодній поляризації спостерігається експонентне зростання струму, яке відповідає перебігу процесу виділення кисню. На катодній гілці ЦВА спостерігається пік струму, обумовлений електрохімічним відновленням металу.

Таблиця 3.2 – Показники спільного осадження у подвійних системах

Система	$n_{\text{interm}}/n_{\text{hydr}}$	$r_{\text{M}}/r_{\text{Fe}}$	$E_{\text{M}}/E_{\text{Fe}}$	$\text{pH}_{\text{M}}/\text{pH}_{\text{Fe}}$	$S_{\text{k1}}/S_{\text{k5}}$	$\log K_1(\text{Me}^{2+})/\log K_1(\text{Fe}^{2+})$
$\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	1	1	1	1	0,94	1
$\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	1,28/1,41	1	1,012	0,8247	0,64	5,56/4,4=1,26
$\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	1,46	0,93	1,067	0,9794	0,95	5,56/4,97=1,12
$\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	1,81	0,97	1,036	0,9484	0,72	5,56/4,3=1,29
$\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	0,457	0,97	1,097	0,73	0,81	5,56/6,0=0,93
$\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	1,25	1,08	1,067	1,072	0,1	5,56/3,4=1,64

$n_{\text{interm}}/n_{\text{hydr}}$ - відношення значень n піків кривої титрування

$r_{\text{M}}/r_{\text{Fe}}$ - відношення радіусів атомів

$E_{\text{M}}/E_{\text{Fe}}$ - відношення значень електронегативності елементів по Полінгу

$\text{pH}_{\text{M}}/\text{pH}_{\text{Fe}}$ - відношення pH осадження

$S_{\text{k1}}/S_{\text{k5}}$ - відношення висоти піку при циклуванні на першому та п'ятому циклі

$\log K_1(\text{Me}^{2+})/\log K_1(\text{Fe}^{2+})$ - співвідношення констант стійкості комплексу $[\text{MeOH}]^+$

3.3.1 ЦВА дослідження $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

На рисунках 3.9-3.12 наведені ЦВА, одержані в розчинах для різних систем ($\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$). В залежності від складу вони характеризуються наявністю відповідних піків. Для системи $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ при анодній поляризації спостерігається різке зростання струму, яке відповідає перебігу процесів виділення кисню та окисненню сполук феруму (рис. 3.9). На катодній гілці ЦВА спостерігається пік струму, обумовлений електрохімічним відновленням



При цьому, площа даного піка може бути використана як критерій, що характеризує інтегральну швидкість процесу розкладу полігідроксокомплексів, тобто концентрацію відповідних іонів в розчині (рис. 3.9).

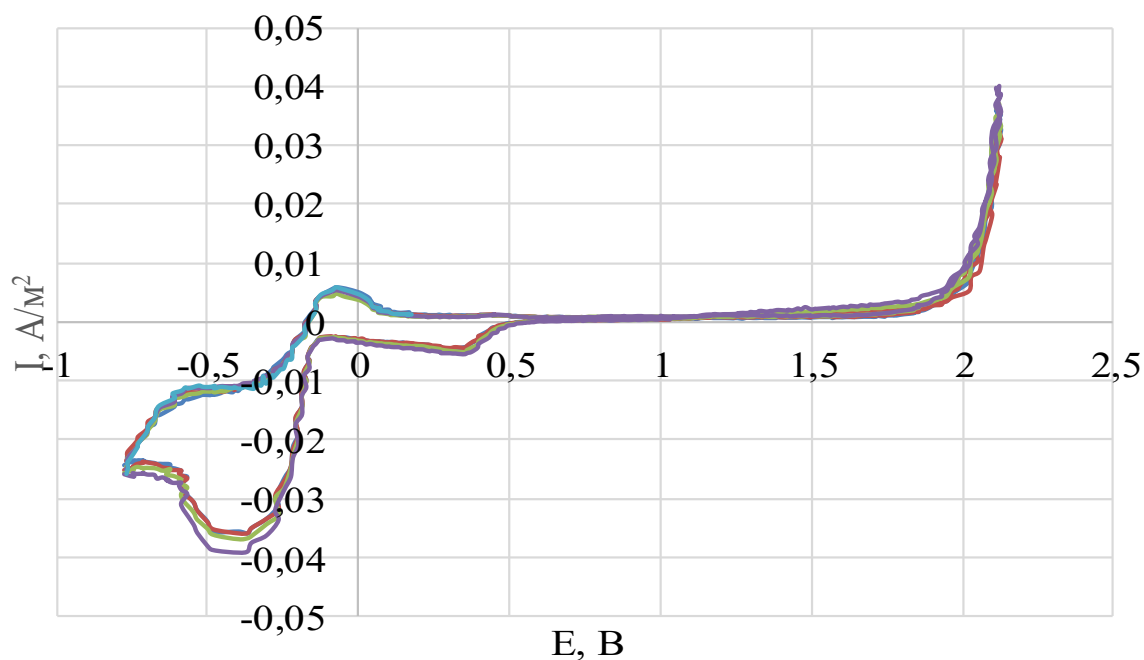


Рисунок 3.9 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=0$ (п'ять циклів)

ЦВА Pt електрода в системі $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ характеризуються наявністю катодного максимуму в області потенціалу -0.25 V , що відповідає процесу

відновлення іонів Fe^{2+} , а також слабо вираженого анодного піку за $E=0.2-0.3$ В, що відповідає реакції розчинення заліза.

Плато катодного струму на первинному катодному скані при $0,2 - 0,5$ В відповідає відновленню Fe(III) до Fe(II) за реакцією (3.28) та Fe(II) до Fe(0) за реакцією



При подальшому зсуві потенціалу у катодний бік спостерігається стрімке експоненціальне зростання струму за рахунок утворення водню:



Анодні процеси для системи $\text{Ni}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ описуються рівняннями:



На отриманих вольтамперограмах присутні невеликі хвилі окиснення іонів Ni(0) до Ni(II) , тобто з помітною швидкістю перебігає лише катодний процес, анодний пік відсутній, тобто процес є незворотнім (рис. 3.10).

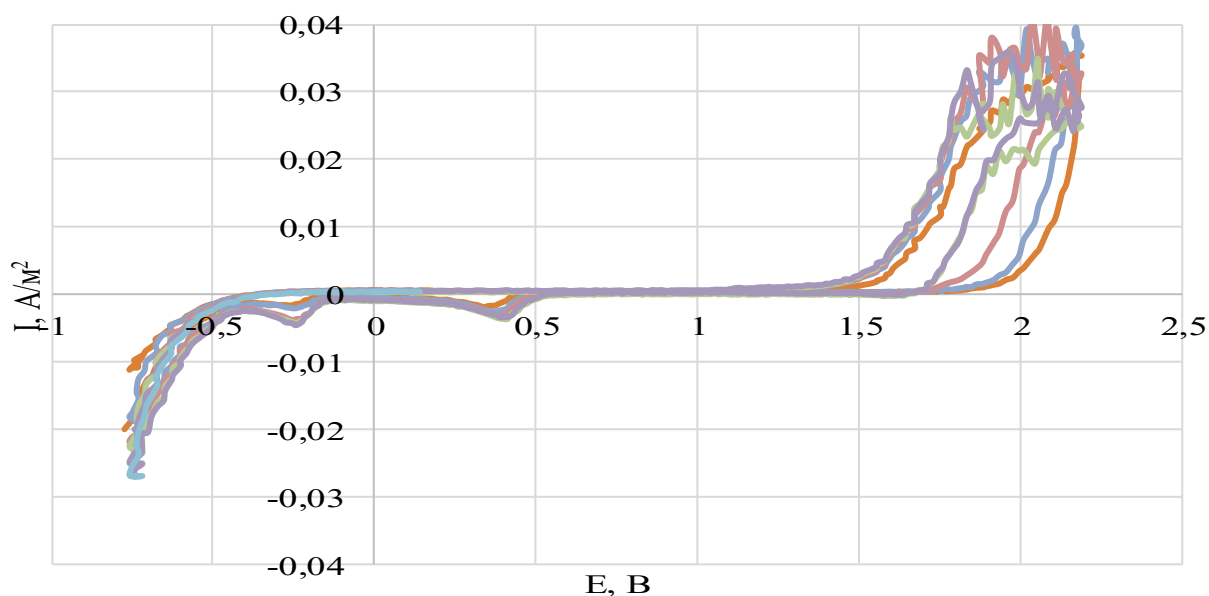


Рисунок 3.10 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Ni}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 0$

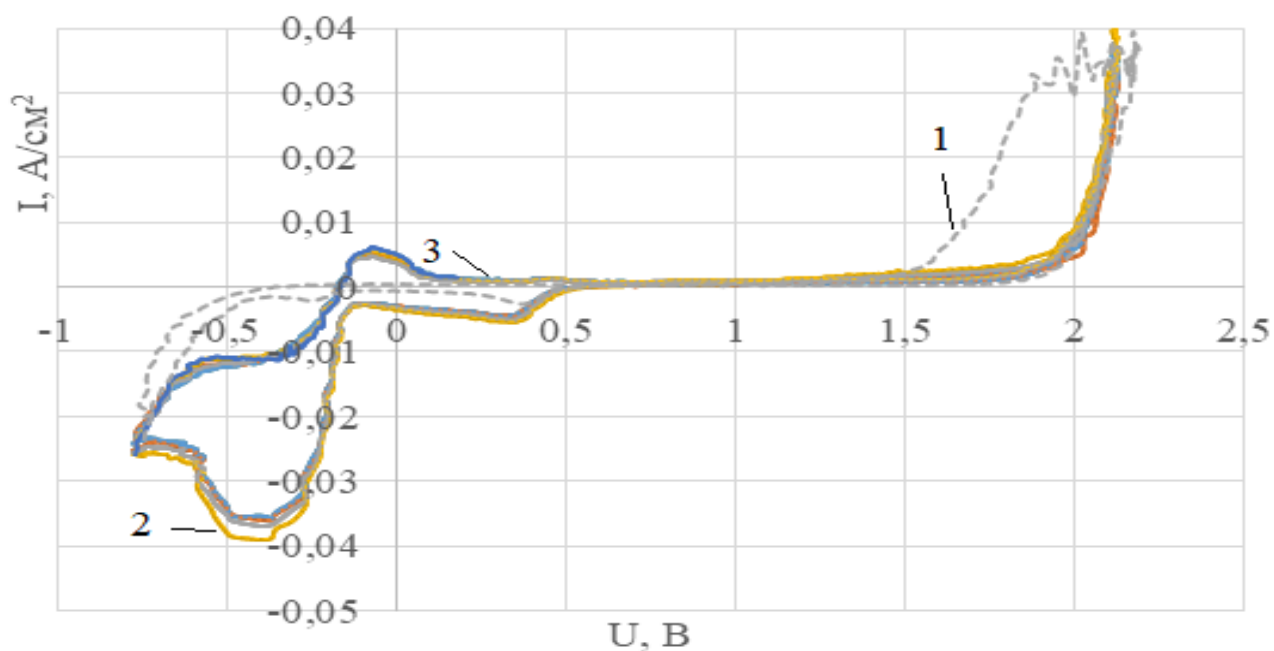
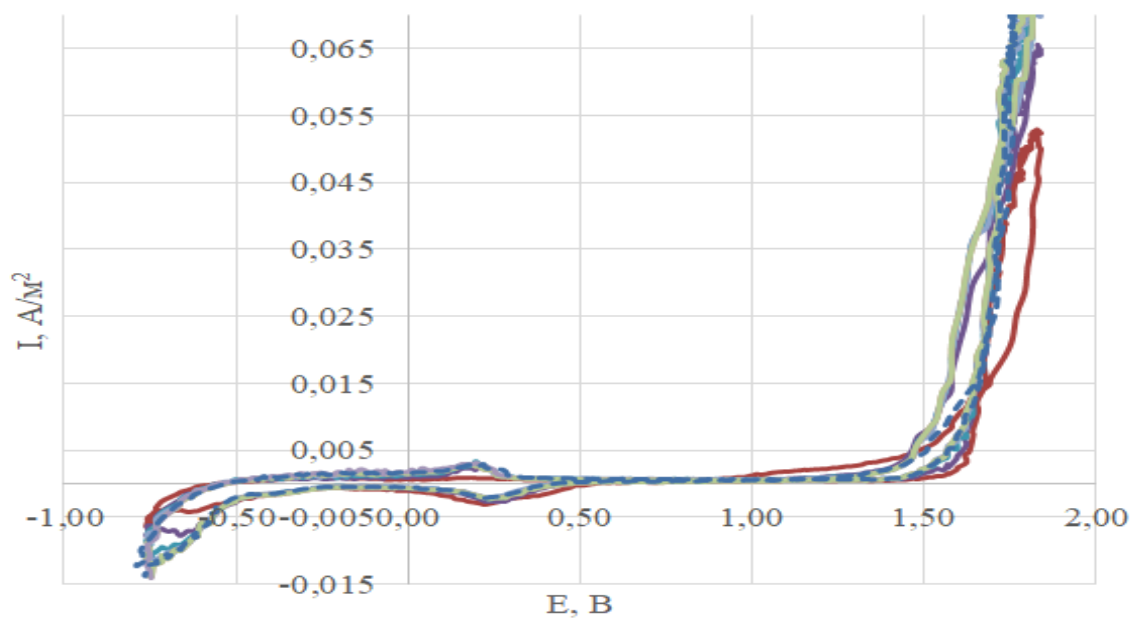
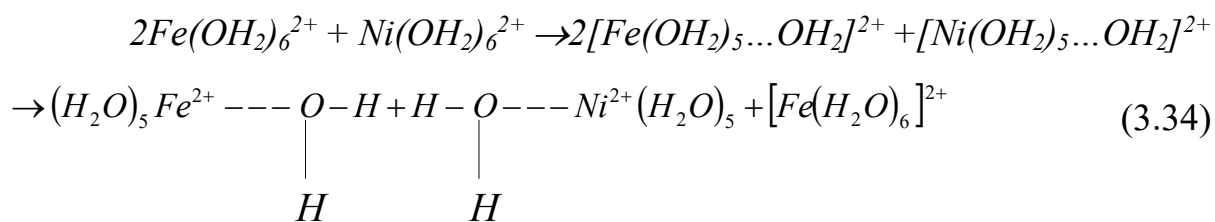


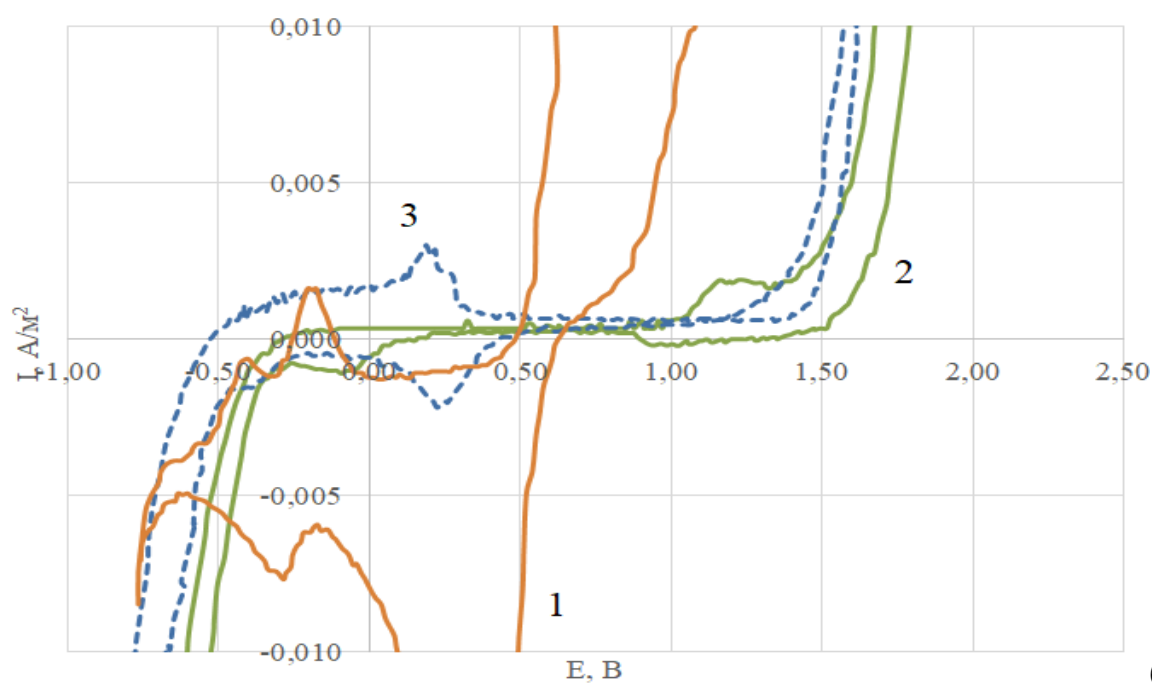
Рисунок 3.11 – ЦВА Pt електрода в розчинах Ni^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (1), Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O (2) і Ni^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O (3) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 0$

Як впливає з одержаних даних (рис. 3.11), при наявності в розчині одночасно катіонів феруму(II) та нікелю(II), площа піка аналогічна індивідуальному розчину Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O за $n=0$.

Крім того, на сумісному графіку за $n=0$ спостерігається практично повний збіг ЦВА для розчинів ферум(II) сульфату та суміші нікель сульфату та ферум(II) сульфату. На катодних та анодних кривих відсутні піки, що відповідають окисно-відновним процесам нікель(II), але є деякий зсув катодного піку в бік позитивних значень, що можна пояснити утворенням стійких проміжних комплексів за реакціями:

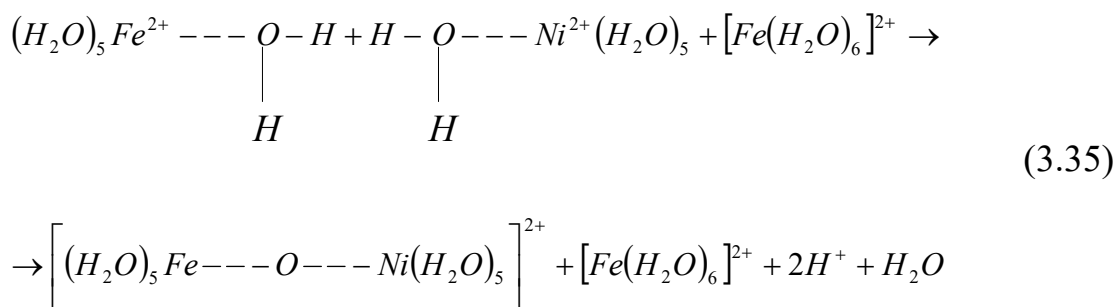


а)



б)

Рисунок 3.12 – ЦВА Pt електрода в розчинах Ni^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O п'ять циклів (а) та б– Ni^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (2), Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O (1) і Ni^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O (3) за мольного співвідношення $[OH^-/M^{2+}] = 1$



У системі Ni^{2+} - $Fe^{2+}SO_4^{2-}$ - H_2O спостерігається домінування процесу осадження ферум(ІІ) гідроксиду (рис. 3.12).

При мольному відношенні $n=[OH^-]/[M^{2+}]=1$ в розчинах системи Ni^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O пік анодної гілки кривої в діапазоні потенціалів 0,2-0,3 В має симетричний пік на катодній ділянці. Два піки струму за 0,25 і 0,34 В, відповідають анодним і катодним пікам $Ni(OH)_2$ відповідно. Загальну електродну реакцію можна описати як



Пік струму при +1,62 В на рис. 3.12 обумовлений виділенням кисню. Відповідна реакція – процес розряду OH^- .



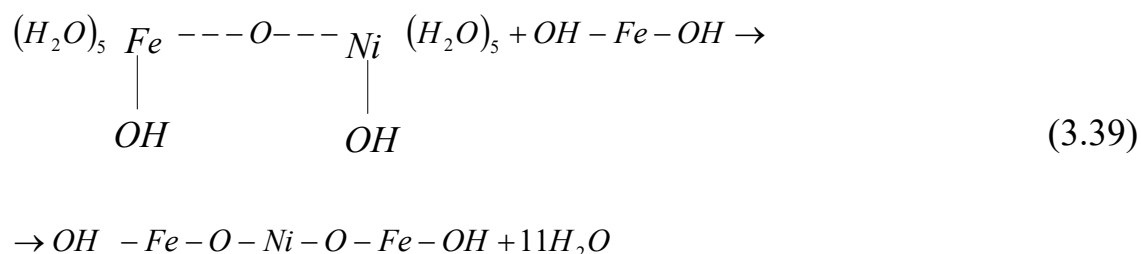
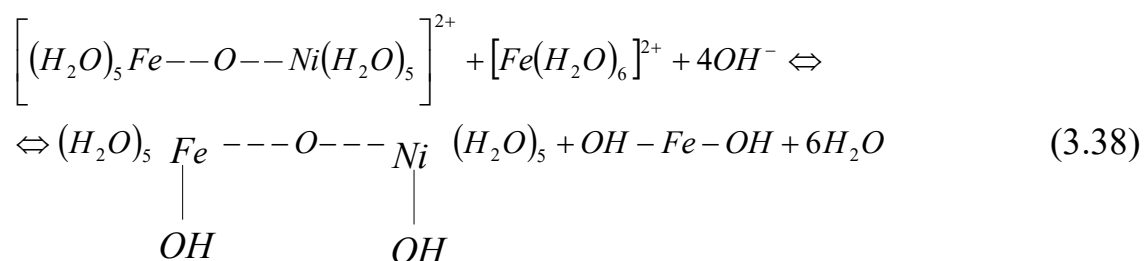
Аналіз рисунків 3.12(а, б) показує, що при мольному відношенні $n=[OH^-]/[M^{2+}]=1$ в розчинах Ni^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O хід кривих практично не змінюється для циклів 1-5, тобто швидкість електродних процесів значно більше швидкості руйнування поліядерних гідроксокомплексів. Це є наслідком стійкості частинок.

Катодна хвиля відновлення за потенціалах 0.25-0.3 В на катодній гілці ЦВА практично не змінюється зі зростанням кількості циклів. Це може бути пов'язано з відновленням разом з іонами Ni^{2+} іонів Fe^{2+} , які також можуть зв'язуватися в біядерні комплекси. Незначне збільшення піків свідчить про те, що в даному випадку утворюються стійкі біядерні полігідроксокомплекси.

Необхідно також відзначити, що прямий і зворотний хід катодних ділянок ЦВА не збігаються між собою, що говорить про значний вплив поступового вивільнення катіонів із утворених полігідроксокомплексів.

Можна припустити, що в обох випадках на початкових стадіях осадження утворюються аквакомплекси, і при подальшому збільшенні рН відбувається утворення проміжних сполук. Кінцевим продуктом осадження є полігідроксокомплекси феруму і нікелю.

Оскільки іони нікелю і феруму знаходяться в розчині у вигляді аквакомплексів $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5] - \text{O} - \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ зі збільшенням рН в розчині відбувається наступна взаємодія за реакціями:



Таким чином, додаткове використання ЦВА дозволили визначити домінуючим осадження ферум(II) гідроксидів. Встановлено, що різний вигляд ЦВА для $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=0$ та $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$ пов'язаний з перебігом низки реакцій.

Якщо розглянути реакції (3.31) - (3.34), можна зробити висновки, що гідратовані катіони Fe^{2+} та Ni^{2+} утворюють несиметричні аквакомплекси з оксигеновим містком. Зі збільшенням рН утворюються біядерні гідроксоструктури з оксигеновими зв'язками. Проміжний гетероядерний комплекс, що утворюється за реакцією (3.38), переворюється, при додаванні лугу у стійку проміжну сполуку за реакцією (3.39).

3.3.2 ЦВА дослідження Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O

На рисунках 3.12-3.17 наведені циклічні вольтамперограми, одержані в розчинах з різним складом (Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O , Co^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O , Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O). В залежності від складу вони характеризуються наявністю низки характерних ділянок. На рис. 3.13, 3.14 представлені ЦВА-грами розчину кобальт сульфату при мольному відношенні $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0$ та 1.

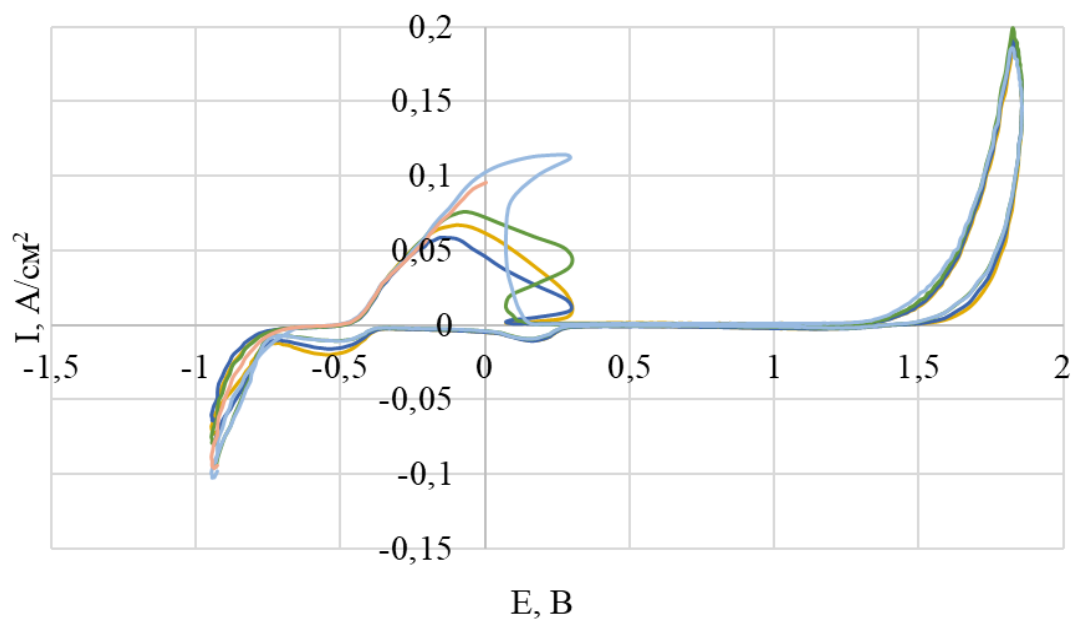


Рисунок 3.13 – ЦВА Pt електрода в розчинах Co^{2+} - NaOH - H_2O за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0$ (п'ять циклів)

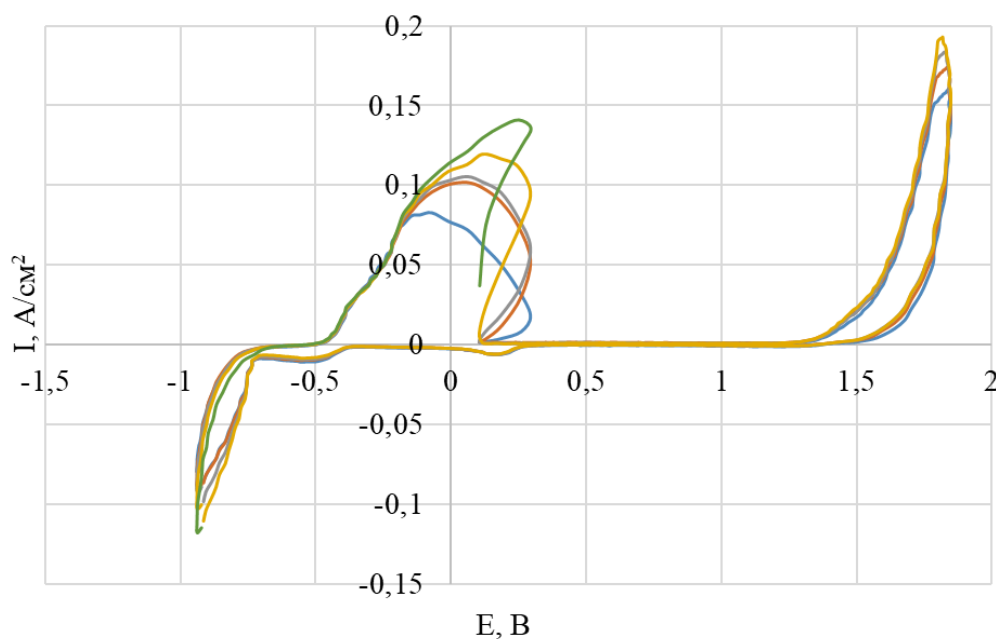


Рисунок 3.14 – ЦВА Pt електрода в розчинах Co^{2+} - NaOH - H_2O за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ (п'ять циклів)

За $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=0$ в розчині присутні тільки акваіони металів, тобто перебігає утворення аквакомплексів іонів Co^{2+} . ЦВА Pt електрода у кобальтвмісних розчинах мають характерні піки на катодній хвилі, що відповідають відновленню кобальт(III)→кобальт(II) та кобальт(II)→кобальт(0), анодна хвиля має додатковий пік в інтервалі потенціалів +0,19-0,20 В пов'язаний з реакцією $\text{Co}-2\text{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ та окисненню $\text{Co}^{2+}+\text{e} \rightarrow \text{Co}^{3+}$. Поступове вивільнення катіонів від циклу 1 до циклу 5 свідчить про утворення стійких полігідроксокомплексів, які поступово руйнуються. Вид ЦВА за $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ та $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0$ практично співпадають. Площа анодних піків при $E=+0,2-0,3$ В характеризує процес окиснення $\text{Co}-2\text{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ та $\text{Co}^{2+}-\text{e} \rightarrow \text{Co}^{3+}$. Поступове збільшення піків характеризує більш термодинамічно можливий процес окиснення за $n=1$.

На рисунку 3.15 показані послідовні ЦВА Pt електрода отримані в системі $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ за $n=1$ для циклів 1-5. При анодній поляризації спостерігається різке зростання струму, яке відповідає перебігу процесів виділення кисню та окисненню сполук феруму (рис. 3.15).

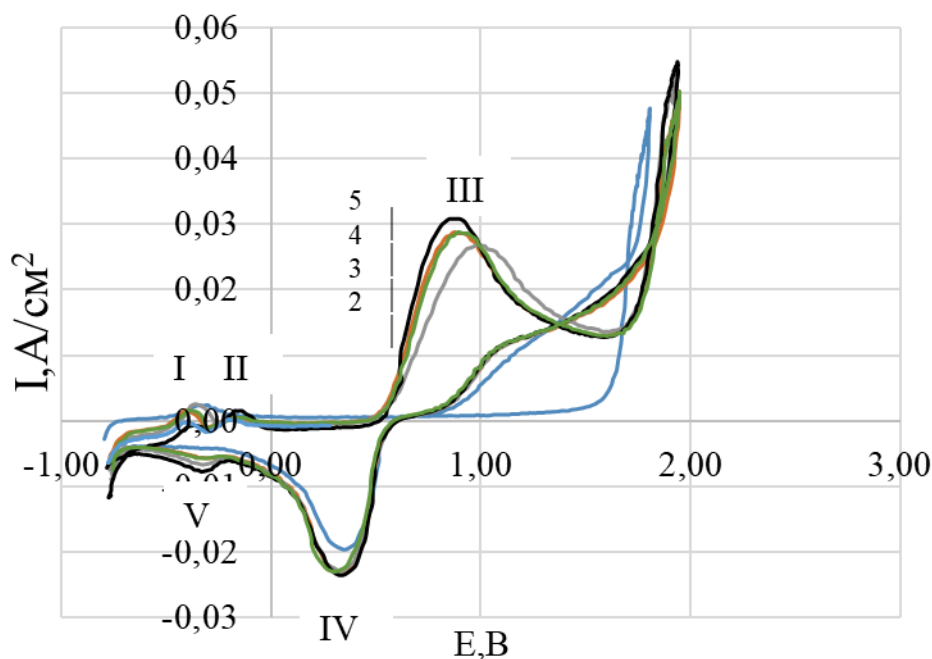
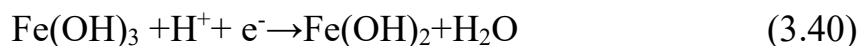


Рисунок 3.15 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ (п'ять циклів)

На катодній гілці ЦВА спостерігається декілька піків струму, обумовлених електрохімічним відновленням. Пік відновлення IV (+0,28 В) відповідає відновленню Fe(III) до Fe(II) по реакції:



та V пік (-0,38 В), що відповідає реакції:



практично збігаються на прямий і зворотній розгортці. Хоча в даний час налічується велика кількість оксигідроксидних сполук феруму можна припустити саме такий набір анодних і катодних реакцій, який обумовлений також обраним діапазоном циклування. Значна площа піків характеризує відповідну інтегральну швидкість процесу розкладу полігідроксокомплексів, тобто концентрацію відповідних іонів в розчині (рис. 3.15). У кожному з них піки окислення I (-0,38В), II (-0,6В) і III (+ 0,87В) не збігаються між собою і збільшуються від 1 до 5 циклу.

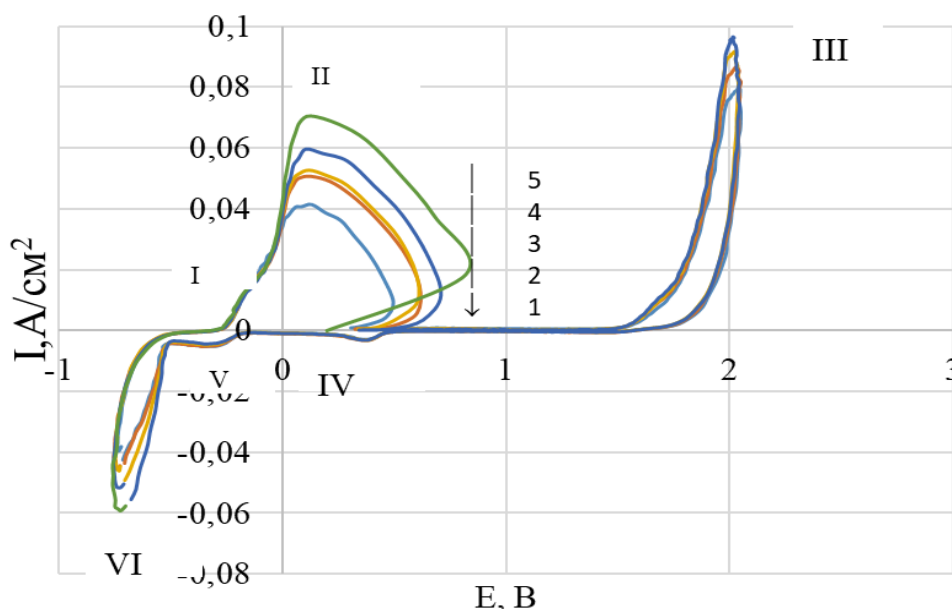
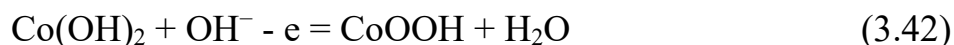
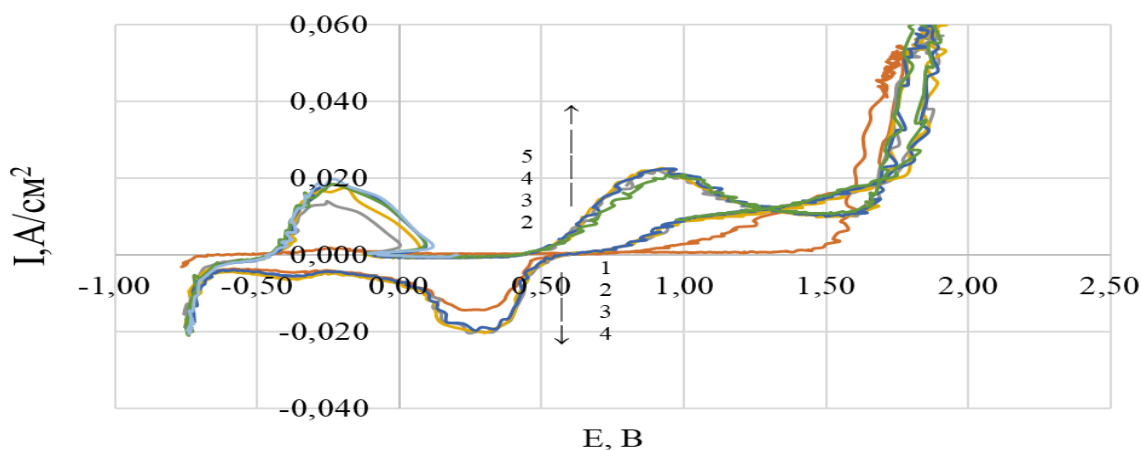


Рисунок 3.16 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$ (п'ять циклів)

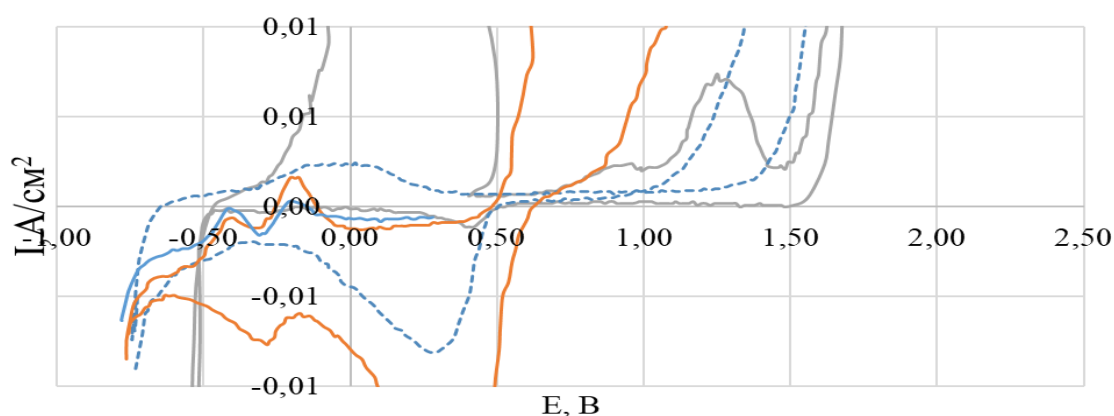
ЦВА Pt електрода для п'яти послідовних циклів для розчинів системи Co^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O за $n=1$ показані на рисунку 3.16. Очевидно, що при першому скануванні відбувається двохстадійне окислення $\text{Co}(\text{OH})_2$ (пік I і II) при $E = -0,2$ В і $E = +0,12$ В, і відновлення (пік і IV і V) при $-0,4$ В і $-0,27$ В. При подальшому циклуванні перший анодний пік не змінюється, другий значно збільшується. Піки II і III що пов'язані з окислювальними реакціями, поступово зменшуються.



Таким чином, пік анодного струму обумовлений окисленням $\text{Co}(\text{OH})_2$ до CoOOH , а катодний пік утворюється за рахунок перетворення CoOOH в $\text{Co}(\text{OH})_2$.



а)



б)

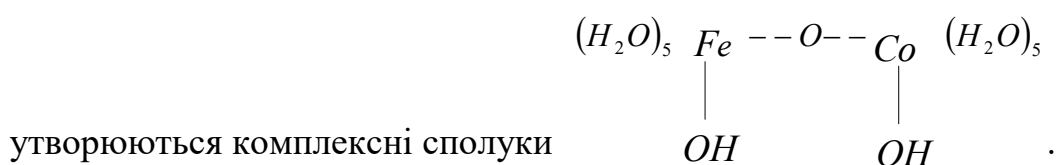
Рисунок 3.17 – ЦВА Pt електрода в розчинах Co^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O п'ять циклів (а) та Co^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O , Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O і Co^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O (б) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$

Як впливає з одержаних даних (рис. 3.17(a)), при наявності в розчині одночасно катіонів феруму(II) та кобальту(II), площа піків аналогічна індивідуальним розчинам $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ та $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$.

Крім того, на сумісному графіку за $n=1$, на катодних та анодних кривих присутні піки, що відповідають окисно-відновним процесам руйнування кобальт(II) та ферум(II) полігідроксокомплексів. Поступове збільшення піків та деякий зсув катодного піку в бік позитивних значень можна пояснити утворенням більш стійких проміжних комплексів, порівняно з сполуками феруму та кобальту.

Необхідно також відзначити, що прямий і зворотний хід катодних ділянок ЦВА не збігаються між собою, що говорить про значний вплив поступового вивільнення катіонів із утворених полігідроксокомплексів.

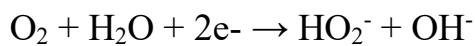
Оскільки у атома кобальту радіус менше ніж у атому феруму, енергія зв'язку Co-O більше, тому відповідно до схеми Коссея, основні властивості зменшуються в ряді $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{--Co}(\text{OH})_2$ та зростає стійкість комплексів, що пов'язано з заповненням електронами d -орбіталей з низькою енергією при октаедричному оточенні лігандами [460]. Тобто при додаванні луку



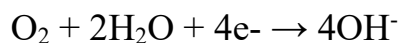
Таким чином реакція взаємодії між розчинами FeSO_4 , CoSO_4 і NaOH перебігає в декілька стадій. На початковій стадії утворюються акваіони. Формування осаду полігідроксокомплексів відбувається через стадію утворення основної солі. За результатами ЦВА гідроксиди формуються у вигляді кобальт(II) та ферум(II) полігідроксокомплексів.

3.3.3 ЦВА дослідження Zn^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O

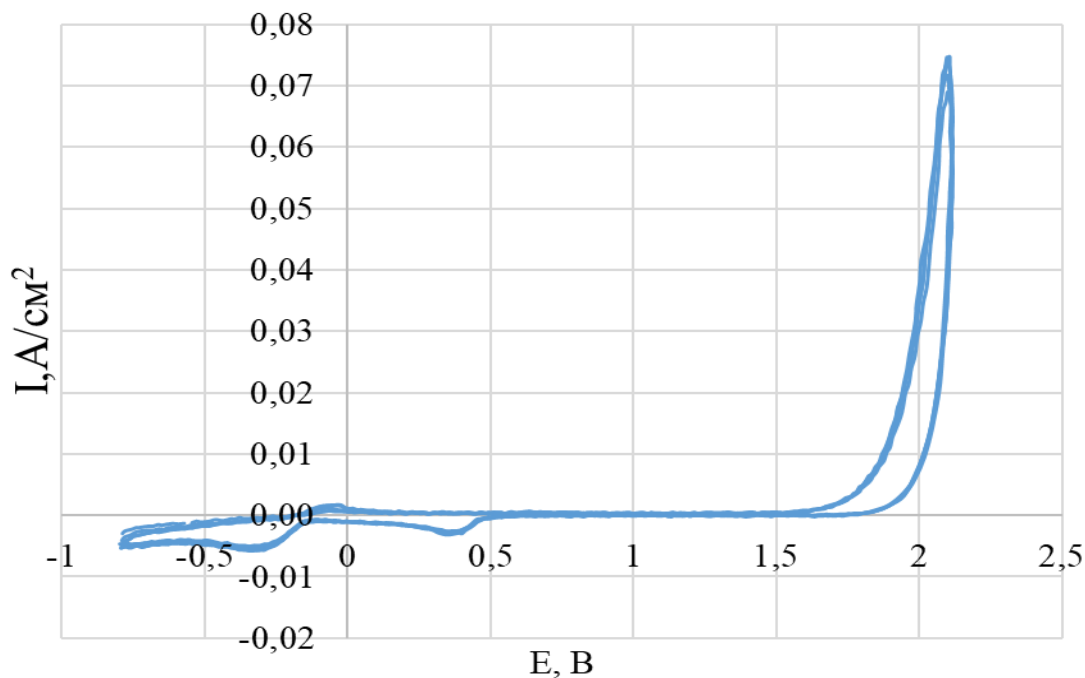
Вивчення системи Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O при $n=0$ та $n=1$ не є інформативним. Присутній анодний пік, що відповідає виділенню кисню, катодні процеси також не пов'язані з перетвореннями катіонів цинку.



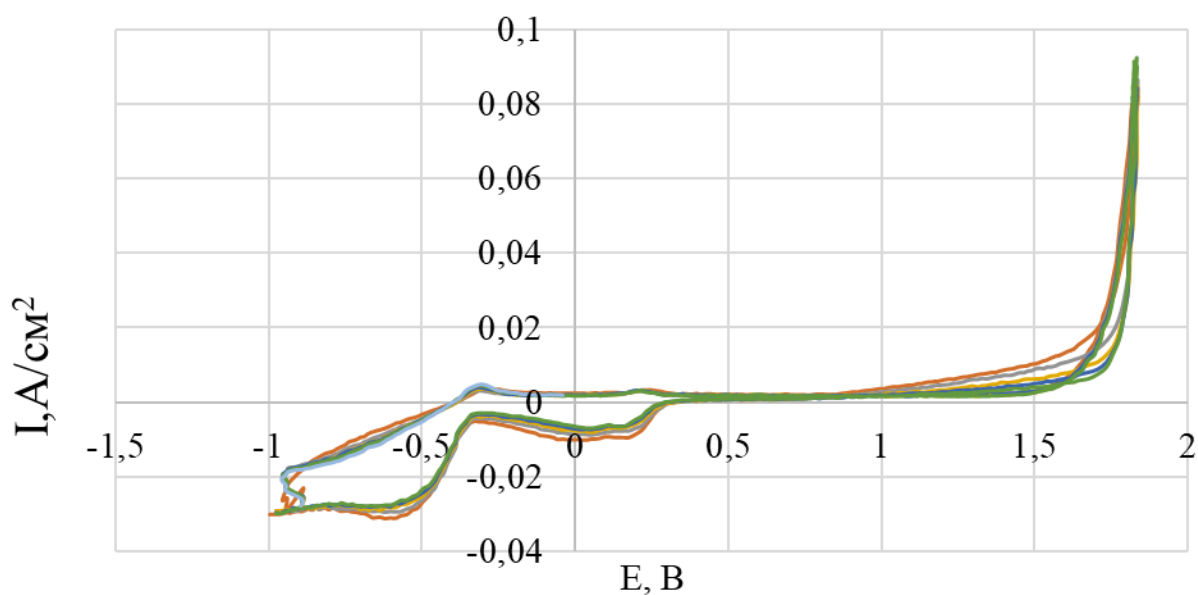
$$E^\circ = -0.076 \text{ В}$$



$$E^\circ = +0.401 \text{ В}$$



а)



б)

Рисунок 3.18 – ЦВА Pt електрода в розчинах Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (а) та Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (б) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 0$

Аномальні закономірності спостерігаються для системи Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O за $n=0$. Домінуючими є окисно-відновні процеси характерні для сполук феруму. Потенціал катодного відновлення цинку та заліза та окремо заліза практично співпадають. Крім того, відсутні анодні піки, що відповідають окисненню утворених форм. Тобто процес є незворотнім. Можна стверджувати, що стійкі форми гідратованих іонів металів не утворюються, не руйнуються і не окислюються при збільшенні анодного струму. Це підтверджується також тим, що хід кривих не змінюється при циклуванні від 1 до 5 циклу і практично збігається з кривими на рис. 3.18.

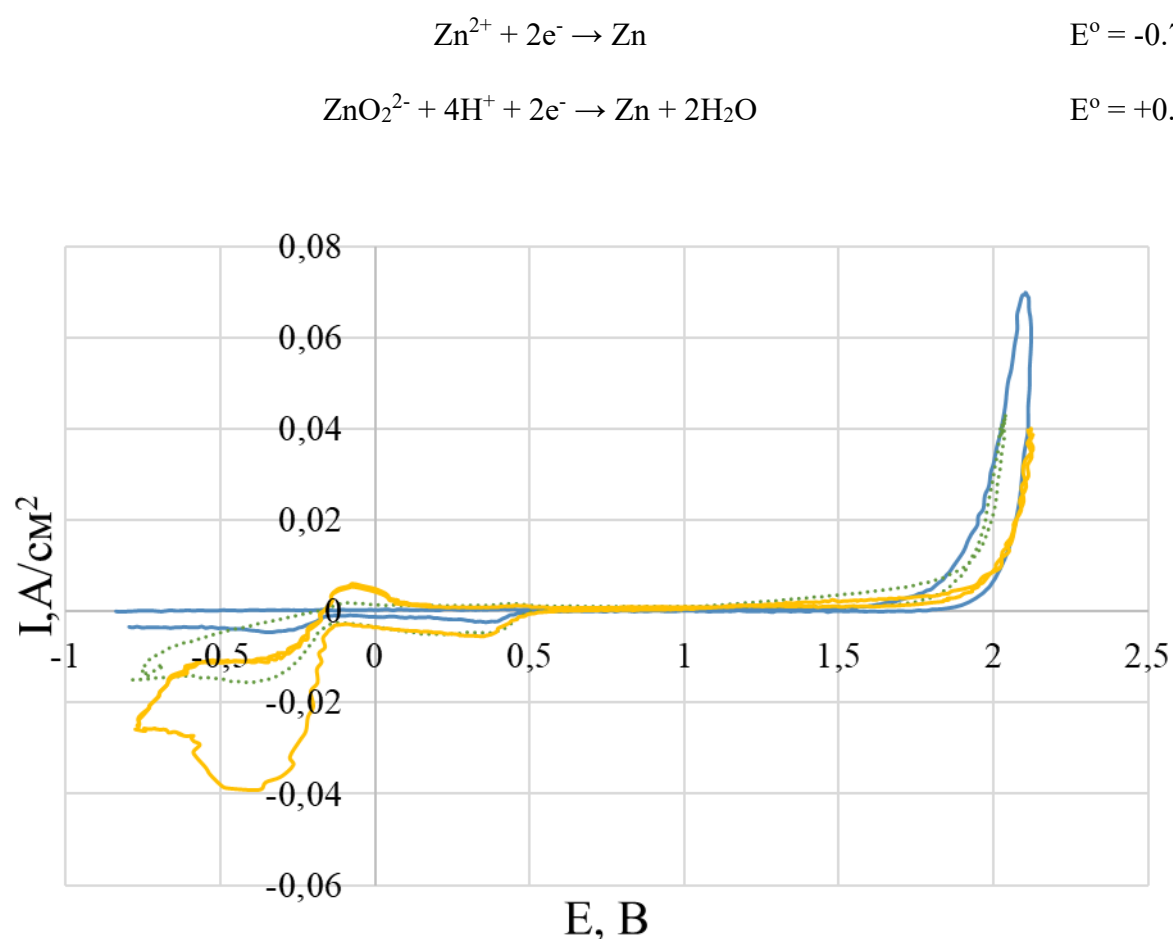


Рисунок 3.19 – ЦВА Pt електрода в розчинах Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O , Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O і Zn^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 0$

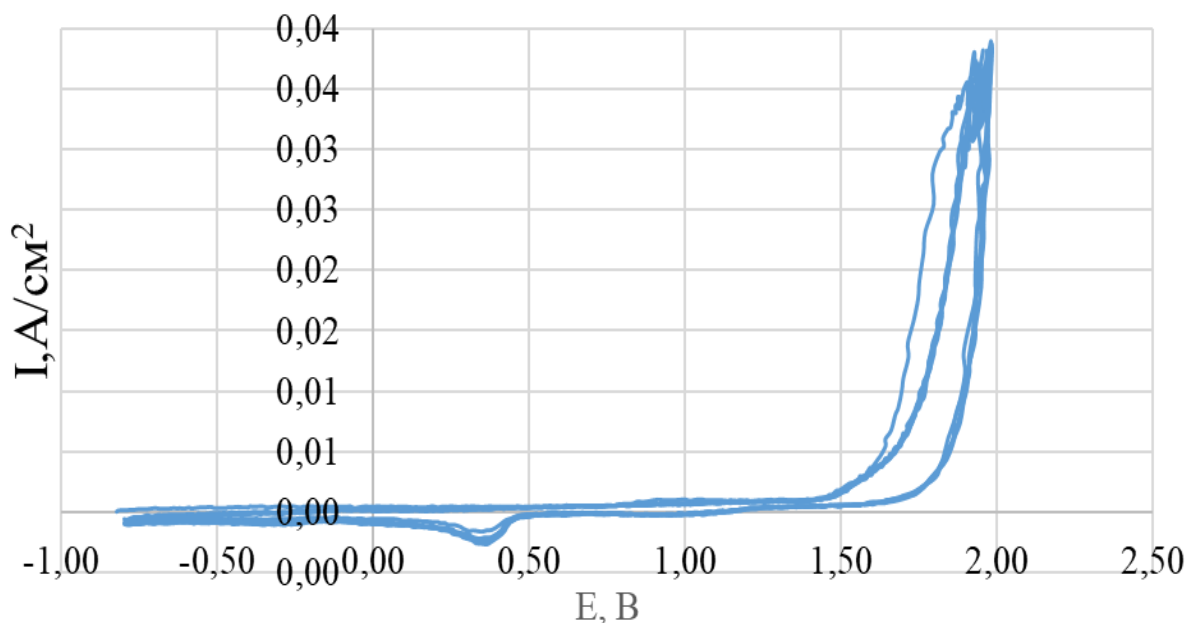


Рисунок 3.20 – ЦВА Pt електрода в розчинах Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 1$

За $n=1$ утворюються дуже стійкі гетерополігідроксокомплекси, що не руйнуються при циклуванні та дуже схожі на ЦВА для індивідуальної системи Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (рис. 3.21).

З точки зору теорії Коссея радіуси катіонів Fe^{2+} та Zn^{2+} практично співпадають 0,074 нм, значення електронегативності незначно відрізняються для катіонів цинку вона становить 1,66 для катіонів феруму 1,64, тобто гідроксид цинку проявляє більш кислотні властивості, ніж ферум(II) гідроксид. Однакові значення радіусів атомів призводить до ізоморфності утворених сполук.

3.3.4 ЦВА дослідження Mn^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O

Розгляд другої групи систем показує, що утворення аквакомплексів ускладняється тим, що згідно розрахунків для Mn^{2+} передбачається механізм Ia або Id механізм для обміну води.

Згідно опису будови комплексів d-металів з точки зору енергії стабілізації кристалічним полем манган(II) має наполовину заповнений d^5

рівень більш вірогідно утворення високоспінових комплексів. Цьому сприяє і малий заряд іона металу. Манган з лігандами слабого поля, а саме OH^- , утворює комплексні сполуки низької стійкості, що обумовлено нульовим значенням енергії стабілізації кристалічним полем ліганда [462].

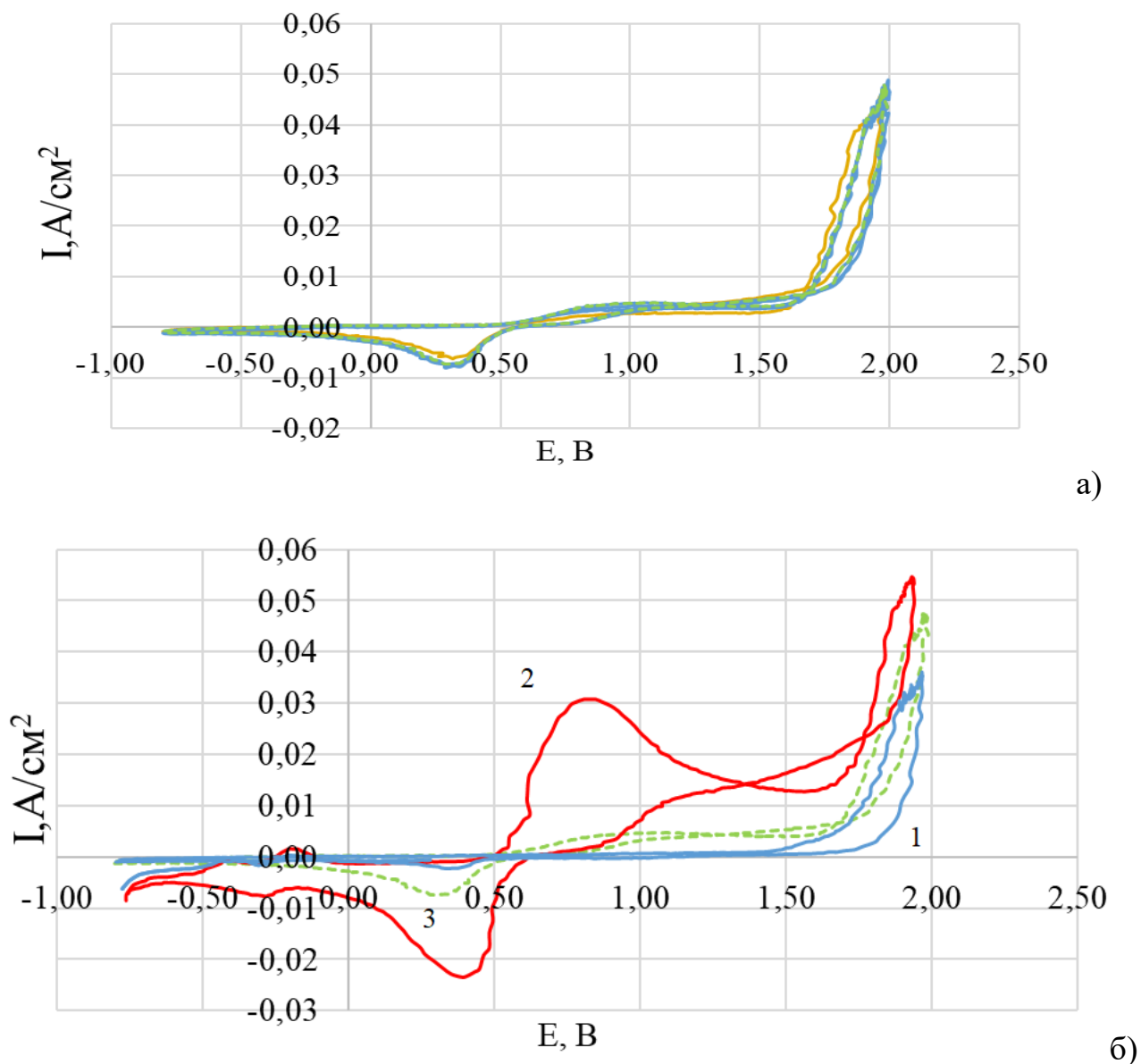
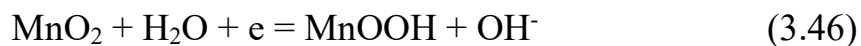
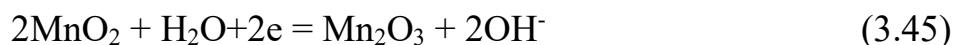
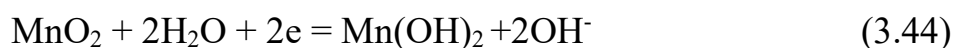
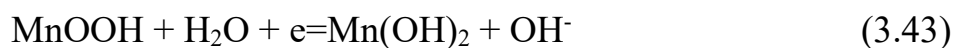


Рисунок 3.21 – ЦВА Pt електрода в розчинах а – Zn^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O п'ять циклів та б – Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (1), Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (2) і Zn^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O (3) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 1$

Вид ЦВА кривої для $\text{Mn}(\text{OH})_2$ є більш складним, ніж у попередніх випадках, спостерігаються значні втрати заряду під час циклування (рис. 3.22). Піки відповідають реакціям:



Використання значень електронегативності та радіуса центрального атома також допомагає спрогнозувати, зіставити і пояснити відмінності речовин по кислотно-основним властивостям. З точки зору теорії Косселя, якщо радіуси катіонів Fe^{2+} та Mn^{2+} розрізняються (Fe^{2+} 0,074 нм та Mn^{2+} 0,080) як і значення електронегативності (для катіонів мангану вона становить 1,60 для катіонів феруму 1,64), то ферум(II) гідроксид проявляє більш кислотні властивості, ніж манган(II) гідроксид.

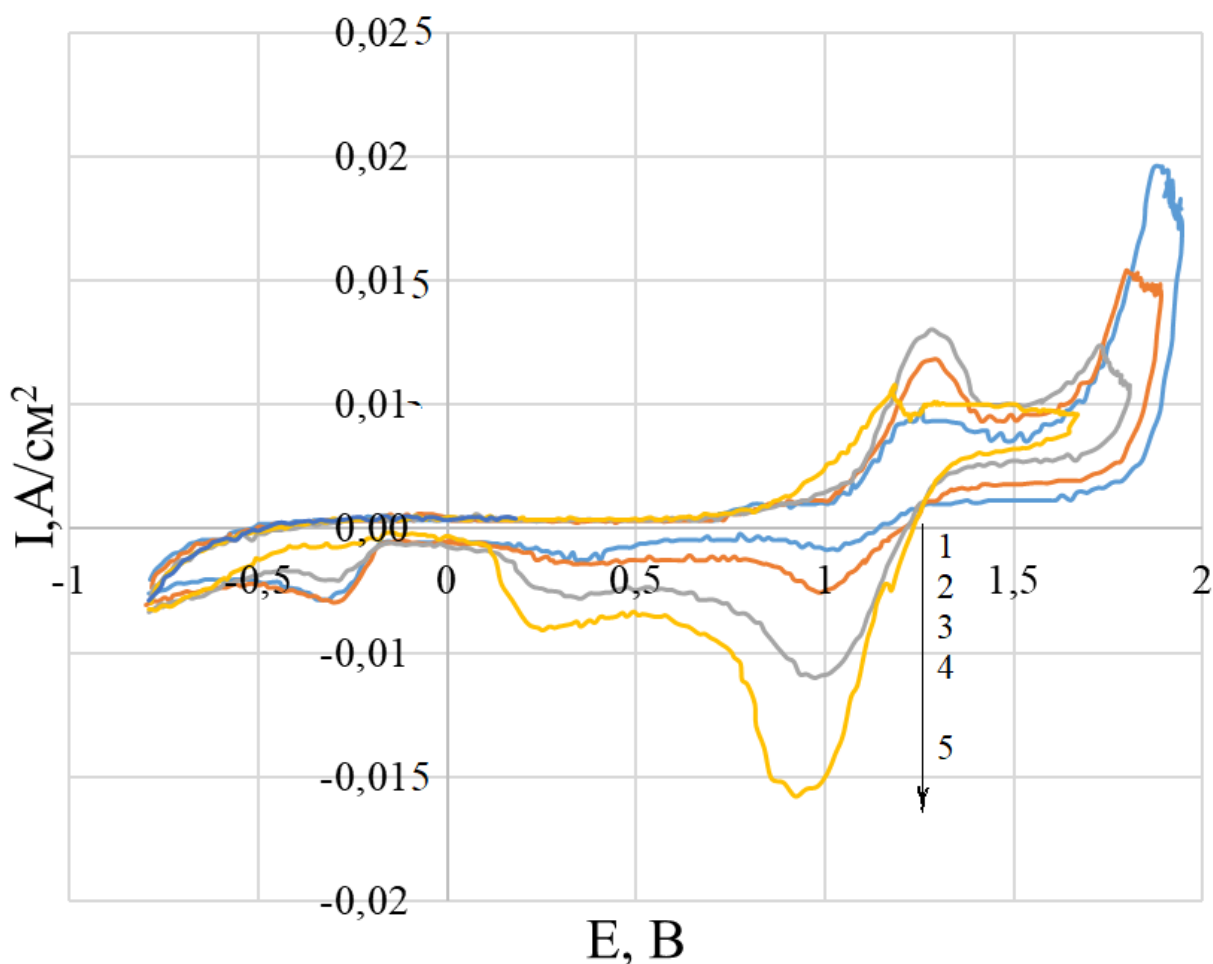


Рисунок 3.22 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Mn}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 0$

Чим менше радіус катіона та більше електронегативність тим більш кислотні властивості проявляє сполука. Тобто в даному випадку при низьких значеннях рН можливо утворення стійких комплексних сполук іонів мангану та феруму. Причому ЦВА-грами в індивідуальному розчині манган(II) сульфату для циклів 1-5 значно змінюються, спостерігається поступове згладжування катодних піків та збільшення площі відповідного анодного піку за потенціалів +0,9-1,3 В.

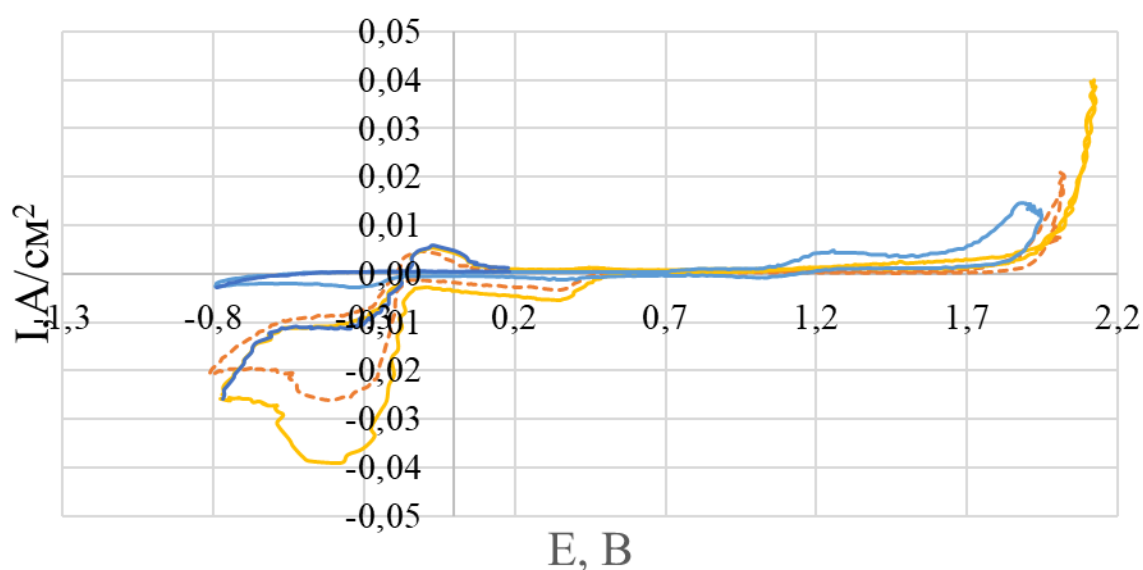


Рисунок 3.23 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=0$

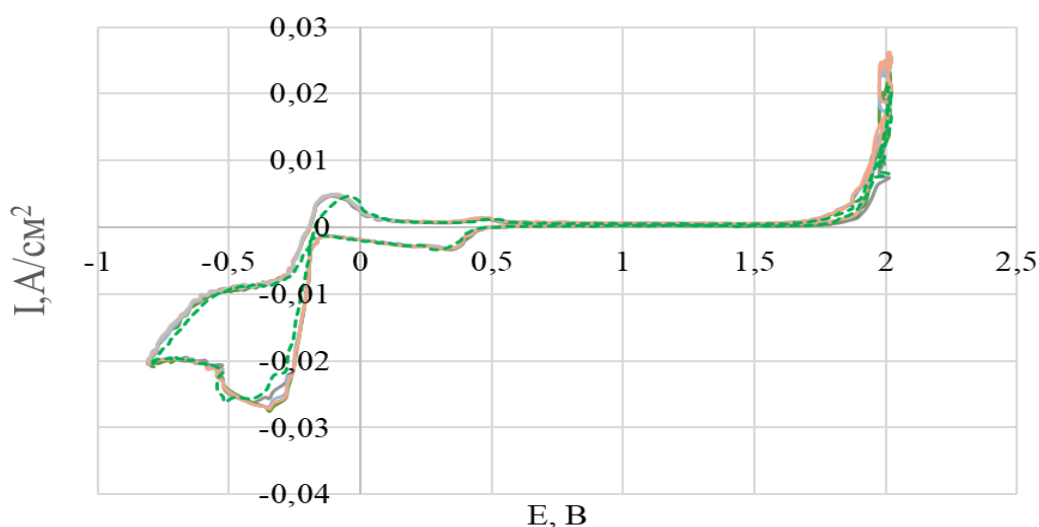


Рисунок 3.24 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 0$ (п'ять циклів)

Наявність катодних ділянок, що співпадають між собою вказує на утворення стійких полігідроксокомплексів (рис. 3.24).

На рис. 3.25, 3.26 представлені ЦВА-криві для систем Mn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O і Mn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$ (п'ять циклів). Пік на анодній гілці кривої в діапазоні потенціалів 1.3-1.6 В при циклуванні зростає і розширюється (криві 1-5). Те ж можна сказати і про хвилю відновлення при потенціалах 0.7-0.8 В на катодній гілці ЦВА. Причому вид кривої не є адитивним.

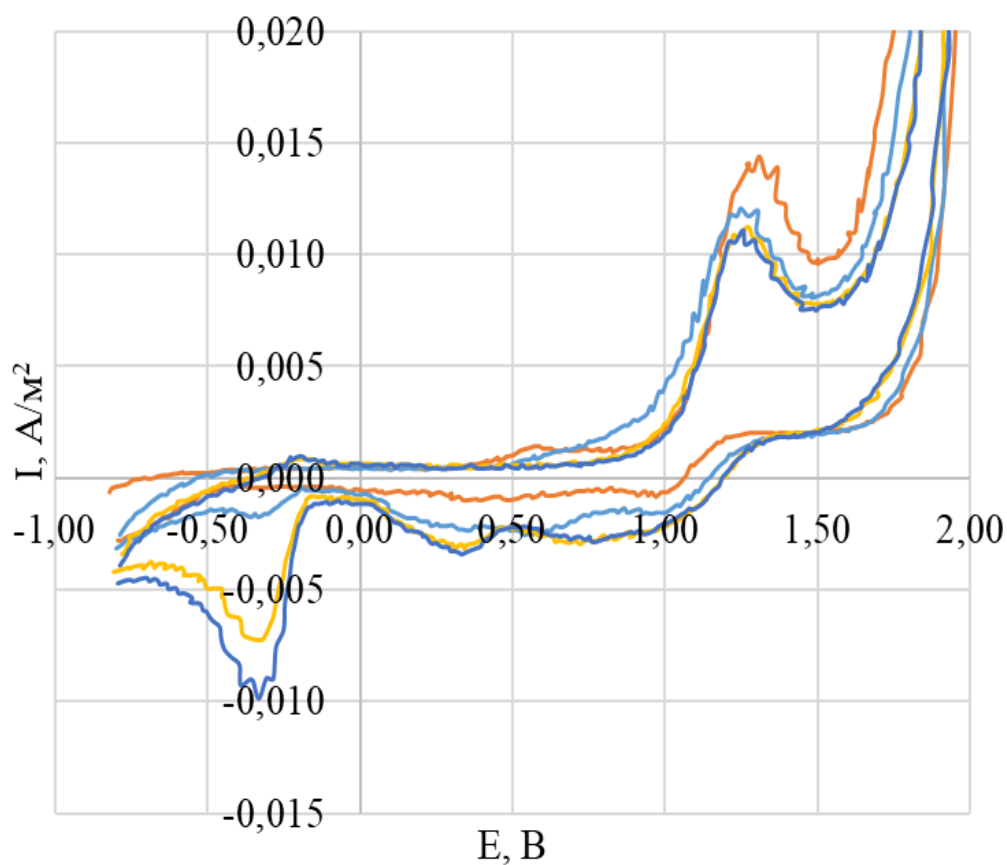
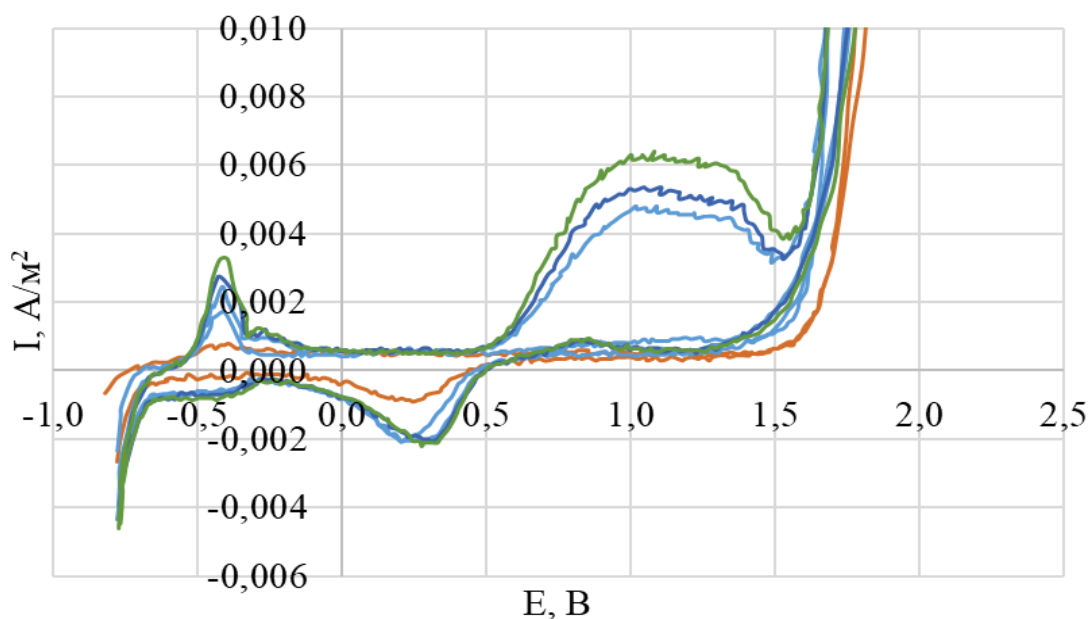
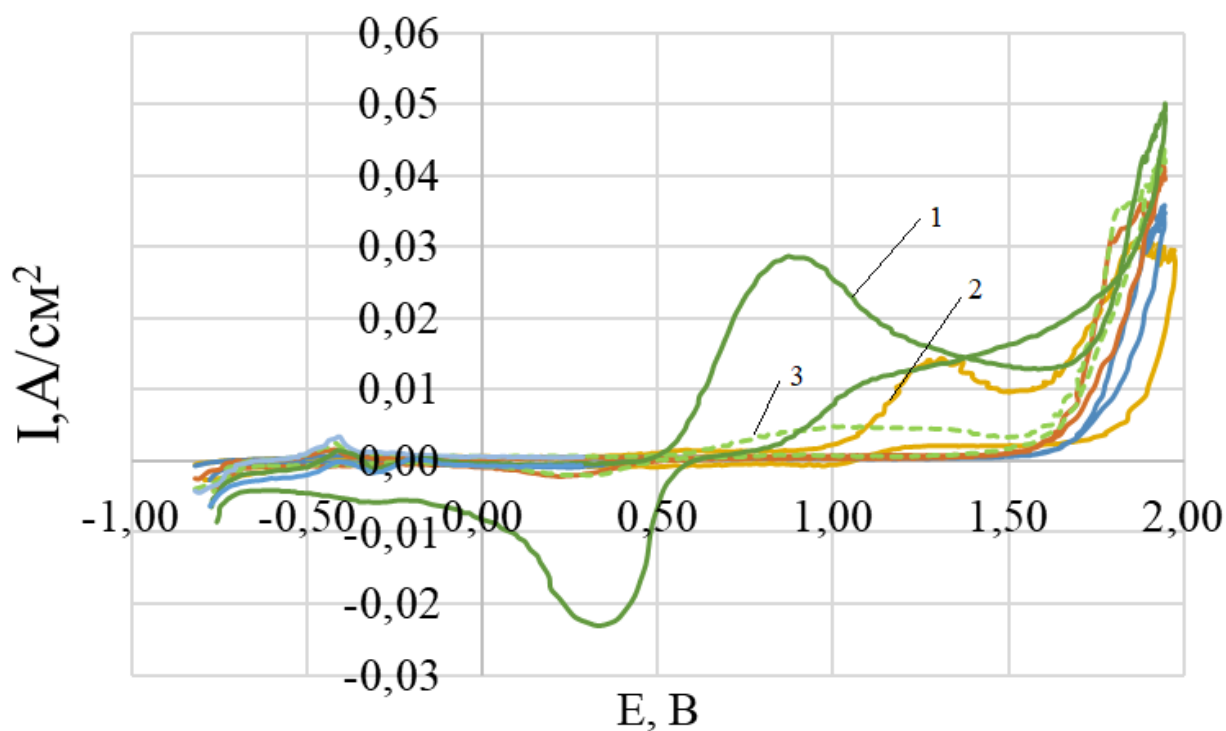


Рисунок 3.25 – ЦВА Pt електрода в розчинах Mn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O п'ять циклів $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 1$



а)



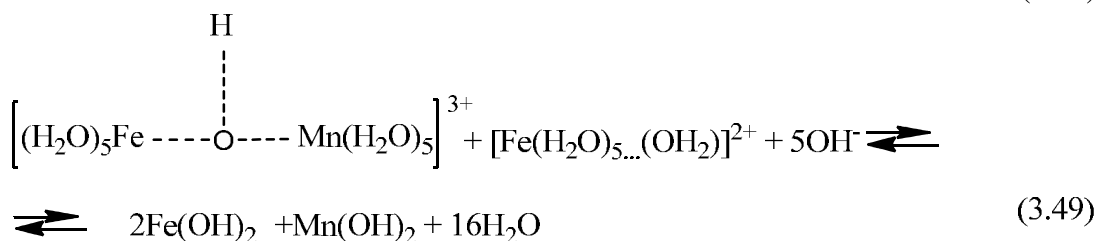
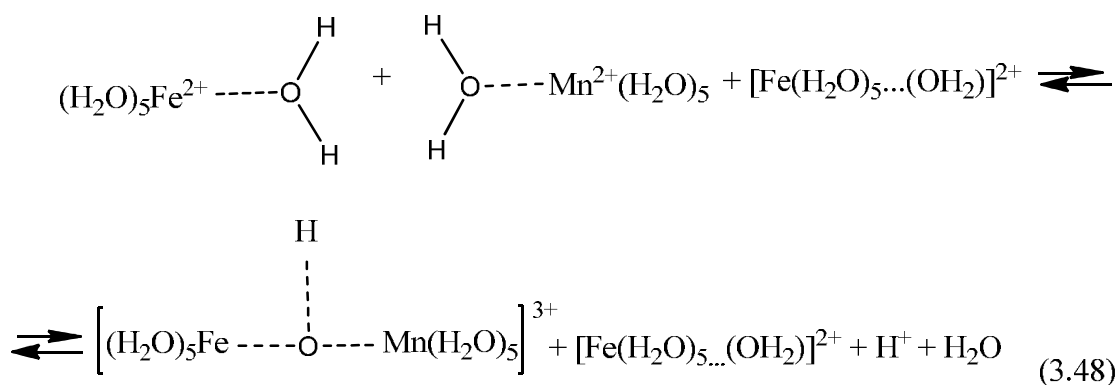
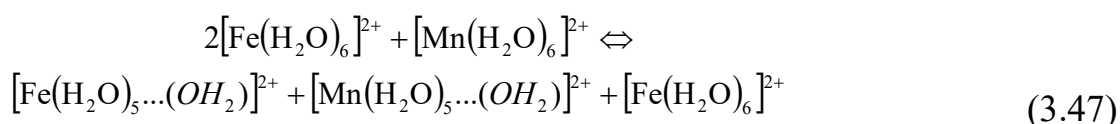
б)

Рисунок 3.26 – ЦВА Pt електрода в розчинах Mn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O п'ять циклів (а) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$ та Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (1), Mn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (2), Mn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (3) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 1$ (б)

Це може бути пов'язано з послідовним відновленням разом з іонами Fe^{2+} іонів Mn^{2+} , які також можуть утворюватися в результаті розкладу комплексних

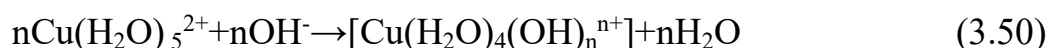
сполук. Збільшення піків також свідчить про те, що в даному випадку швидкість руйнування поліядерних частинок значно більше, ніж в індивідуальному $\text{Fe}(\text{OH})_2$, але менша ніж при обробці $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Внаслідок того, що утворилися на початковій стадії гідролізу гетероядерні частинки нестійкі термодинамічно, за час розгортки потенціалу відбувається перехід частини іонів мангану та феруму з гідроксополімерів в розчин.

Перебіг реакцій наступний:



3.3.5 ЦВА дослідження Cu^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O

Вважають, що координаційне число катіону купруму(II) в розчині становить 5 [462].



Тобто можна передбачити утворення нестійких несиметричних гетерополігідроксокомплексів, що будуть руйнуватися при додаванні лугу.

Для підтвердження інформації отриманої при використанні методу потенціометричного титрування для другої групи систем Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O , Mn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O було використано ЦВА на Pt електроді.

На рис. 3.27 представлені ЦВА розчинів купрум(II) сульфату, ферум(II) сульфату та купрум(II) і ферум(II) сульфату при мольному відношенні $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=0$. Як вже зазначалося раніше, в цих умовах в розчині присутні тільки акваіони металів, тобто можливий гідроліз солей, що вміщують іони Cu^{2+} і Fe^{2+} по катіону.

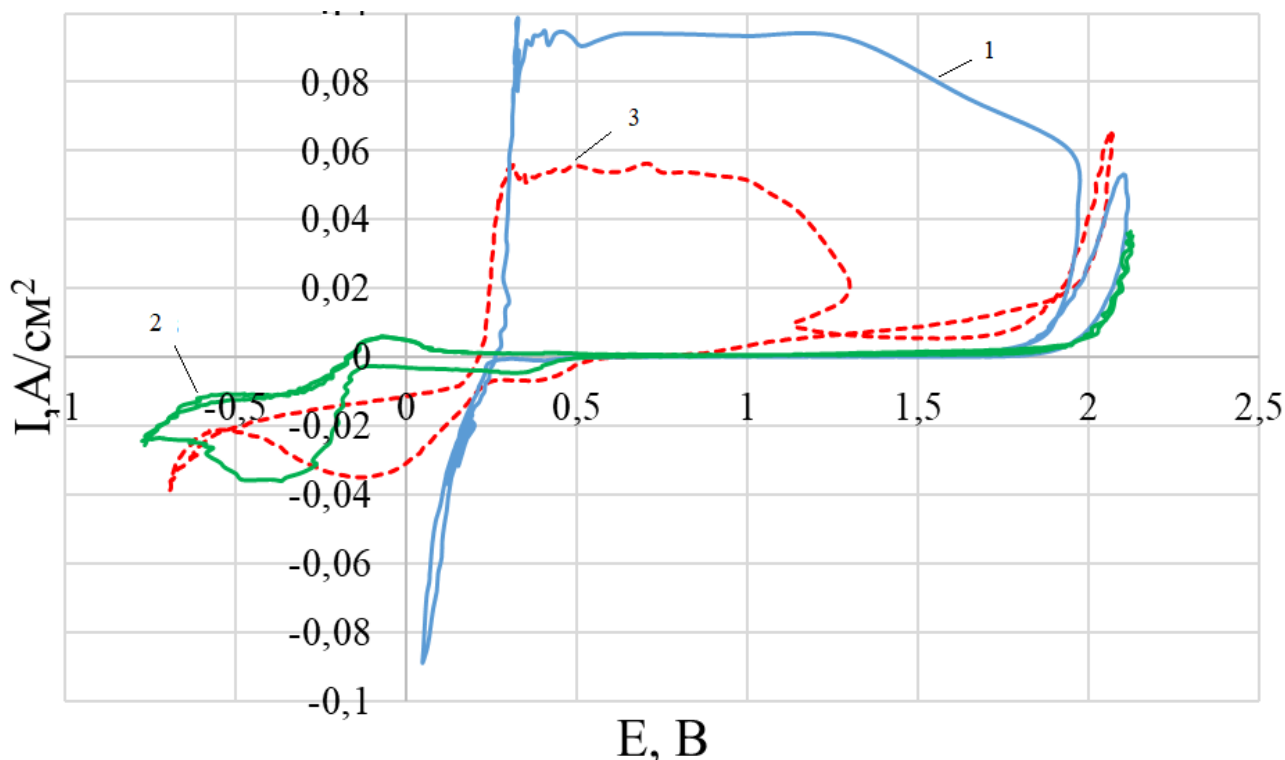
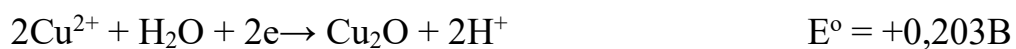


Рисунок 3.27 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Cu}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2) $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0$

Але низькі значення рН вихідного розчину значно ускладнюють процес гідролізу навіть по першому ступеню. Тобто розглянуті криві характеризують тільки електродні процеси з урахуванням утворення гідратованих іонів металів. В даному випадку на ЦВА для розчину, що містить одночасно іони Cu^{2+} і Fe^{2+} (рис. 3.27, крива 3), спостерігається збереження основних піків, характерних для індивідуального розчину Fe^{2+} , і невеликий зсув піку відновлення на кривій 3 в негативну область потенціалів в порівнянні з піком відновлення на кривій 1. Зазначені зміни пов'язані із взаємодією гідратованих катіонів Cu^{2+} і Fe^{2+} .



Тобто при дослідженні системи $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ встановлено, що стійкі полігідрокомплекси не формуються.

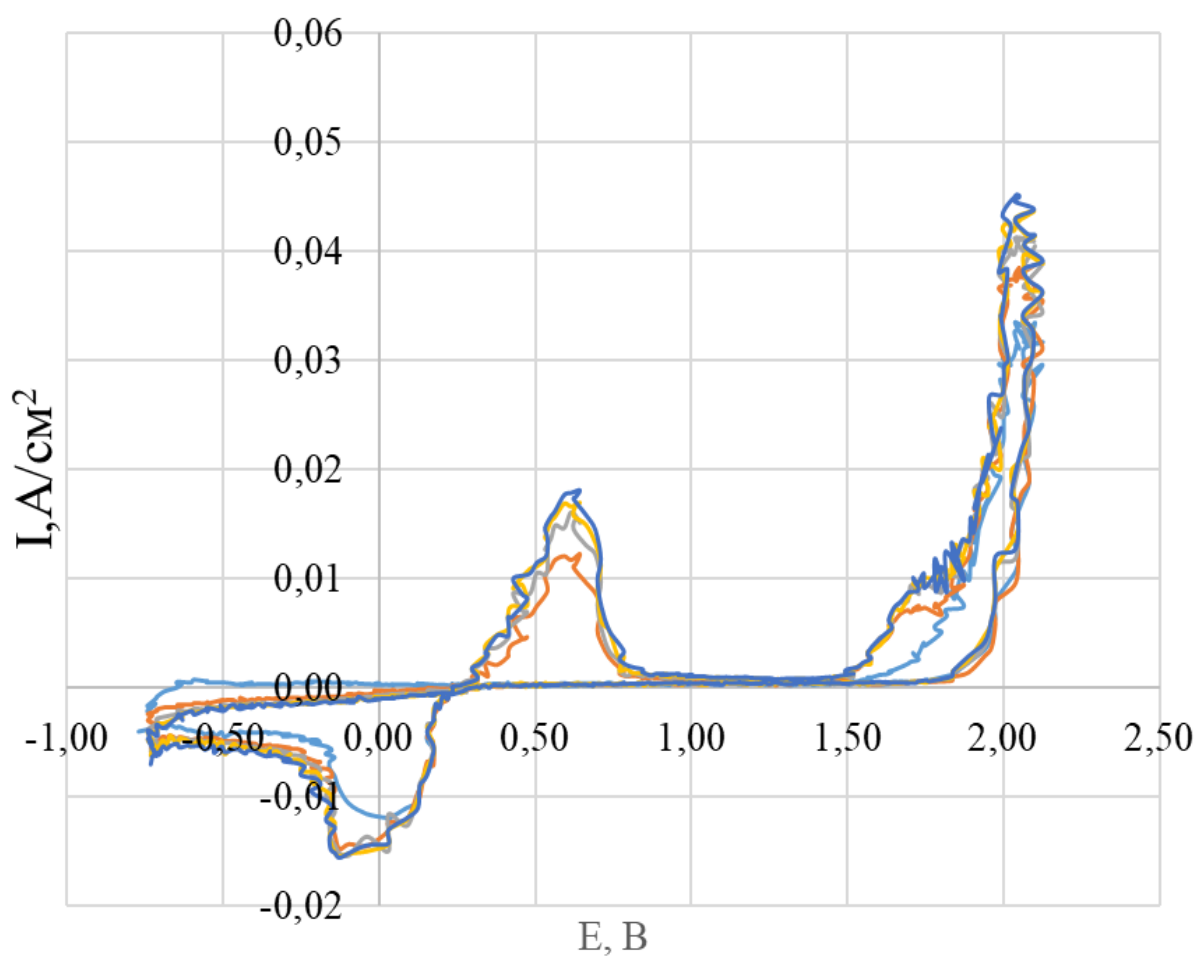
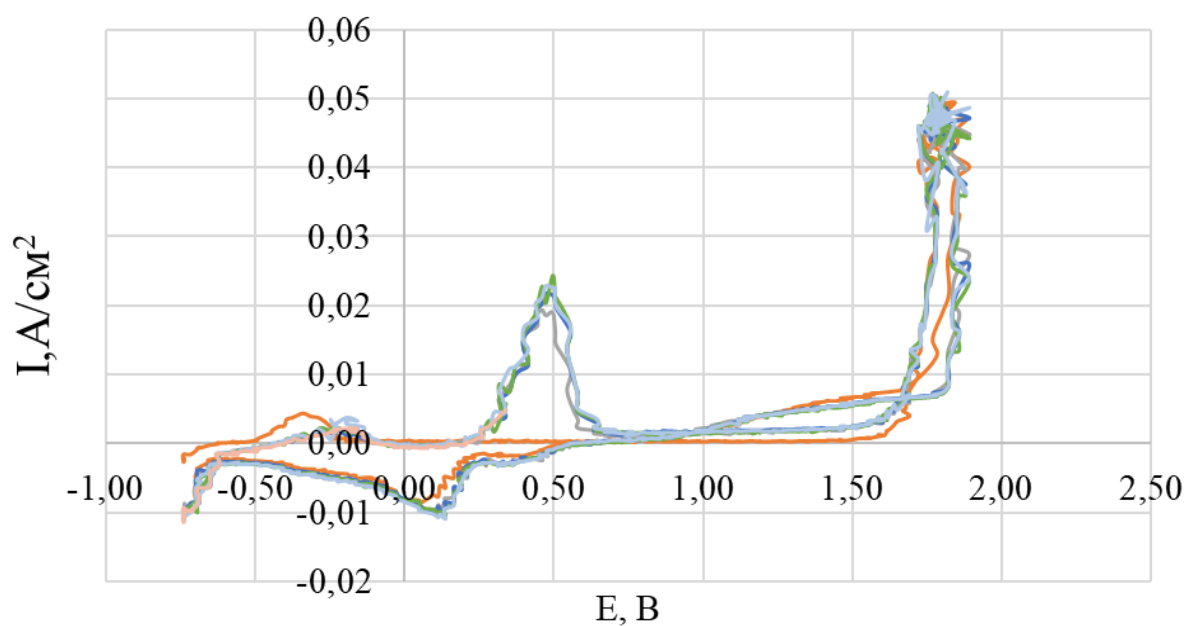
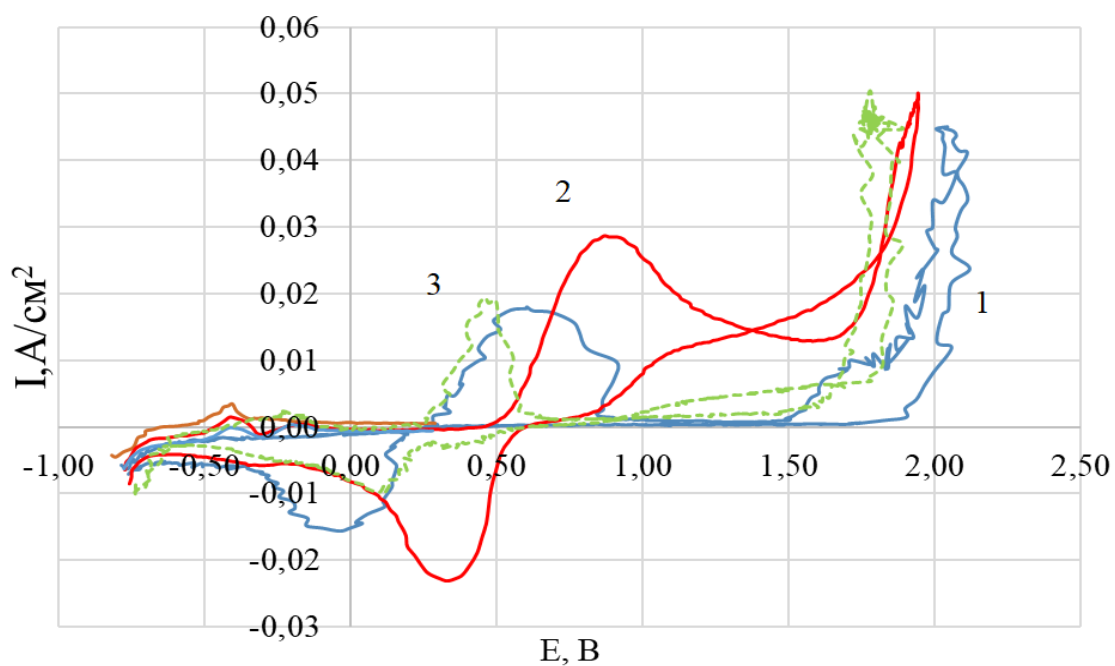


Рисунок 3.28 – ЦВА Pt електрода в розчинах $\text{Cu}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ п'ять циклів за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 1$



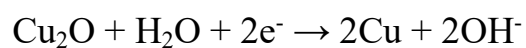
a)



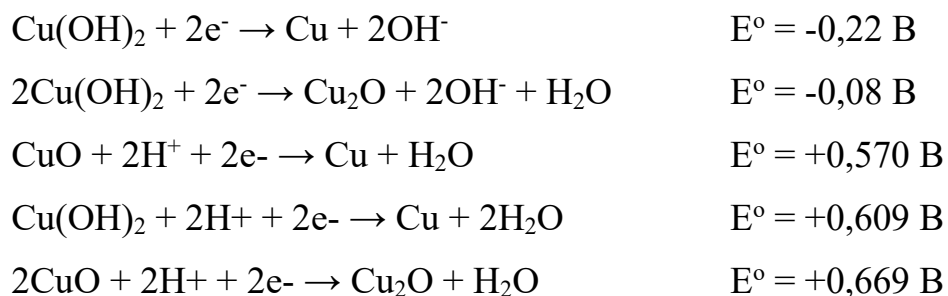
в)

Рисунок 3.29 – ЦВА Pt електрода в розчинах Cu^{2+} - Fe^{2+} SO_4^{2-} - H_2O п'ять циклів (а) та Cu^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O , Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O і Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O (б) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}] = 1$

Для системи Cu^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O характерні реакції:



$$E^\circ = -0,36 \text{ В}$$



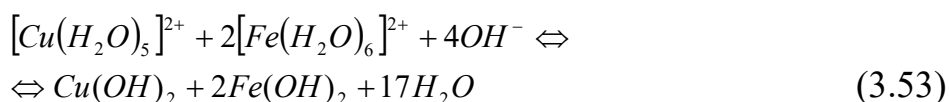
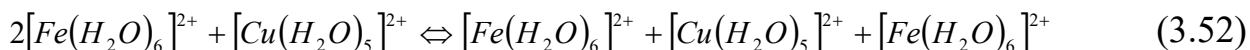
Крім того, у системах Cu^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O та Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O при мольному співвідношенні $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ досягається рН утворення гідроксокомплексів Cu^{2+} і Fe^{2+} . У перебігу електрохімічних реакцій беруть участь як катіони, що знаходяться в розчині, так і осад.

При розряді іонів металів на поверхні електрода реакція руйнування поліядерних гідроксокомплексів зміщується вправо і частина іонів металу переходить в розчин.

Лімітуючою стадією всього процесу в даному випадку є саме процес руйнування поліядерних гідроксокомплексів. Тому по циклічним вольтамперограмах цих розчинів можна судити про пов'язані з ними процеси поліядерного гідролізу. ЦВА для системи Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O при $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ (рис. 3.29). Якщо порівняти рис. 3.27 (а) та (б) можна зробити висновок, що для системи Cu^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O відбувається послідовне руйнування полігідроксокомплексів. У подвійній системі хід кривих практично не змінюється (цикл 1-5), що свідчить про те, що швидкість електродних процесів значно більше швидкості паралельної реакції, що можна пояснити сталістю поліядерних частинок окремих катіонів.

Загальний вигляд кривих подвійної системи Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O повторює залежність $\varphi=f(i)$ для Cu^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O . Наявність піків на прямій та зворотній кривій вказує на квазізворотній процес. Пік на анодній кривій зміщується в область від'ємних потенціалів в діапазоні потенціалів 1,8-1,9 В. Пік на катодній кривій ЦВА займає проміжне положення між піками відновлення для Cu^{2+} та Fe^{2+} . Це може бути пов'язано з одночасним відновленням іонів Cu^{2+} і Fe^{2+} , які також можуть утворюватися в результаті

руйнування поліядерних комплексів. Але дія катіонів купруму на механізм перебігу електрохімічних реакцій, дає змогу запропонувати наступну схему, що передбачає вивільнення моногідроксокомплексів купруму та феруму за реакціями:



3.4 Визначення складу утвореного осаду методом залишкових концентрацій

Великий внесок в розробку теоретичних засад процесів кристалізації зробили видатні вчені І.В. Тананаєв, Остромисленський, Жобу. Використання метода ізомольарних серій дає змогу визначити кількісні характеристики утворених сполук. Як зазначалося раніше, цей метод має ряд переваг: простота виконання, придатність для визначення складу осаду постійного і змінного складу. Крім того, він дозволяє судити про фазовий склад осаду, що дуже важливо для вивчення механізму процесів осадження [463,464].

Оскільки процес осадження може перебігати в декілька стадій, в залежності від співвідношення компонентів. Побудова діаграма склад-залишкові концентрації для реакцій, що перебігають в різних системах, дозволить визначити хімізм осадження та одержати інформацію щодо можливості одержання передструктури феритів.

Будемо розглядати взаємодію компонентів в п'ятірній взаємній системі $Fe^{2+}, Me^{2+}, Na^+ || OH^-, SO_4^{2-} - H_2O$.

Якщо $MeSO_4$ – розчин солі металів ($Me=Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$); $NaOH$ – осаджувач; $C_A^0 = pc_x^0/q = const$ – концентрація іонів, що осаджують в системі, г-іон/л, $c_B = tc_y/s$ – концентрація іонів осаджувача в системі, г-іон/л; C_A ,

C_B , C_Y – концентрація іонів в розчині, г-іон/л; Q_{BY} – задана кількість осаджувача, моль; Q_{AX}^0 – початкова концентрація речовини, що осаджується, моль; $m = Q_{BY} / Q_{AX}^0$; n – стехіометричний коефіцієнт, що визначає мольне співвідношення сполук, що пов'язані у нерозчинній складній сполуці (n може бути сталим чи змінним).

Процес осадження іонів в розчині солей $MeSO_4$ та $FeSO_4$ може перебігати за наступними схемами:

а) з повним обміном аніонами вихідних солей

$$\frac{st}{p} A_p X_q + q B_t Y_s = s \{A_t Y_q\}_{\text{тв}} + \frac{tq}{p} B_p X_s \quad (3.54)$$

б) з частковим обміном аніонами вихідних солей

$$(1 + \frac{tn}{p}) A_p X_q + \frac{qn}{s} B_t Y_s = \{A_p X_q \cdot n A_t Y_q\}_{\text{тв}} + \frac{qtn}{sp} B_p X_s \quad (3.55)$$

Отже, в п'ятірній взаємній системі утворений осад може містити до п'яти різних іонів або до трьох різних компонентів в різних поєднаннях. Склад осаду можна характеризувати співвідношенням іонів або компонентів. Якщо осад містить не більше трьох різних іонів, то співвідношення останніх однозначно визначає співвідношення в ньому компонентів. Якщо в осаді чотири різних іона, то іонний склад осаду не визначає однозначно його компонентного складу.

Визначити склад осаду можна використовуючи комплекс методів: метод потенціометричного титрування, залишкових концентрацій, вимірювання електропровідності, вольтамперометрії. Метод залишкових концентрацій дає змогу визначити склад осаду шляхом контролю зміни вмісту в розчині будь-яких трьох іонів системи в залежності від зміни складу останньої і з урахуванням умови електронейтральності осаду. У загальному випадку для цього на діаграмі склад - залишкові концентрації повинні міститися графіки залишкових концентрацій в розчині трьох контрольованих іонів.

Для вивчення умов утворення осадів були приготовлені багатокомпонентні системи шляхом зливання певних об'ємів розчинів сульфатів металу(II) і розчину натрію гідроксиду. Розчини зливалися таким чином, щоб речовини, взяті в надлишку, додавалися до речовин в нестачі. Для досягнення постійного

обсягу сумішей (в нашому випадку - 100 мл) і певних значень початкових концентрацій речовин перед зливанням вихідних розчинів до одного з реагентів додавався розрахований обсяг дистильованої води. Концентрацію іонів металу підтримували постійною, а співвідношення концентрацій осаджувача і металу (n), збільшували від досліду до досліду.

На підставі отриманих експериментальних даних розраховували для кожного досліду склад осаду. Розрахунок складу осаду проводився за формулами:

$$\Delta C = C_0 - C_{\text{ост}}, \quad (3.56)$$

де C_0 - вихідна концентрація іона в рідкій фазі, моль/л;

$C_{\text{ост}}$ - залишкова концентрація іонів в рідкій фазі системи, моль/л;

ΔC - вміст іона в твердій фазі, моль/л.

Кількість іонів металу(II) в осаді брали за одиницю і обчислювали відношення в твердій фазі кількості інших іонів до кількості обраного іона - n_T ($n_T = \Delta C(A)/\Delta C(B)$), таким чином n_T характеризує склад осаду. Наприклад, якщо тверда фаза вміщує іони Fe^{2+} , M^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} , то її склад буде мати вигляд $(\text{FeM})_{n_{T1}}(\text{SO}_4)_{n_{T3}}(\text{OH})_{n_{T2}}$, де

$$n_{T2} = \Delta C(\text{OH}^-) / [\Delta C(\text{Fe}^{2+}) + \Delta C(\text{M}^{2+})] \quad (3.57)$$

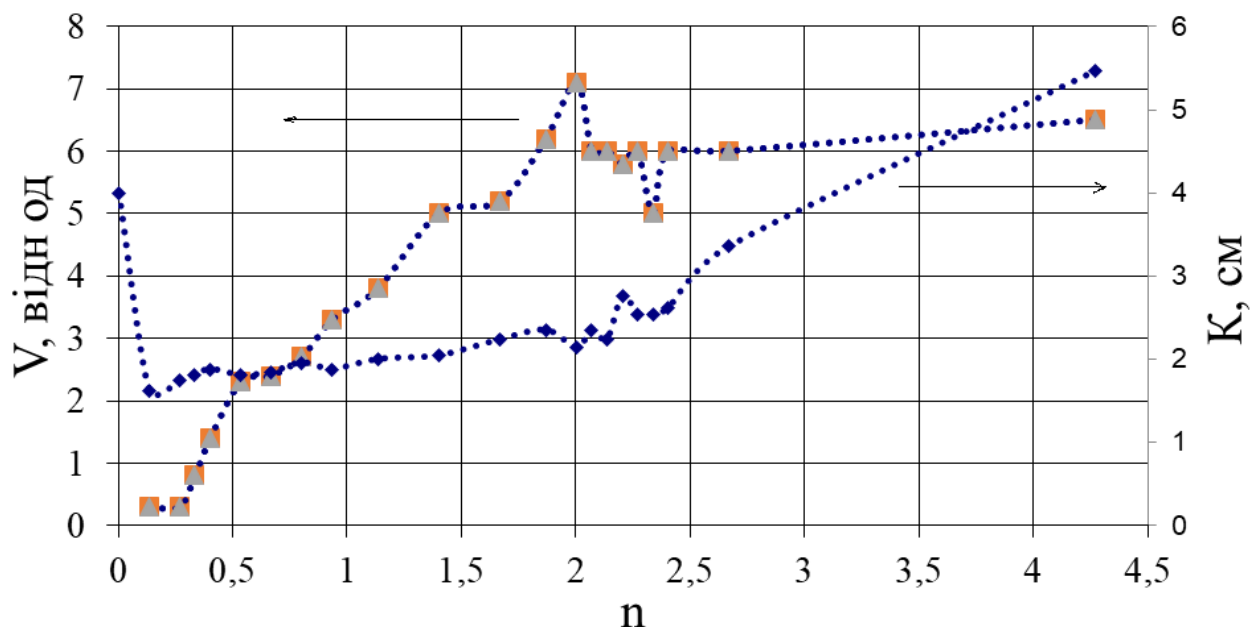
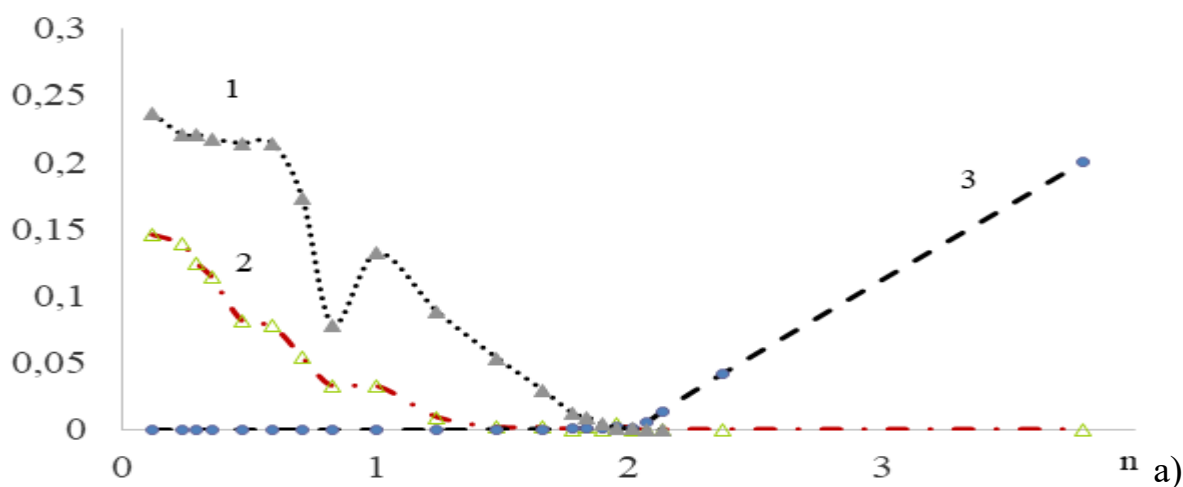
$$n_{T1} = \Delta C(\text{M}^{2+}) / \Delta C(\text{Fe}^{2+}).$$

$$n_{T3} = n_{T2} - 2n_{T1} - 2$$

Число іонів, що підлягають визначенню, залежить від числа компонентів системи. для вияснень складу твердої фази досить визначити концентрацію $n-1$ іонів, починаючи з іонів більшої концентрації, кількість останнього розраховується виходячи з умови електронейтральності.

Як видно з рис. 3.30, крива електропровідності в системі $\text{FeSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, як і крива на графіку $C_{\text{ост}}=f(n)$, складається з декількох частин. Фіксується утворення на початковій стадії в розчині гідроксополімерів ферум(II) і нікелю. Вивчення цієї ж системи методом вимірювання оптичної густини показує, що є чіткий перегин у точці відповідної утворення гідроксополімерів, основної солі, полігідроксидів. Точки екстремуму менше виражена на графіках залежності уявного об'єму осаду від співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]$ (рис. 3.30 б).

C , моль/л



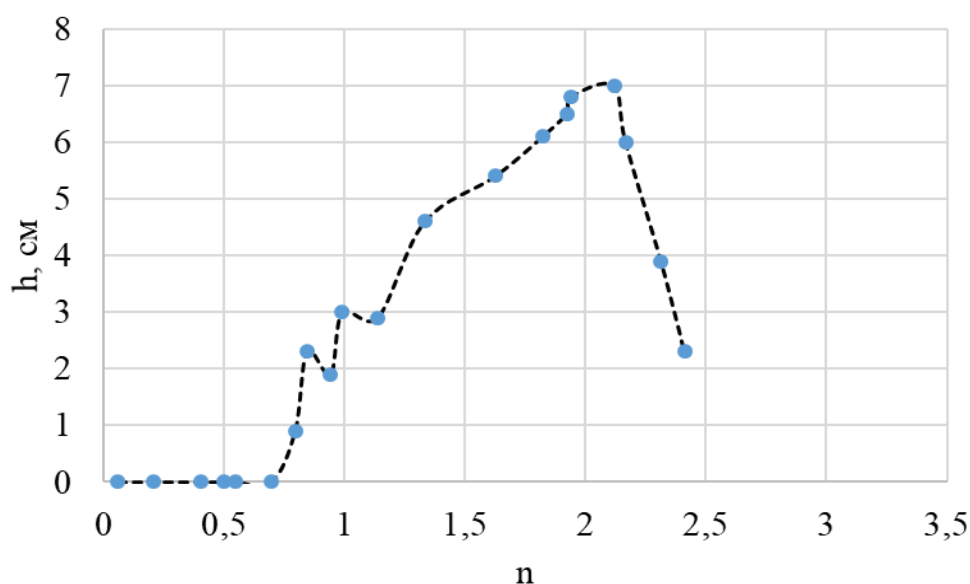
б)

Рисунок 3.30 – Залежність залишкових концентрацій (а) та уявного об'єму осаду (б) та електропровідності (б) в системі $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

Результати дослідження систем $\text{CoSO}_4\text{-FeSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ методом залишкових концентрацій (рис. 3.31) демонструють, що спостерігається декілька стрибків перший за $n=0.75$ – з утворенням гетерополігідроксо-комплексів, при $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]=1,8$ спостерігається плато, що відповідає утворенню основної солі, при досягненні $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]=2$ – відбувається повне осадження у вигляді кобальт гідроксиду $\text{Me}(\text{OH})_2$ (стрибок концентрації NaOH на рис. 3.31).



а)



б)

Рисунок 3.31 – Залежність залишкових концентрацій (а) та уявного об'єму осаду (б) в системі $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

Вищесказане також підтверджується зміною електропровідності в розчині в процесі осадження. Якщо до співвідношення $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]=1,8$, концентрація іонів Co^{2+} поступово зменшується, після цього іони кобальту не визначаються у розчині. Основна сіль, таким чином, має склад $\text{Me}(\text{OH})_{1,8}(\text{SO}_4)_{0,1}$.

Необхідно також відмітити, що крива титрування, залежність уявного об'єму осаду від співвідношення реагентів відбиває утворення гетерополігідроксокомплексів, гідроксидів і основної солі (рис. 3.31).

Як видно з рис. 3.31, крива залежності уявного об'єму осаду від співвідношення n в системі $\text{FeSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ відповідні кривим потенціометричного титрування і відбиває утворення основної солі і гідроксиду.

Утворення основної солі $\text{Me}(\text{OH})_{3,6}\text{Me}(\text{SO}_4)_{0,2}$ чітко фіксується (при співвідношенні $n=1,8$), утворення гідроксиду також викликає збільшення електропровідності з початком накопичення вільних іонів OH^- .

Концентрація іонів Fe^{2+} до відношення $[\text{OH}^-/\text{Fe}^{2+}]=1,8$, також поступово зменшується, після цього іони ферума стрибкоподібно зникають. Потрібно відзначити також, що швидкість зміни іонів кобальту та феруму однакова.

Для системи $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ спостерігається декілька ступінчастих відрізків, що пов'язані з утворенням декількох видів полігідроксокомплексів, відповідні закономірності спостерігаються на графіку $K=f(n)$. За $n=3$ проявляється стрімкий ріст електропровідності, що пов'язаний з закінченням процесу формування гідроксиду та його розчиненням (рис. 3.32).

При визначенні залишкових концентрацій Fe^{2+} , Zn^{2+} і OH^- груп було з'ясовано, що при додаванні лугу проходить поступове утворення осадів, що супроводжується зменшенням концентрації вихідних розчинів.

За високому значенні рН у розчині накопичуються гідроксид-іони, тобто вони не витрачаються на розчинення осаду. Електропровідність розчину

стрімко зростає при $n > 2$. Як видно з кривої, концентрація іонів Zn^{2+} не збільшується і відповідно збільшується електропровідність (рис. 3.33).

Підсумовуючи отримані результати комплексного дослідження співосадження гідроксидів, необхідно розглянути існуючий погляд на це наукове питання.

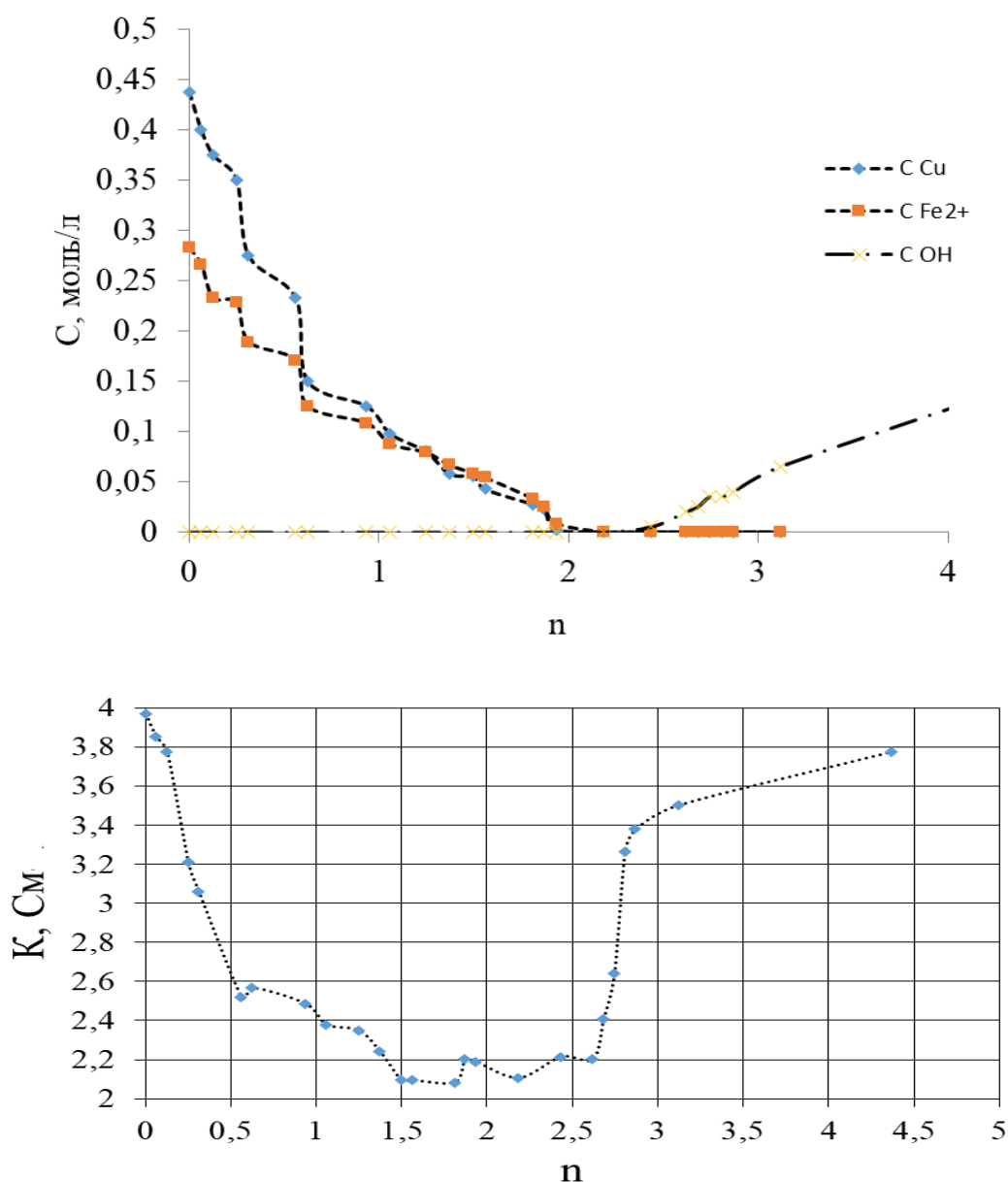


Рисунок 3.32 – Залежність залишкових концентрацій (а) та електропровідності в системі $Cu^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-H_2O$

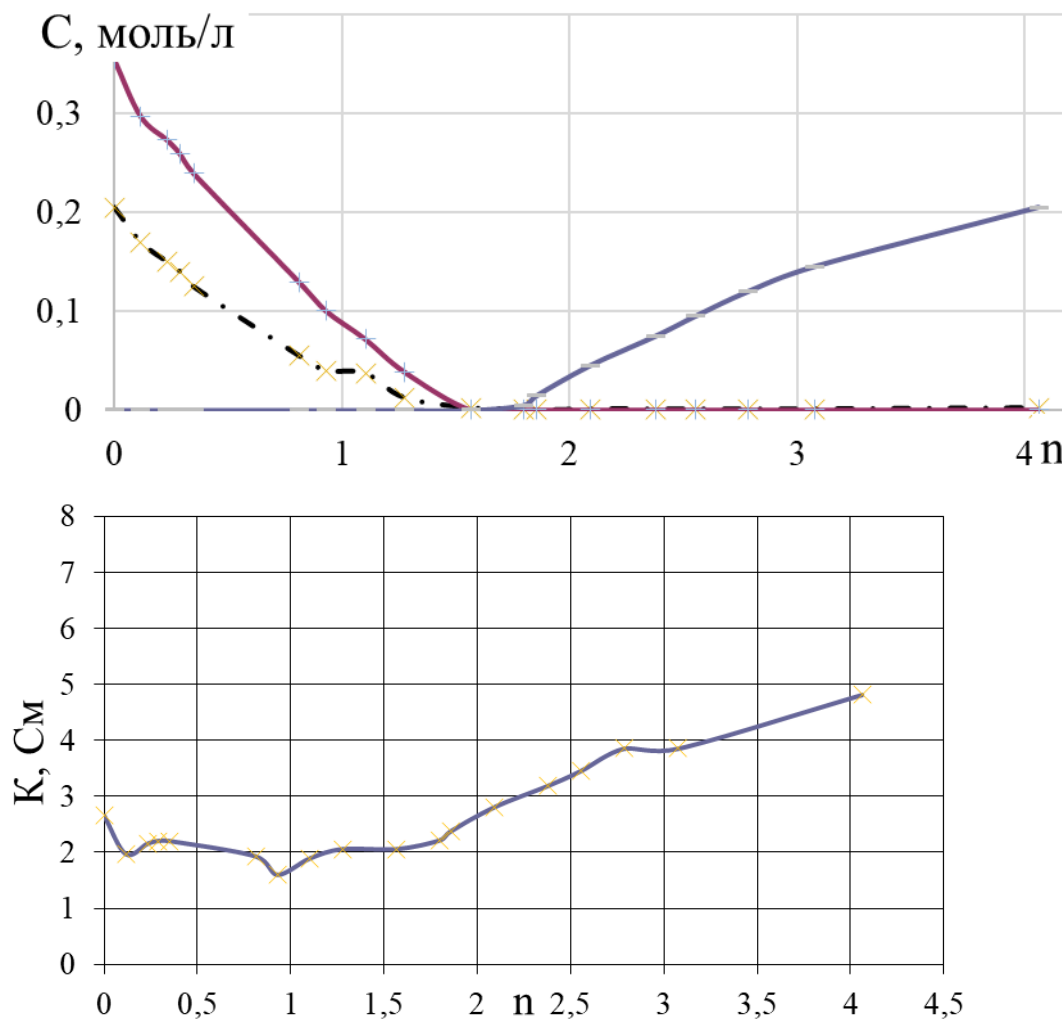


Рисунок 3.33 – Залежність залишкових концентрацій (а) та електропровідності в системі Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O

3.5 Вибір оптимального осаджувача

Найбільш простий і популярний метод отримання гідроксидів металів це додавання осаджувача до розчину, який містить катіони металу, але він має недоліки, пов'язані зі зміною умов осадження при додаванні розчину і з виникненням локальних неконтрольованих пересичень в місцях введення реагенту. Порівняльна характеристика необхідна для вибору реагенту, що поєднує невелику вартість та забезпечує повноту осадження гідроксидів та функціональні властивості кінцевого продукту. Для осадження ферум(II)

гідроксиду застосовувалися реагенти, які в водних розчинах можуть гідролізувати і таким чином, дія зводиться до реакції між продуктами гідролізу солей. Важливим для реалізації процесу є вибір відповідного осаджувача з належними хімічними властивостями. Відомо, що багато сполук, таких як карбамід, карбонат амонію, карбонат натрію, гідрокарбонат натрію, можна використовувати для осадження гідроксидів феруму, кобальту, нікелю, цинку, мангану. Однак в даний час осадження з розчинів вивчено недостатньо, підбір компонентів і їх концентрації здійснюється емпірично. Аналіз результатів авторів, які вивчають вплив різних чинників на якість магнетиту, дають підставу стверджувати, що вибір осаджувача є важливим фактором, що впливає на якість кінцевого продукту. На вибір відповідного реагенту впливають такі чинники: швидкість реакції, здатність до буферного дії розчинність, ціна і доступність реагенту, легке і недороге транспортування реагенту. У практиці отримання гідроксидів застосовують такі осаджувачі як кальцій оксид CaO , кальцій гідроксид Ca(OH)_2 , натрій карбонат Na_2CO_3 , натрій гідроксид NaOH , розчин амоніаку NH_4OH , магній оксид MgO .

Всі наведені вище реагенти, мають як переваги, так і недоліки. При використанні недорогих осаджувачів, таких як гідроксид кальцію, оксид кальцію, гашене доломітове вапно, негашене доломітове вапно утворюється гідроксид низької якості, забруднений малорозчинними сульфатами кальцію і магнію. Використання амоніаку ускладнює технологічну схему, вимагає додаткових коштів для забезпечення необхідних умов праці. Перспективними є гомогенні методи осадження оксидів і гідроксидів металів. Один з них з використанням продуктів високотемпературного гідролізу амоній карбонату, карбаміду. Це дозволяє регулювати процес утворення зародків і їх подальше зростання.

Метою дослідження є визначення фазового складу оксидних сполук ферума, що утворюються при його осадженні продуктами гідролізу амоній карбонату, а також визначення кінетичних характеристик реакцій. Визначення

цих параметрів дасть можливість контролювати швидкість реакції утворення продуктів реакції, управляти процесом утворення твердої фази.

Кінетичні залежності сумарного процесу осадження, а також моделювання отриманих експериментальних даних, дозволяє вивчити механізм перебігу гомогенного осадження, а також вплив різних чинників. Моделювання кінетики процесу осадження дозволяє визначити порядок і константу швидкості процесу, число і характер проміжних продуктів, енергію активації, з'ясувати вплив природи осаджувача, встановити характер і число реакцій, що перебігають [463].

3.5.1 Дослідження процесу гомогенного осадження з розчину ферум(II) сульфату у присутності карбаміду

Результати досліджень представлені на рис. 3.34.

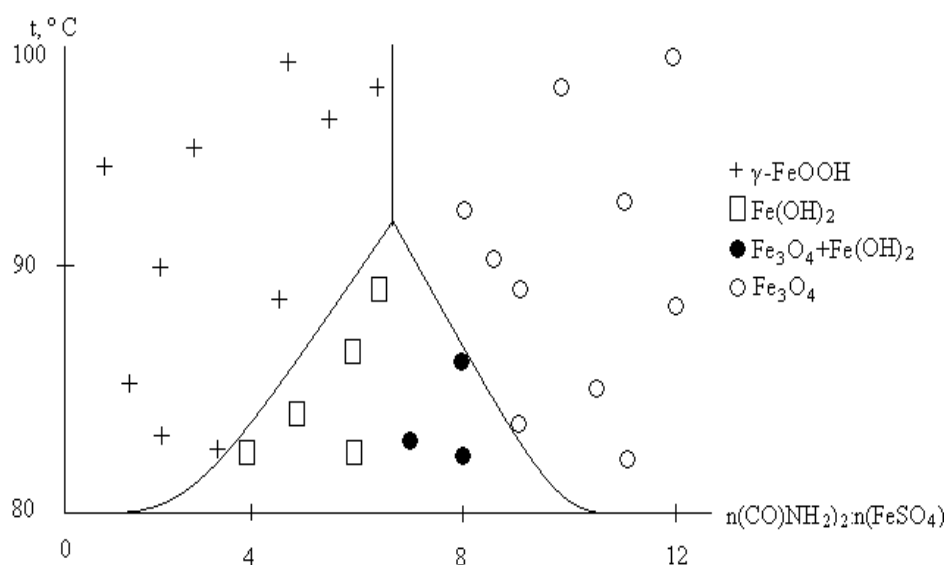


Рисунок 3.34 – Залежність фазового складу отриманого осаду в системі $\text{Fe(SO)}_4\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ від температури та мольного співвідношення карбаміду до ферум(II) сульфату

При взаємодії ферум(II) сульфату з карбамідом, спостерігається наступна послідовність утворення фаз: $\gamma\text{-FeOOH-Fe(OH)}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Було встановлено, що граничними умовами отримання продукту з заданими властивостями і з заданим фазовим складом є температура 82°C , молярне співвідношення

карбаміду до ферум(II) сульфату складає дев'ять. В інтервалі температур 10-30 °С не відбувалося осадоутворення, був присутній FeSO_4 ; за температури 30-80 °С формувався розчин $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Для того, щоб з'ясувати закономірності зміни фазового складу оксидних сполук феруму, що утворюються при зміні температури і швидкості подачі повітря, були проведені дослідження за $\text{pH}=8$, в інтервалі температур 0-100 °С і швидкості подачі повітря 4-12 хв^{-1} (рис. 3.35).

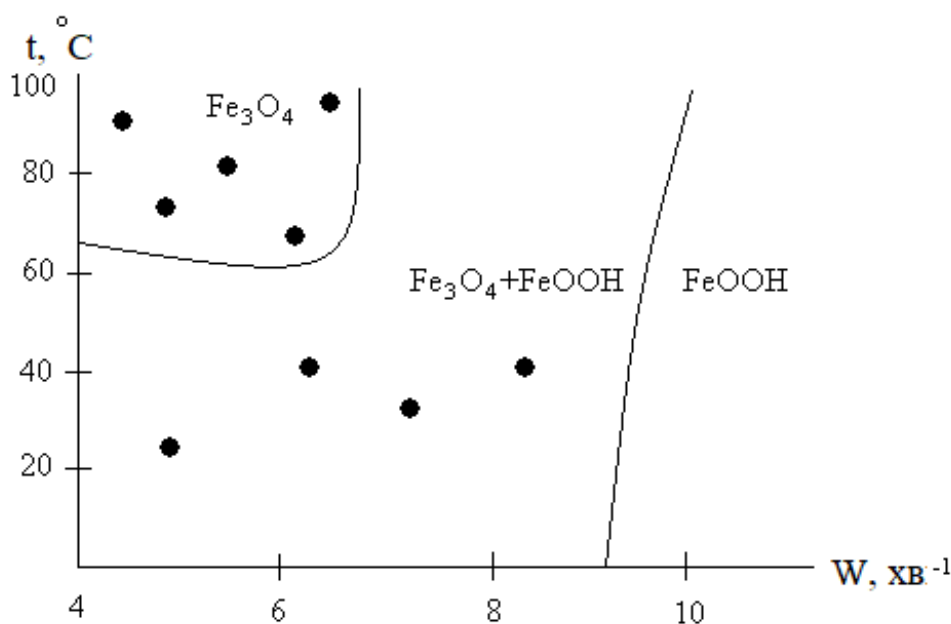


Рисунок 3.35 – Залежність фазового складу отриманого осаду в системі $\text{FeSO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ від температури та швидкості подачі повітря за $\text{pH}=8$

Було зроблено висновки, що оптимальними умовами для одержання магнетиту є швидкість подачі повітря 4-6 хв^{-1} , температура реакційного середовища 68-100 °С.

3.5.2 Дослідження процесу осадження та феритизації із застосуванням карбонату амонію

Для досліджень були прийняті наступні умови: концентрація FeSO_4 - 0,45-0,55 моль/дм³, концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 0,78-7,3 моль/дм³, температура - 10-100°С. В якості окислюючого агента використовували повітря, ефективна

швидкість подачі якого для всіх дослідів становила 10 хв^{-1} . Досліджувались вплив швидкості подачі повітря і кислотності середовища на процес окислення.

Проведені дослідження показують, що фазовий склад одержуваного продукту в значній мірі залежить від температури розчину, мольного співвідношення реагуючих компонентів та часу, під час якого відбувалась подача повітря. В діапазоні $t=15-25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ та при $n_1:n_2=2-5,5$ утворюється малорозчинний осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (час продувки повітрям 10-15 хвилин), при $t=60-90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ та при $n_1:n_2=2-3,75$ продуктом буде ферум(III) оксигідроксид (20-30 хвилин подачі повітря), за більш вищої температури та більшого мольного співвідношення утворюється магнетит Fe_3O_4 . При $n_1:n_2 < 2$ в розчині утворюється ферум(III) сульфат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Подача повітря для всіх дослідів відбувалась з вищезазначеною швидкістю протягом 30 хвилин.

Діаграми (рис. 3.36, 3.37) свідчать, що за значених умов при взаємодії ферум(II) сульфату з карбонатом амонію можливе одержання двох фаз - магнетиту та гетиту.

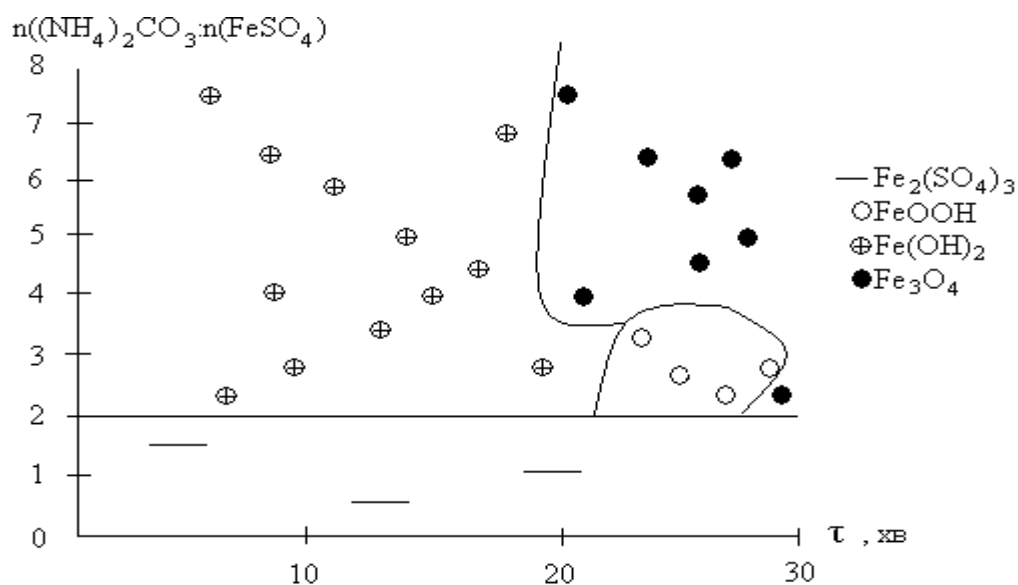


Рисунок 3.36 – Залежність фазового складу отримуваного осаду в системі $\text{FeSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$ від часу обробки та мольного співвідношення карбонату амонію до ферум(II) сульфата

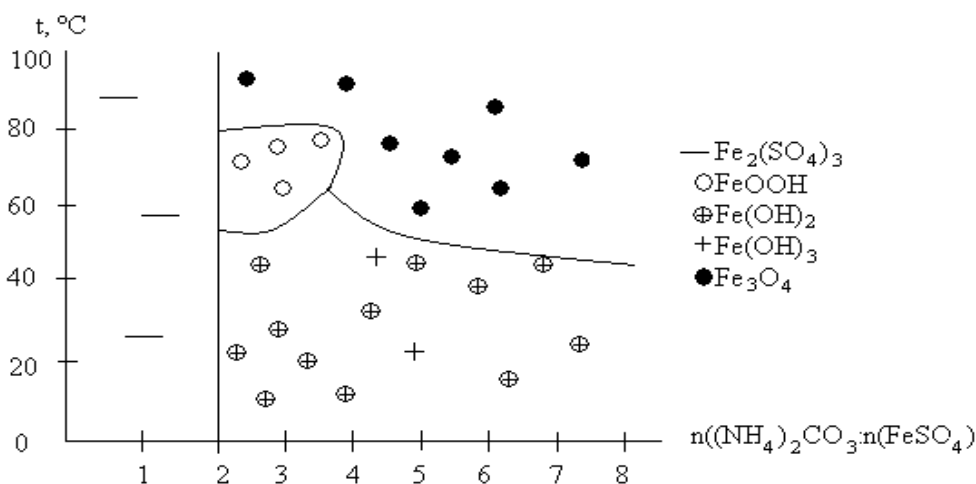


Рисунок 3.37 – Залежність фазового складу отриманого осаду в системі $\text{FeSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ від температури та мольного співвідношення компонентів

3.5.3 Дослідження стадії осадження та феритизації із застосування натрій гідрокарбонату

Для дослідження були прийняті наступні умови: концентрація FeSO_4 – 0,45-0,55 моль/дм³, концентрація NaHCO_3 – 1,2-9 моль/дм³, температура 80-100 $^\circ\text{C}$. Отримані результати зображені на діаграмі (рис. 3.38).

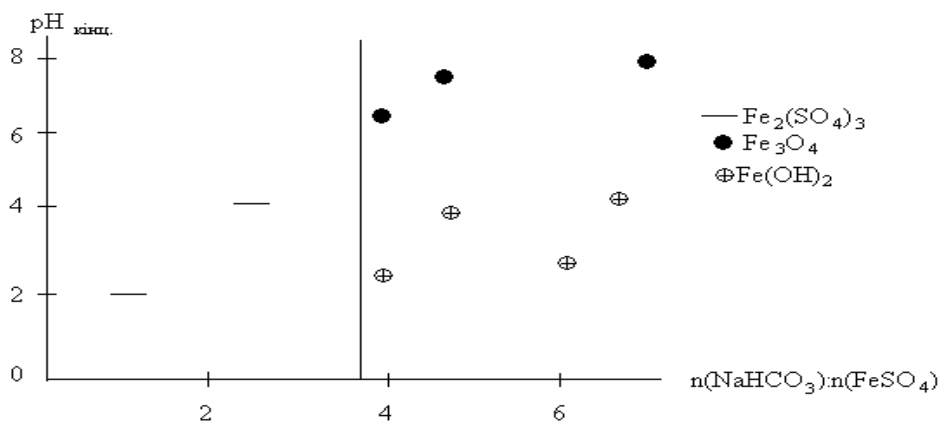


Рисунок 3.38 – Залежність фазового складу отриманого осаду в системі $\text{FeSO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ від мольного співвідношення карбонату натрію до ферум(II) сульфату та pH середовища

Дані свідчать про утворення магнетиту за умов: $n_1:n_2=3,75-6,5$; $pH_{кінц.}=6-8$; температура $t>80^{\circ}C$. Також в результаті ведення процесу при такому ж мольному співвідношенні реагуючих речовин та $pH_{кінц.}\leq 4$ формується аморфний осад $Fe(OH)_2$. За менших значеннях фіксованих показників осадоутворення не відбувається.

Висновки за розділом 3

1. З використанням оригінальної комплексної методики дослідження процесу співосадження, що вміщує потенціометричне титрування, метод залишкових концентрацій, циклічну вольтамперометрію, вимірювання електропровідності, математичне моделювання, встановлено механізм процесу співосадження гетерополігідроксидів в системах $Ni^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-$, $Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-$, $Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-$, $Mn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-$, $Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-$.
2. Ступінь спільного осадження ПШГ, що утворюються, зменшується відповідно до наступного порядку: $Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$. Запропоновано механізм співосадження гідроксидів, що включає утворення проміжних сполук різної стійкості. Встановлено, що неможливість співосадження в системі $Mn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-$ зумовлена утворенням нестійких гетеропогідроксокомплексів, що легко руйнуються, внаслідок чого гідроксиди осаджуються окремо. Для системи $Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-$ спостерігається відсутність утворення проміжних сполук і, як наслідок, гідроксиди не співосаджуються.
3. Визначені закономірності утворення фаз при використанні осаджувачів різної природи. Використання карбаміду, амоній гідрокарбонату, амоній карбонату потребує мольного співвідношення компонентів $n=6-8$ і температури $60-100^{\circ}C$.

Основні положення і висновки розділу опубліковані в роботах [453-455, 465, 467-473].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОФАЗНОЇ ФЕРИТИЗАЦІЇ ПІД ДІЄЮ КОНТАКТНОЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ ПЛАЗМИ

4.1 Механізм процесу феритизації під дією КНП. Діаграми Пурбе

Співосадження є методом, придатним для синтезу матеріалів із заданим складом і розміром частинок, тому важливим є вивчення процесу формування фериту [474-477]. Незважаючи на те, що вивченню методу гідрофазної феритизації останнім часом приділялася велика увага, існують розбіжності в запропонованому механізмі формування феритів.

Оскільки в даній роботі основною сировиною для отримання феритів перехідних металів є ферум(II) сульфат та відповідні сульфати металів, для отримання кінцевого продукту необхідно перевести катіони Fe^{2+} в Fe^{3+} за допомогою окислюючих агентів. Окислення розчинів солей феруму(II) і суспензій гідроксидів відповідних металів приводить до утворення малорозчинних нанодисперсних сполук феруму(III). Встановлено [478-481], що фазові і дисперсні композиції цих сполук залежать від багатьох параметрів синтезу: температура і рН реакційного середовища, концентрації іонів феруму(II) в розчині і $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в суспензії, природи аніону солі і лужного агента, активності окислювача [481]. Механізм впливу КНП на дисперсійне середовище розглядався багатьма дослідниками, але і досі залишається недостатньо вивченим. Автори [482] вважають, що основним окислюючим агентом є пероксид водню. У літературі наведено великий набір можливих реакцій, що перебігають під дією КНП (таблиця 4.1). У ряді досліджень вважають, що основними первинними частинками, які утворюються в розчині незалежно від природи плазмоутворюючого газу є сольватовані електрони і $\bullet\text{OH}$ радикали [483,484]. Результатом димеризації $\bullet\text{OH}$ -радикалів є утворення пероксиду водню. Крім того, в рідкій фазі повинні утворюватися і інші частинки, наприклад, радикали $\text{HO}_2\bullet$, $\text{H}\bullet$, іони і т.ін.

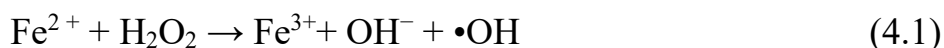
Таблиця 4.1 – Реакції, що використовуються при розрахунку концентраційних залежностей у воді при обробці плазмовим розрядом [484]

№	Реакція	Константа швидкості за 25 °C	№	Реакція	Константа швидкості за 25 °C
1	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$3,00 \cdot 10^{-7}$ ($8,00 \cdot 10^{-6}$) (с^{-1})	13	$2\text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	$5,01 \cdot 10^9$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
2	$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	$3,60 \cdot 10^7$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	14	$\text{H}^\bullet + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2,19 \cdot 10^7$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
3	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$	$2,63 \cdot 10^{-8}$ (с^{-1})	15	$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	$6,17 \cdot 10^8$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
4	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	$1,29 \cdot 10^{10}$ (с^{-1})	16	$\text{H}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1,99 \cdot 10^{10}$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
5	$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$5,01 \cdot 10^7$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	17	$2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,511 \cdot 10^5$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
6	$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2$	10^{10} ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	18	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1,48 \cdot 10^{11}$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
7	$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,69 \cdot 10^7$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	19	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$	$1,99 \cdot 10^6$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
8	$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,89 \cdot 10^7$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	20	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$	$1,78 \cdot 10^{-5}$ (с^{-1})
9	$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,50 \cdot 10^{10}$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	21	$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,20 \cdot 10^{10}$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
10	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$3,55 \cdot 10^{-9}$ (с^{-1})	22	$\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{OH}^-$	$3,02 \cdot 10^{10}$ (с^{-1})
11	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10^{10} ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	23	$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^\bullet$	$2,29 \cdot 10^{10}$ (с^{-1})
12	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$1,2 \cdot 10^6$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	24	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$2,5 \cdot 10^8$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)

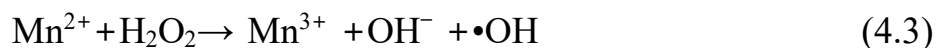
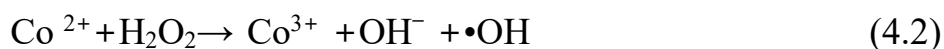
Автори [482] також вважають, що основними хімічно активними частинками, які утворюються у воді під дією розряду, є радикали $\text{OH}_2^\bullet$ і $\text{OH}^\bullet$ і сольватовані електрони. При часі впливу розряду до 10 хвилин утворення гідроксильного радикалу є найбільш термодинамічно вигідним, тоді як при збільшенні часу впливу перевага переходить до радикалу $\bullet\text{OH}_2$. Отже, при проведенні хімічних процесів можна очікувати, що при відносно короткому часу обробки такі процеси будуть ініціюватися переважно радикалами $\bullet\text{OH}$. Таким чином, вплив тліючим розрядом можна віднести до групи Advanced Oxidation Process (AOP), який генерує і використовує потужні нестійкі радикали, в основному гідроксильні радикали $\bullet\text{OH}$ ($E^0 = 2,80 \text{ В}$) [485,486]. Крім того можна припустити

великий вклад реакцій 12 та 24, що відносять до Фентон процесу за участю УФ-випромінювання.

Модифікований Фентон-процес є гетерогенним процесом за участю ферум(III) оксидів та гідроксидів. Гомогенний реагент Фентона – це суміш Fe^{2+} і H_2O_2 , і є одним із найбільш активних систем окислення. Ця реактивність обумовлена генерацією *in situ* високоактивних окислюючих речовин, наприклад гідроксильних радикалів, відповідно до процесу:



В даних умовах можна припустити каталітичну дію $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 , а також вплив присутності катіонів Co, Mn та Ni в шпінельній структурі для генерації активних радикалів за механізмом Фентона.



Гетерогенні реакції відбуваються у нейтральному та лужному середовищі, і додатково генерують активні радикали, що сприяють формуванню шпінельної структури.

Можна припустити, що співосаджені гетерополігідроксокомплекси перетворюються на ферит шляхом заміни оксигенових містків на подвійні зв'язки. Схеми перетворення невідомі, хоча пропонують дві вірогідні механізми: перший механізм – це розчинення-осадження, другий – це зародження і зростання частинок [487,488]. Дослідження таких систем дуже складне, але сумісне використання теоретичних та експериментальних досліджень дає змогу вивчити механізм феритизації. Оскільки, передбачається, що відбувається реакція осадження при певному рН, що відповідає окислювально-відновним реакціям в розчині, які описуються в координатах $Eh=f(\text{pH})$ на діаграмах Пурбе, доцільним є побудування їх з урахуванням

реальних концентрацій розчинів. Діаграми Пурбе для феритів невідомі, але вони наведені для заліза, нікелю та цинку, марганцю та міді у водних розчинах. Порівнюючи їх і припускаючи, що кожен катіон металу реагує з продуктами сонолізу водних розчинів солей, можна встановити оптимальний діапазон умов рН для феритизації. Для знаходження попередніх умов формування сполук в присутності окислювачів були використані діаграми Пурбе (рисунки 4.1-4.2). Дані діаграми наочно відображають термодинамічно стійкі форми існування іонів, твердої фази в розчинах при різних значеннях рН та окисно-відновного потенціалу [489].

Якщо припустити, що основним окислюючим агентом є радикали пероксиду, що утворюються внаслідок руйнування пероксиду водню, а рН синтезу варіюється в діапазоні 9-12, то крива, що відокремлює область можливої феритизації буде знаходитися вище значень потенціалу 0,77 В. Утворення активних радикалів відбувається внаслідок дії КНП на розчин за рівняннями (4.4-4.5). При створенні діаграм Пурбе для досліджуваних систем в якості вихідних речовин слід розглядати ферум(II) сульфат та кобальт, манган, купрум, цинк сульфат і гідроген пероксид та процеси феритизації, що перебігають у розчині або суспензії двовалентних сполук. Відомо, що відновлення пероксида водню перебігає за реакціями:



Тобто за рівняннями (4.6, 4.7) можна визначити можливість перебігу процесу феритизації ПГК:



Діаграми Пурбе наочно відображають термодинамічно стійкі форми існування іонів, твердої фази в розчинах при різних значеннях рН та окисно-відновного потенціалу. Крім того, загальна площа, що відповідає цільовому продукту, може характеризувати схильність даної системи до формування шпінельної фази.

На рисунках 4.1-4.3 представлена фазова діаграма для різних іонів металів у розчині в залежності від рН. Розглянемо процес отримання шпінельних оксидних сполук виду MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) з водних розчинів сульфатів при використанні КНП. Однією з найбільш важливих стадій в застосуванні даного процесу є правильний підбір параметрів, як середовища, так і плазмового розряду, який є основним інструментом обробки.

Це пов'язано з тим, що фізико-хімічний механізм реакцій досить складний, і їх перебіг супроводжується синергетичними ефектами, вплив яких недосконало вивчений (катодні та анодні процеси, фотокаталітичні процеси під дією УФ-випромінювання, хімічні перетворення).

Дослідження проводилося з використанням програмного пакета Hydra Medusa, що включає вбудовані бази довідкових даних за термодинамічними, фізичними і хімічними властивостями неорганічних і органічних речовин, і розрахункові модулі, зокрема модуль розрахунку діаграм Е-рН. При розрахунках розглядався вплив тиску, концентрацій і температур. В результаті відзначено, що найбільш істотними факторами, що впливають на межі стійкості складних і простих речовин в розчинах є їх концентрація і рН.

Дуже важливим є вивчення фазоутворення у водних розчинах сульфатів (співвідношення стехіометричне як у фериті) або суспензій $\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2$ під дією тліючого розряду, при різних мольних співвідношеннях $n = \text{OH}^-/\text{Me}^{2+}$.

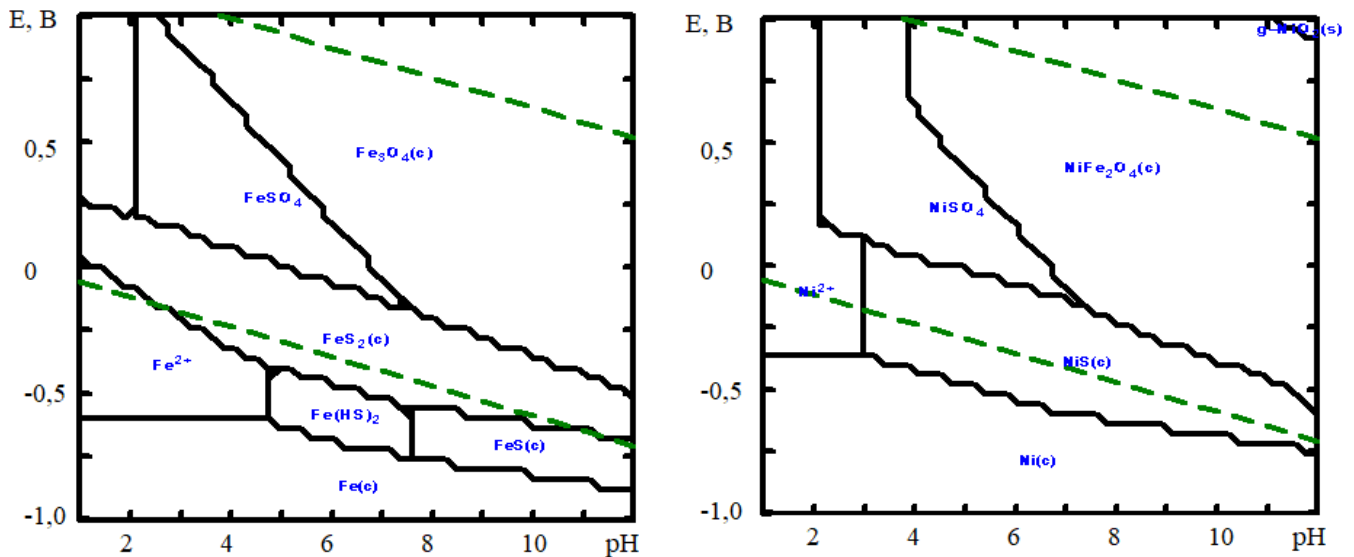


Рисунок 4.1 - Діаграми Пурбе заліза в системі $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ (а) та $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ (б)

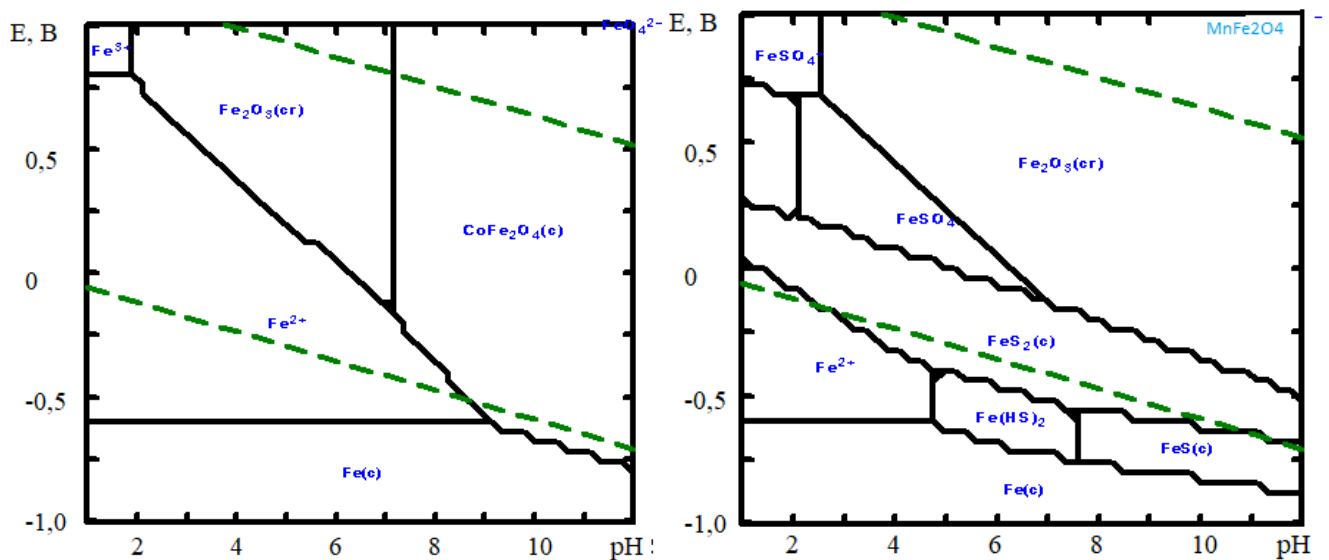


Рисунок 4.2 - Діаграми Пурбе заліза в системах $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ (а) $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ (б)

Вибір для дослідження розчинів сульфатів обумовлений їх дешевизною, простотою, стабільністю складу і практично необмеженими обсягами виробництва. Розглянуті діаграми Пурбе досліджуваних систем дозволяють оцінити еволюцію областей стабільності оксидних, металічних фаз та

розчинних форм. Використання цих діаграм дало змогу оцінити склад розчинів і, зокрема, стабільність CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 та ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 .

При наявності окислювачів у кислому та нейтральному середовищах в розчині утворюються сполуки Me^{3+} в лужних і сильно лужних розчинах формуються ферити.

При надто низькому рН один вид катіонів осаджується, при цьому вірогідно утворення нестехіометричного осаду. При надто високому рН, катіони металів, знову починають переходити у розчин, що пов'язано з їх амфотерними властивостями, та утворюють нестехіометричний осад. рН осадження гідроксидів нікелю та феруму є подібними, тому область існування на діаграмах більша. Оскільки гідроксид цинку осаджується при більш низькому рН, а потім переважно розчиняється при більш високому рН оптимальний діапазон рН від 9,2 до 10,4. Крім того, розглянуті діаграми Пурбе дозволили оцінити залежність областей стабільності оксидних, металічних фаз та розчинних форм у розглянутих системах від природи катіона в фериті.

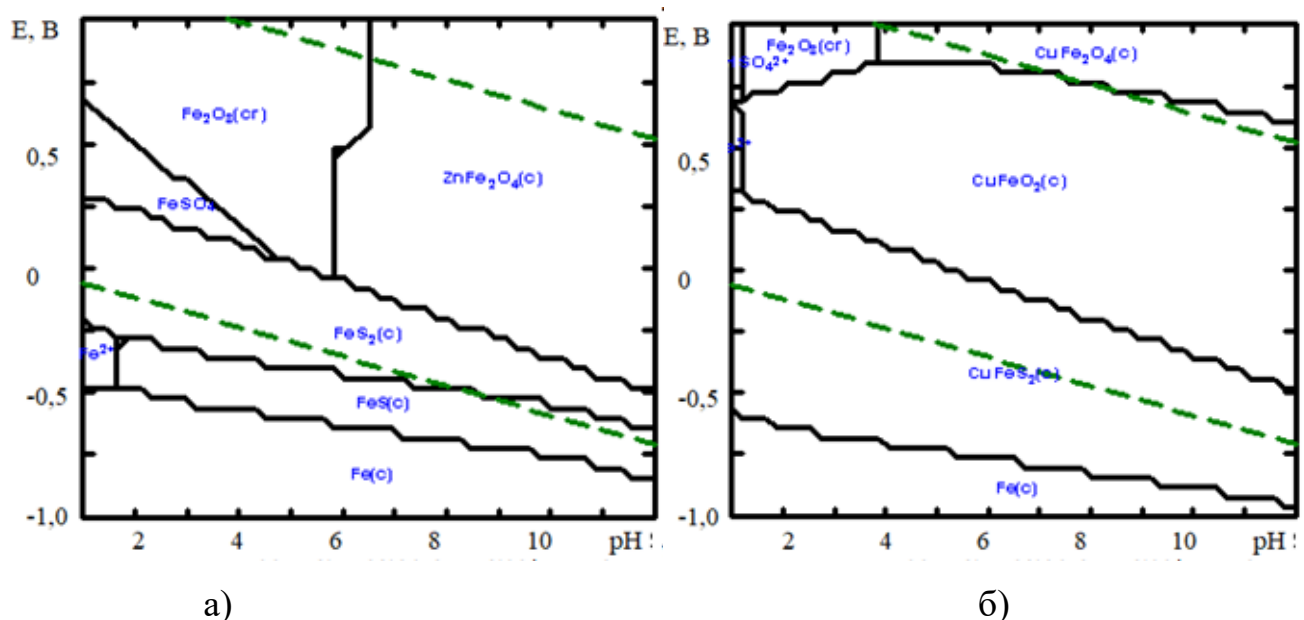


Рисунок 4.3 - Діаграми Пурбе заліза в системі Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} (а), Cu^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} (б)

Область існування ZnFe_2O_4 знаходиться в діапазоні рН 6-12 в окислювальному середовищі. В рідкій фазі цинк може існувати у вигляді іонів Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, HZnO^{2-} , ZnO_2^{2-} .

В системі $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ в твердій фазі можливе існування заліза, купрум(I) фериту, купрум(II) фериту. В інтервалі рН 1-12 термодинамічно стійким в неокислювальному середовищі є залізо, область існування міді на діаграмі відсутня внаслідок того, що потенціал окиснення міді значно вище ніж потенціал виділення водню з води. Але ферум і мідь легко окислюються, так як значення потенціалу відновлення кисню у всьому інтервалі рН значно вище ніж необхідний для окиснення сполук купруму та феруму. В інтервалі рН=4-12 термодинамічно можливе утворення CuFe_2O_4 , за менших значень рН=2-4 можливе окреме виділення немагнітного оксиду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, зниження рН до 1-2 призводить до існування розчинних форм феруму та купруму.

В ряді розглянутих катіонів $\text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ область існування оксидних сполук відповідно зменшується. Тобто теоретично розраховані області існування відбивають загальні закономірності утворення феритів. Але необхідно відзначити, що кристалічна структура феритних частинок формується не відразу, а через певний час. Відомо, що структура первинних частинок є аморфною [476]. Потім внаслідок гетерогенних реакцій відбувається процес кристалізації і формуються нанодисперсні кристалічні частинки. Таким чином, фазовий склад одержуваних кристалічних частинок обумовлений не тільки умовами утворення зародків і зростання аморфних частинок, але і умовами їх кристалізації. Отже необхідні додаткові експерименти по вивченню умов утворення шпінельних феритів.

4.2 Експериментальні дослідження процесу феритизації під дією КНП

4.2.1 Вплив вихідного рН розчину

Процеси окислення сполук феруму(II) є предметом багатьох досліджень. Полівалентність феруму та наявність великої кількості алотропічних форм

призводить до численних суперечливих результатів та дискусій. При окисленні суспензії ферум(II) гідроксиду відбувається утворення оксидних, гідроксидних та оксигідроксидних сполук феруму(III). Більшість оксидних сполук феруму не є магнітними. Одержання сполук феруму зі структурою шпінелі за низьких температур є досить складним технологічним завданням. Фазовий склад продукту реакції визначається природою використовуваного окислювача, швидкістю окислення, температурою ведення процесу, рН початку окислення, природи і концентрації осаджувача і вихідного розчину солі [490-493]. Попередні дослідження по отриманню феритів під дією ультразвуку, КНП, кисню повітря, дали змогу обрати ефективну технологію феритизації. Задачею даного розділу є вивчення основних закономірностей перебігу процесу окиснення двовалентних сполук феруму під дією КНП, встановлення впливу основних параметрів синтезу на фазовий склад осаду. Виявлення основних закономірностей процесу окиснення дасть змогу обрати оптимальні умови його здійснення.

Були виконано декілька серій експериментів. У першій серії досліджувався вплив вихідного рН (або співвідношення n) на кінетику процесу (рис. 4.4-4.12).

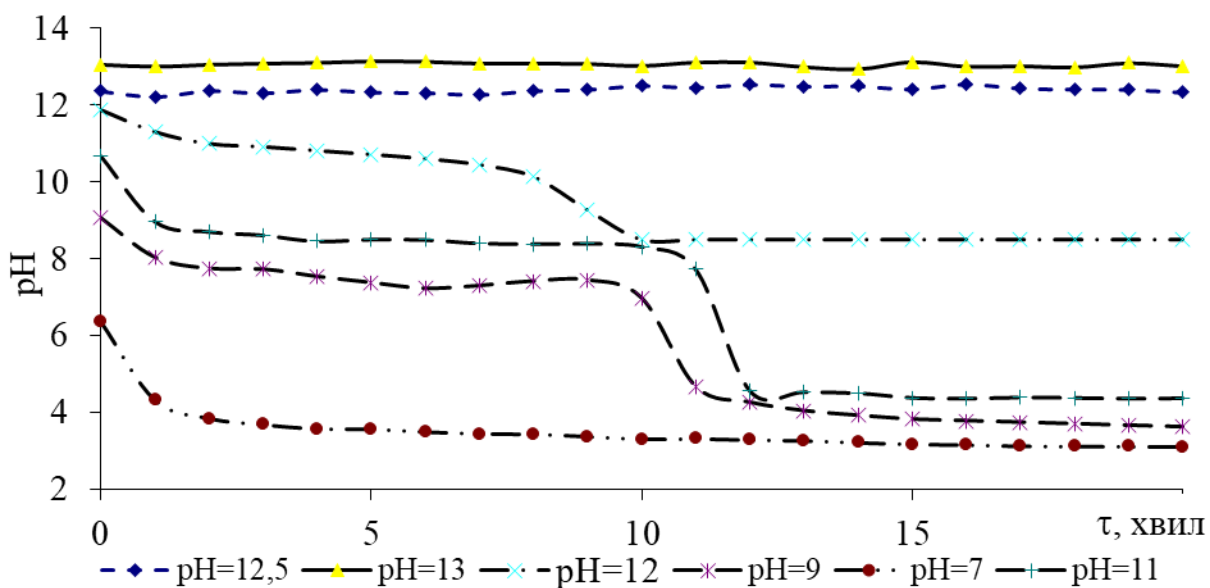


Рисунок 4.4 – Залежність рН від часу обробки КНП для початкових рН =7-12 в системі Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , $C[\text{FeSO}_4] = 0,5$ моль/л

В ході експериментів досліджувалась динаміка зміни рН в процесі феритизації в системах $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$. Як режим окислення був обраний рН-динамічний режим, коли рН розчину доводиться до певного значення, а потім реєструється його зміна. На рис. 4.4,4.5 показано, як змінюється рН у системі $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ при обробці КНП.

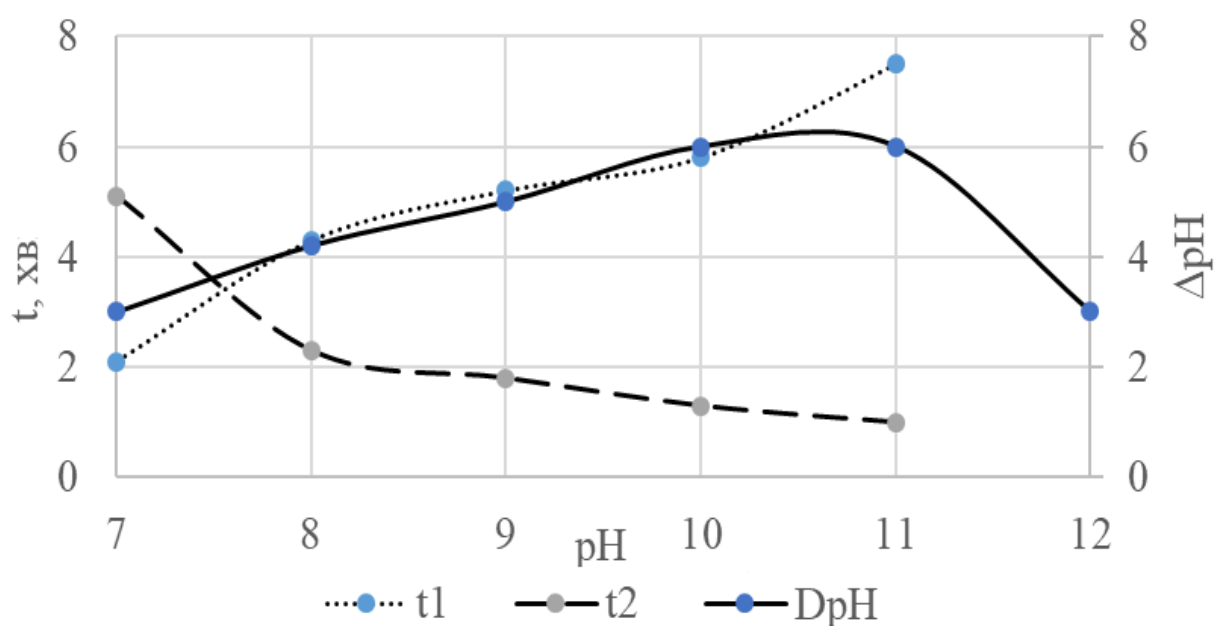


Рисунок 4.5 – Залежність часу повного окислення для першої стадії (1) та другої стадії (2) та загальної зміни рН від вихідного рН в системі $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$

Система, що вміщує тільки катіони ферум(II) була обрана у якості фонові, щоб встановити вплив не тільки кислотності середовища, але і присутності додаткових катіонів металів.

На рисунку 4.4 в системі $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ спостерігається спочатку стрімка зміна рН, а потім більш плавне зменшення рН з подальшою його стабілізацією. Падіння рН свідчить про проходження процесу окиснення феруму(II) до феруму(III). Подальше встановлення цих показників на постійному рівні показує досягнення рівноважного стану. У ході експериментів було

встановлено, що на диференціальній кривій зміни рН в процесі окислення спостерігаються характерні екстремуми (рис. 4.6-4.7).

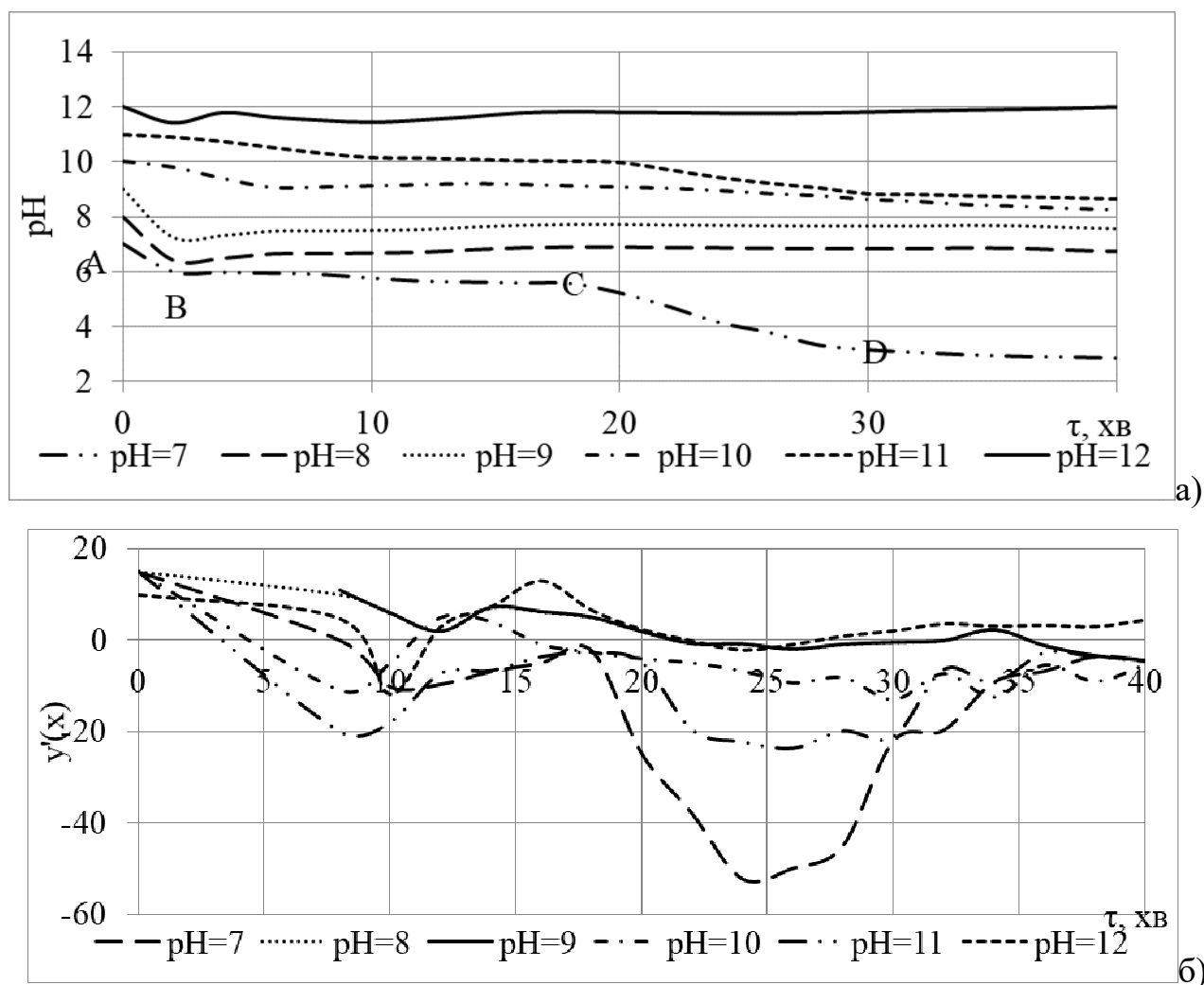


Рисунок 4.6 – Залежність рН від часу обробки КНП для початкових рН =7-12 в системі $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{C}[\text{FeSO}_4]/\text{C}[\text{CoSO}_4]=2$ (а) та відповідні диференційні криві (б)

При цьому перший відповідає початку утворення проміжного продукту, другий – формуванню кінцевого продукту. Інтервал часу між цими екстремумами може слугувати кінетичною характеристикою процесу перетворення проміжного продукту. Закінченням процесу окислення є стабілізація рН в часі. Для опису кінетики окислення були введені три величини: час окиснення по першій стадії (t_1), час окиснення по другій стадії

(t_2), середня швидкість зміни показника рН ($\theta_{\text{сер}} == \Delta \text{pH} / \Delta t$), яка визначається як відношення зміни одиниць рН до часу обробки. Залежність значення інтегральної середньої швидкості зміни рН від початкової кислотності розчину носить екстремальний характер, причому одночасно максимум значень $\theta_{\text{сер}}$ відповідає максимальній швидкості окиснення.

На диференційній кривій максимум відповідає певному перетворенню. Причому перший максимум – утворенню інтермедіату, другий – кінцевого продукту. Останнє можна пояснити тим, що на певному етапі процесу перетворення проміжних продуктів кількість вільних груп H^+ значна і в цій області швидкість зміни максимальна. Відповідно, зсув максимумів на кривій $y'(x) - t$ вліво зі збільшенням значення початкового рН відображає збільшення швидкості перетворення проміжних продуктів.

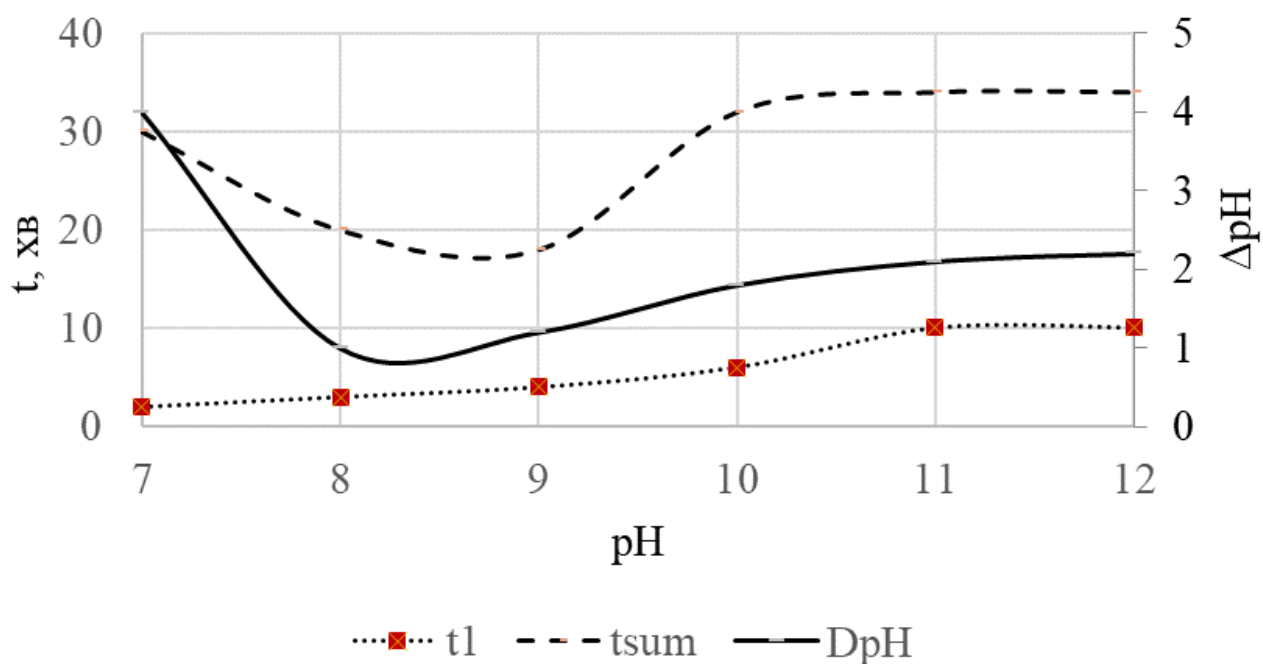


Рисунок 4.7 – Залежність часу повного окислення для першої стадії (1) та другої стадії (2) та загальної зміни рН від вихідного рН в системі $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$

На рисунку 4.6 показані зміни рН для системи $\text{Fe}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$. Загальний процес окислення іонів Fe^{2+} у розчині та суспензії складається з двох чітко виражених етапів. На рис. 4.6 початкова точка А відповідає утворенню

гетерополігідроксиду $[\text{Me}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{OH})_2]_n$. Точка В вказує на перетворення ГПГ в проміжну сполуку, трансформація якої закінчується в точці D. Точка D відповідає перетворенню на немагнітний ферум оксигідроксид, дефектну структуру типу маггеміту або шпінельну фазу фериту. Постійне значення рН забезпечується станом хімічної рівноваги між маточним розчином та продуктами реакції. Повне окиснення сполук ферум(II) призводить до різкого зниження рН в точці В, що вказує на закінчення всіх хімічних реакцій в розчині. На рисунку 4.6 відокремлені дві основні стадії, тобто існує два етапи трансформації $\text{Me}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{OH})_2$ – формування шпінельної структури, що відповідає точці D. Коливання рН на рис. 4.4 та 4.6 дуже схожі між собою, та відмінні від системи $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, яка представлена на рисунку 4.8.

Це означає, що загальна реакція окислення сполук в розчині складається з трьох різних етапів, які характеризувалися формуванням проміжної сполуки та подальшим формуванням ферум(III) оксигідроксиду. рН стрімко зменшується під час утворення проміжної сполуки з ГПГ та постійно зберігається без змін в процесі утворення гетитоподібної структури з гетерополігідроксидів. Швидкість гетерогенної реакції, яка розраховувалася за часом реакції, узагальнена на рисунку 4.7. Однак швидкість гетерогенної реакції для зразків з початковим $\text{pH}=7\text{-}8$ була меншою ніж для $\text{pH}=9\text{-}12$. Для визначення фазового складу необхідні експерименти по визначенню фазового складу утворених сполук та їх магнітних властивостей.

Загальним для всіх розглянутих систем є те, що різке зниження вихідного рН в розчині спричиняє утворення гетитоподібної структури, замість шпінельної. Можливість утворення гетиту можна пояснити кінетикою перетворенням гідроксидів (перша стадія реакції). Тобто наявність нестійких гетерополігідроксокомплексів сприяє утворенню саме оксигідроксидів.

По-друге, можливе також утворення гетиту, що викликане повільною швидкістю другої гетерогенної реакції, тобто лімітуючою є кінетика хімічного перетворення. Можна припустити, що утворення шпінельної фази можна

індукувати шляхом регулювання швидкості окиснення. Наприклад, утворення шпінельної фази можна було б збільшити шляхом повільного окиснення іонів Fe^{2+} в лужному середовищі, що залежить від стійкості попередньо утворених сполук. Було встановлено, що збільшення рН у розчині призводить до зниження швидкості першої гетерогенної реакції, як показано на рисунку 4.6 (а).

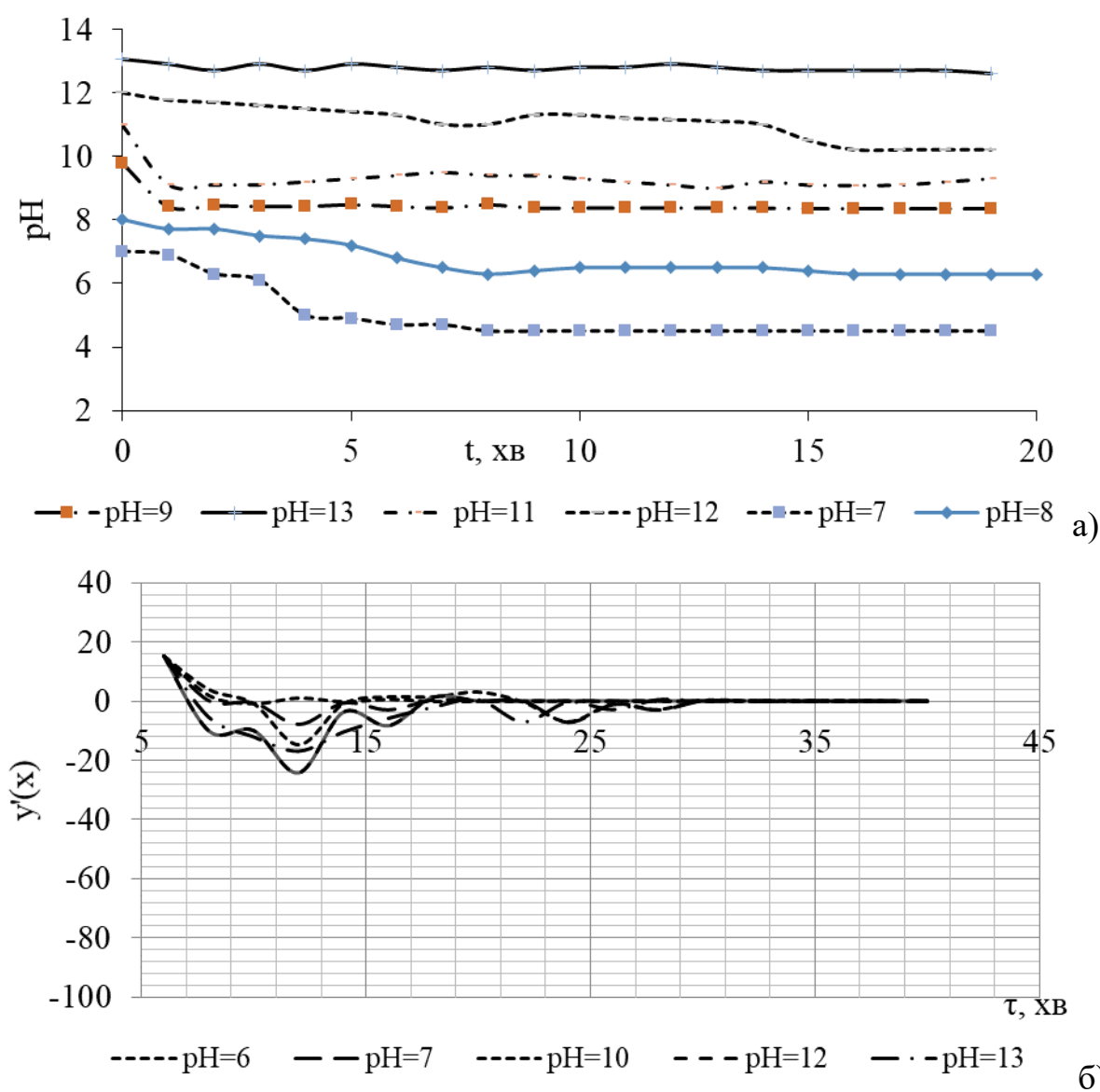


Рисунок 4.8 – Залежність рН від часу обробки КНП для початкових рН =7-12 в системі Ni^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , $\text{C}[\text{FeSO}_4]/\text{C}[\text{NiSO}_4]=2$ (а) та відповідні диференційні криві (б)

Зокрема, збільшення часу реакції t_1-t_2 , для перетворення ГПК в оксигідроксиди було досягнуто при низькому рН в результаті утворення нестійких гетерополігідроксокомплексів в складі вихідної речовини (табл. 4.2).

Тому збільшення швидкості реакції t_1 та зменшення швидкості гетерогенної реакції t_2 є передумовами для утворення ферум(III) оксигідроксиду та збільшення кількості гетиту у кінцевому продукті.

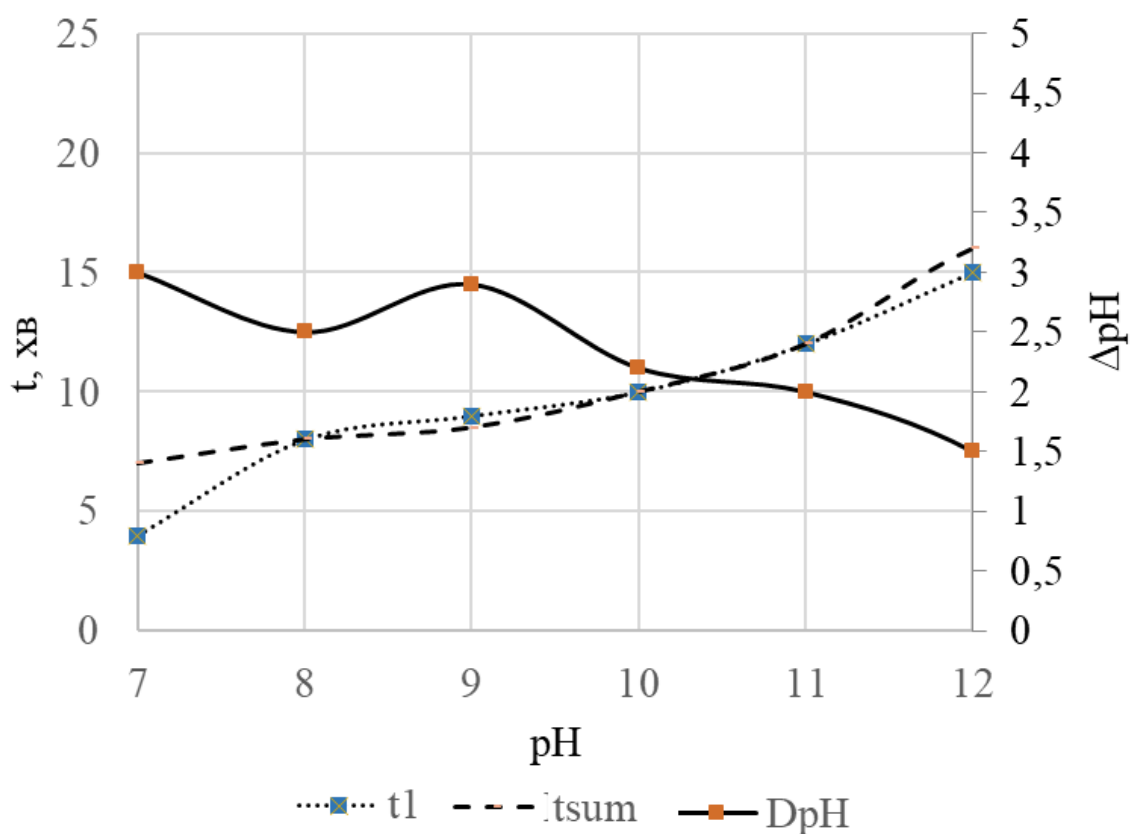
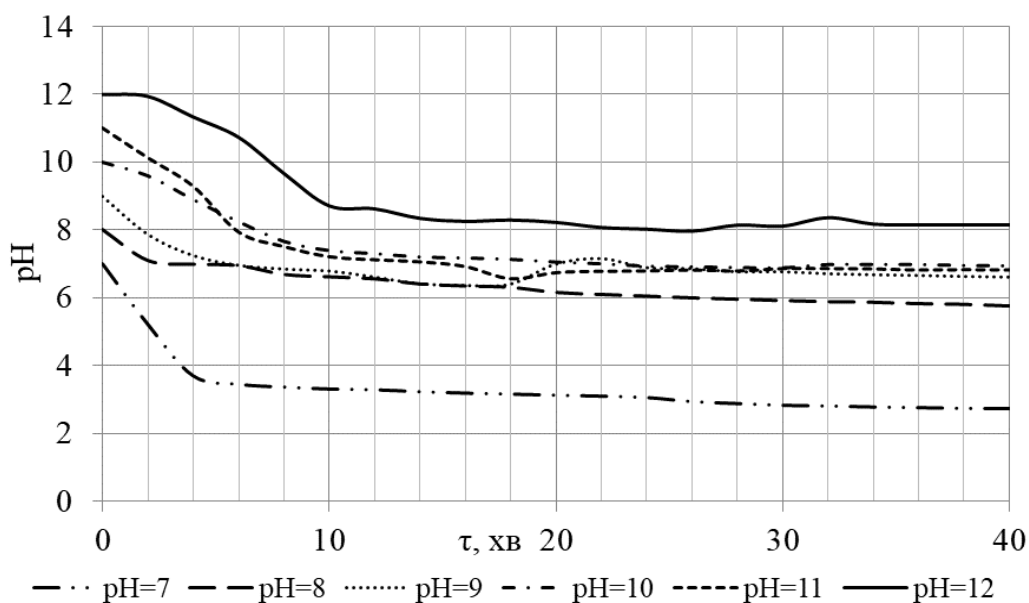


Рисунок 4.9 – Залежність часу повного окислення для першої стадії (1) та другої стадії (2) та загальної зміни рН від вихідного рН в системі $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$

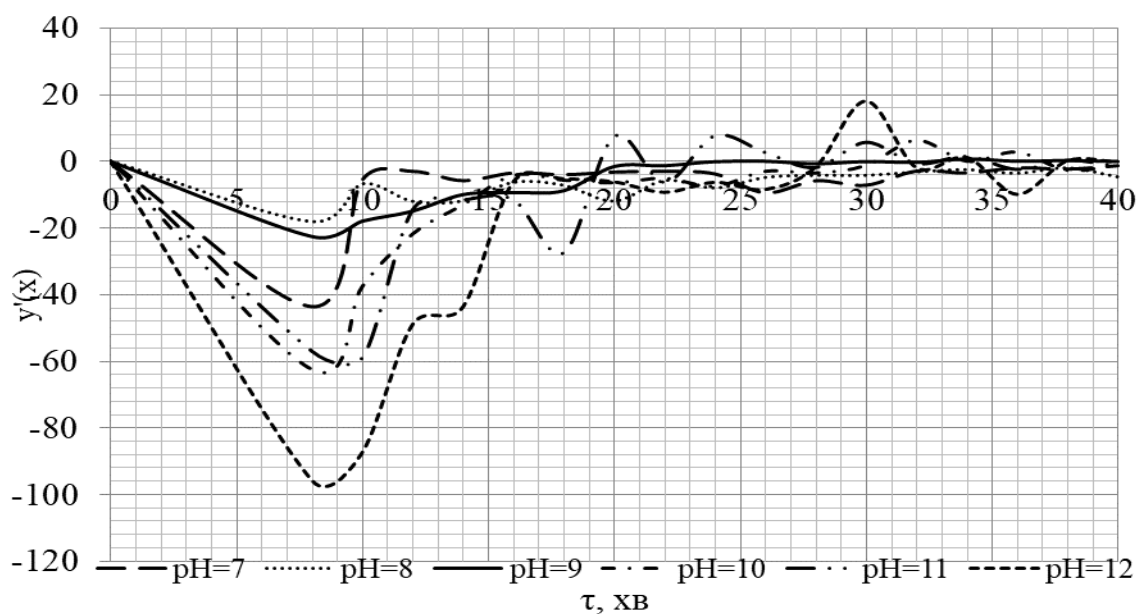
Раніше було встановлено [494,495], що лепідокрокит і акагеніт утворюються за допомогою дуже повільної реакції окислення іонів Fe^{2+} в кислому середовищі. Однак, коли реакція окислення іонів Fe^{2+} закінчується дуже швидко, лепідокрокит також може утворюватися як кінцевий продукт. Причина в тому, що сульфат-іони перебувають в структурі ПГК протягом

утворення ферум(III) оксигідроксиду оскільки швидкість реакції окислення занадто висока у порівнянні з внутрішньо дифузійними процесами, щоб видалити аніони SO_4^{2-} , що присутні в складі основної солі.

Зміна катіонів в ряду $\text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ в розчині призводить до збільшення швидкості першої реакції та зменшення часу другої реакції.



а)



б)

Рисунок 4.10 – Залежність pH від часу обробки КНП для початкових pH =7-12 в системі Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- , $\text{C}[\text{FeSO}_4]/\text{C}[\text{ZnSO}_4]=2$ (а) та відповідні диференційні криві (б)

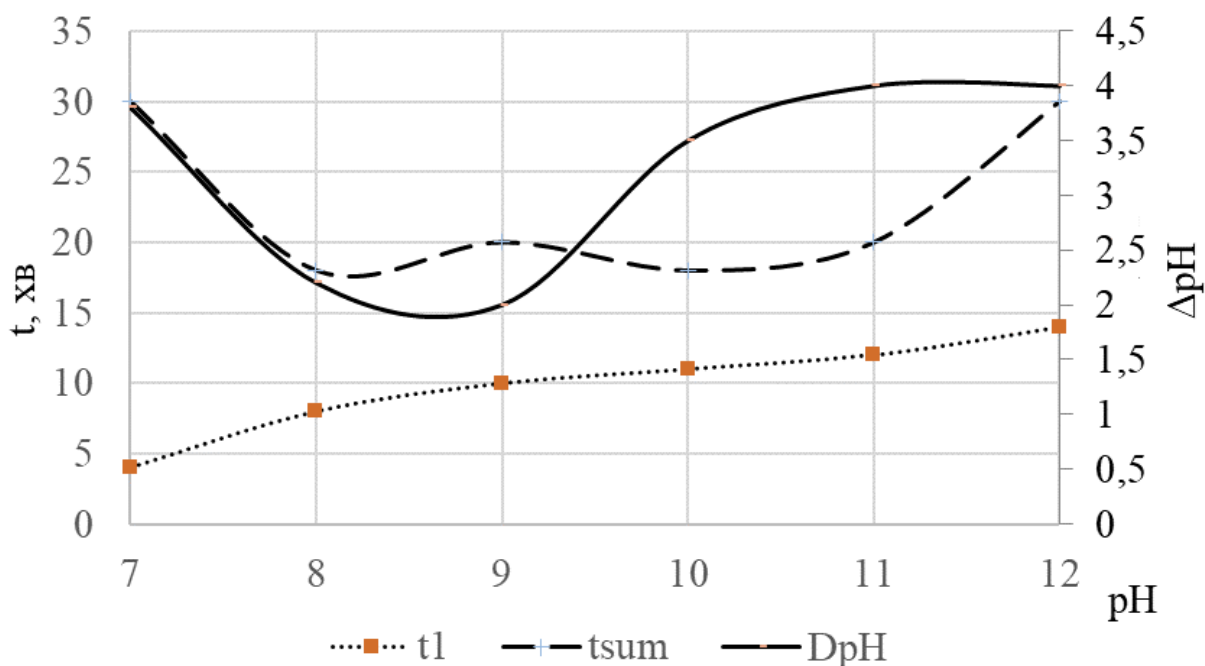


Рисунок 4.11 – Залежність часу повного окислення для першої стадії (1) та другої стадії (2) та загальної зміни рН від вихідного рН в системі Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-

Наведені залежності (рис. 4.10-4.11) дають уявлення про кінетику процесів в системі Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- .

Загальний час окислення та час окиснення по стадіям також дає змогу визначити деякі особливості процесу окиснення рН в системі Zn^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- в залежності від рН середовища.

На рисунках 4.11 представлено час окислення по першій стадії (t_1) та другій (t_2) в залежності від рН вихідного розчину. В кислому середовищі вивчення закономірностей не має прикладного значення. Тобто найменшим значенням рН було 7 і спостерігалось два характерних відрізка. В лужному середовищі час першої стадії значно збільшується. Тобто надлишкові OH^- групи в розчині відіграють значну роль у формуванні кінцевих продуктів. Аналізуючи криві зміни рН (рис. 4.10), можна також зазначити, що низькі значення рН дуже чутливі до впливу КНП і характеризуються високим нахилом. Саме в на таких кривих відзначався різка зміна рН для першої стадії.

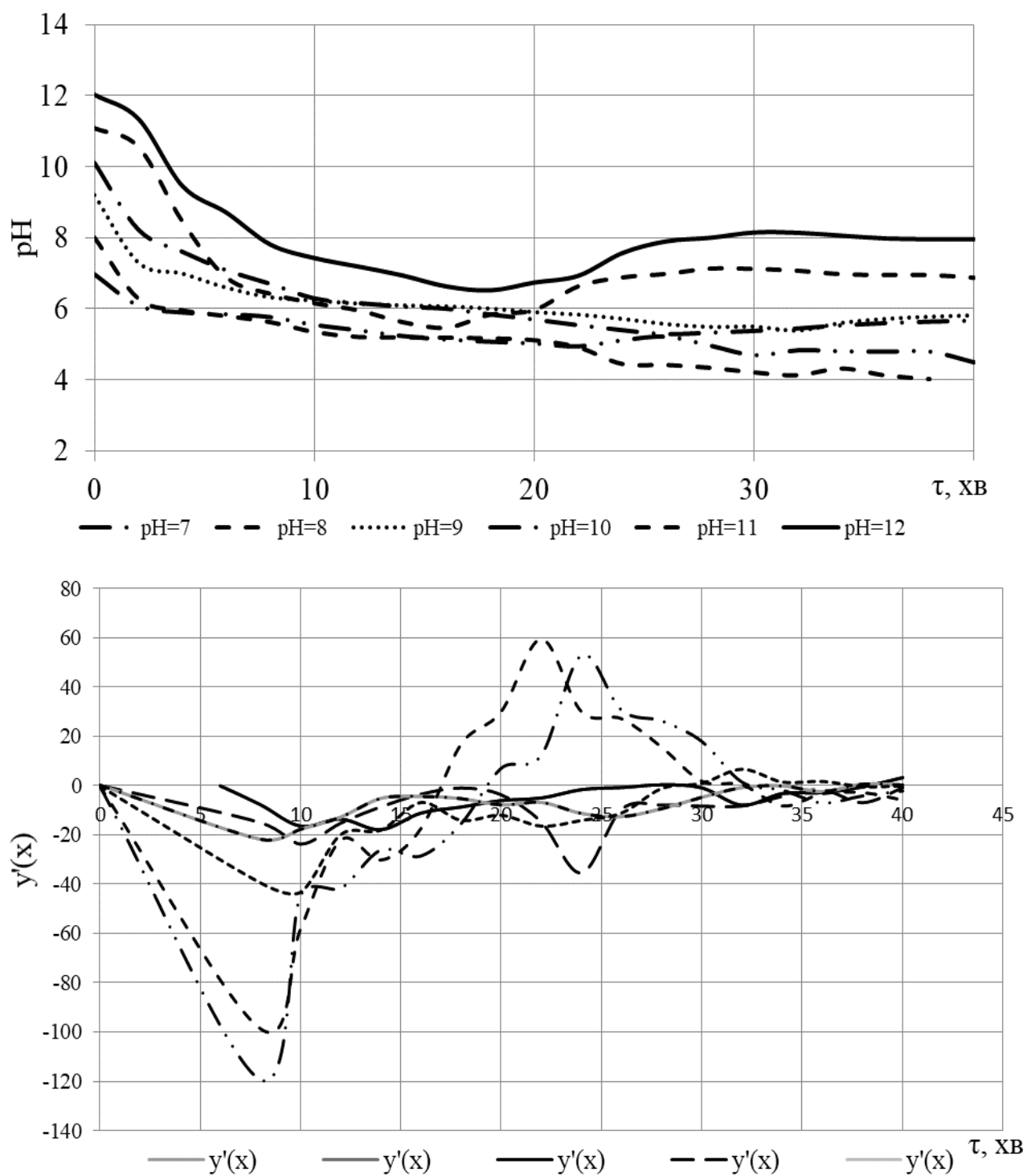


Рисунок 4.12 – Залежність рН від часу обробки КНП для початкових рН =7-12 в системі $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{C}[\text{FeSO}_4]/\text{C}[\text{CuSO}_4]=2$ (а) та відповідні диференційні криві (б)

Для системи $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ особливим є підвищення рН при окисленні з часом. Це можна пояснити суміщенням процесів окислення та відновлення ГПГ з часом.

Показники, що характеризують процес окислення – це час окислення по першій стадії і загальний час окислення в системах $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ і $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$. На рисунках 4.12-4.13 показано загальний час окислення в залежності від рН. В даному випадку наявна тільки одна стадія у всьому діапазоні рН. Спостерігається аномальне збільшення значення ΔpH зі збільшенням рН.

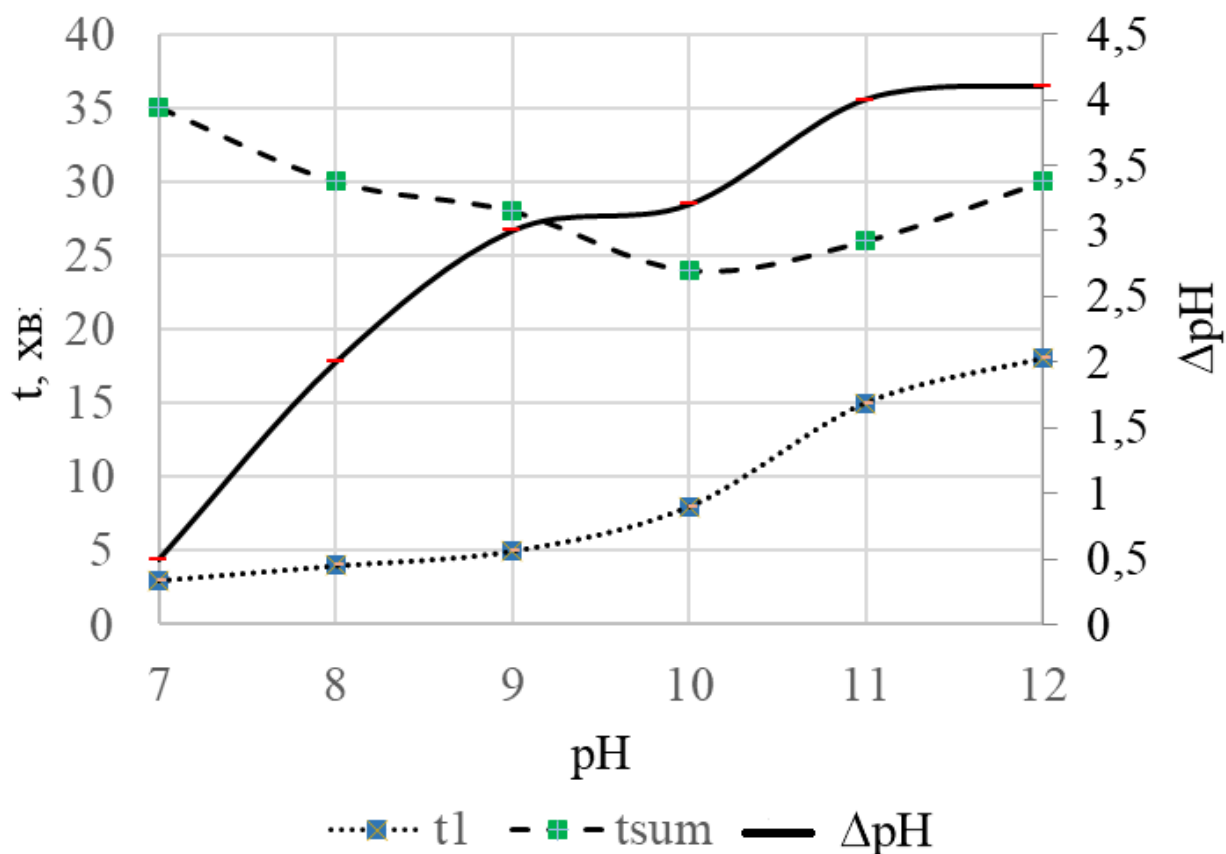


Рисунок 4.13 – Залежність часу повного окислення для першої стадії (1) та другої стадії (2) та загальної зміни рН від вихідного рН в системі $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$

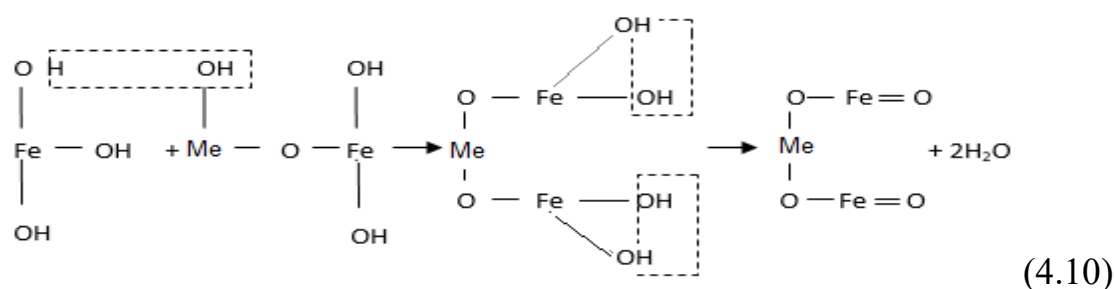
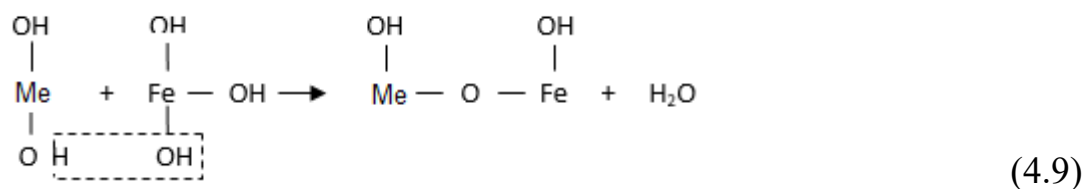
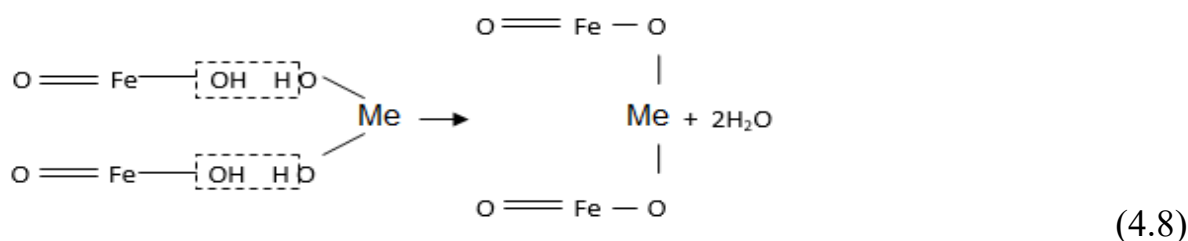
Тобто дуже важливим є можливість визначити яким чином змінюється стійкість гетерополігідроксидів в залежності від рН розчину. Це є основним для визначення доцільного рН окислення отриманих гетерогідроксокомплексів.

Численні експериментальні дані показали, що в залежності від рН вихідного розчину утворюються різні продукти, що перш за все пояснюється швидкістю окиснення. Швидке окиснення призведе до утворення оксигідроксидів, які не є цільовими сполуками. Окиснення за рН, що відповідає найстійкішим частинкам, дає змогу отримати кристалічні частинки феритів з високими магнітними характеристиками. Другий етап (рис. 4.7-412) майже не чутливий до вихідного рН, і можна зробити висновок, що саме перша стадія регулює процес окиснення і фазовий склад утворених сполук, що спостерігається на рис. 4.10 (а).

Тобто дуже інформативним є співставлення результатів вивчення залежності стійкості утворених гідросокомплексів від рН та кінетики окиснення від рН з метою визначення механізму феритизації.

Більшість запропонованих ланцюгів перетворень стосуються утворення феритів при гідротермальній обробці або окисненні. Наведені розрахункові дані щодо можливості співосадження в системі Co-Zn феритів, або Ni-Zn феритів [338, 479.], на основі близьких значень рН осадження відповідних гідроксидів. З такої точки зору не можна пояснити утворення шпінельних фаз з співосаджених гідроксидів, що спостерігали в системах NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 [496,497]. Механізм формування шпінельної структури при осадженні ферум(II) гідроксидів карбонатом натрію, пояснюють перебігом гетерогенної реакції, за яким спочатку утворюються кристалічні пластинки ферум(II) гідроксид карбонату, з подальшим утворенням $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Частинки феригідриту з часом зростають за рахунок розчинення пластинок ферум(II) гідроксид карбонату [498] Аналогічний механізм співосадження пропонують автори [499]. Коли є велика різниця в розчинності гідроксидів тривалентних і двовалентних металів утворення ПШГ відбувається шляхом розчинення тривалентного гідроксиду з наступним осадженням ПШГ. Коли продукти розчинності двох бінарних гідроксидів близькі, як у випадку системи Zn-Al, існує також можливість співосадження, що грає основну роль в утворенні ПШГ. Тобто на теперішній час основним впливовим фактором вважається добуток розчинності окремого гідроксиду або співпадіння рН осадження.

В роботі [500] також наведена інформація щодо взаємодії катіонів Me^{2+} з феригідритом за температури 60-70°C, що може призвести до утворення шпінельної фази. Вважалося, що зародкоутворення відбувається у водному шарі та потім частинки адсорбуються на поверхні феригідриту. Ріст відбувається за рахунок розчинення полігідроксокомплексів. Однак у літературних джерелах немає жодного висновку щодо найсуттєвішого фактора, що визначає ступінь співосадження. Очевидно, що ступінь сформованості кінцевого фериту визначається першою головною стадією технології отримання - співосадженням. Наукові групи мають різні погляди щодо цього питання, але домінуючою є уява, що визначним є схожість рН осадження, валентностей і іонних радіусів катіонів. За високих температур в умовах можливого самовільного окислення сполук феруму можна розглядати формування феритів зі співосаджених гідроксидів за механізмом трансформації гетита. Цей механізм є найбільш вживаним і найчастіше використовується для пояснення особливостей утворення фериту [501]. Можна припустити наступну схему перетворень:



Дані рівняння показують, що в процесі утворення шпінелі на початку утворюються проміжні сполуки, гідроферити. Тобто реакцію утворення фериту можна розглядати як взаємодію багатоосновної основи і кислоти, а сам ферит як метал(II) ферит.

Але механізм утворення феритів набагато складніший і не зводиться до чисто топохімічної реакції, особливо для багатостадійного механізму утворення з двовалентних солей. Вивчення реакцій (4.8-4.10) ускладнюється тим, що сполуки ферум(II) нестабільні, схильні до окиснення, і зазвичай одночасно відбуваються два паралельні процеси: утворення феритів і окиснення ферум(II) гідроксиду до ферум(III) оксигідроксиду.

Швидкість обох реакцій по різному залежить від рН розчину, температури, наявності домішок та інших умов. Загальна швидкість визначається швидкістю лімітуючої стадії.

Наукова група [502] запропонувала метод вивчення механізму росту частинок ферум гідроксиду за допомогою рентгенівського синхрофазотрона за низьких температур. В роботі визначені деякі параметри, що впливають на ступінь співосадження катіонів в ферум(III) оксидах, з точки зору подібності ступеня окиснення і іонного радіусу катіонів, наявності структурних дефектів, визначальних умов синтезу (рН, температура, $n = \text{Me}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). У випадку заміни ізоморфних катіонів в ферум(III) оксигідроксиді, природа катіону визначає ступінь співосадження.

Більшість авторів вважають, що механізм формування феритів відбувається по адсорбційному механізму, шляхом вбудовування катіонів в структуру магнетита.

Можливість співосадження та вбудови в кристалічну решітку магнетиту вивчали [503] для малих кількостей катіонів (<1%) Co, Ni, Zn, Cu, Mn і Cd. Рівномірний розподіл різних елементів у кристалах магнетиту, досліджених послідовною процедурою осадження-розчинення, було виявлено у випадку Co, Ni та Zn.

Однак Cu, Mn і Cd, як правило, накопичувались біля поверхні частинок магнетиту. Автори пояснювали це явище нижчою електронегативністю Cu^{2+} та його здатністю проявляти ефект Яна-Теллера та більшими іонними радіусами Mn^{2+} та Cd^{2+} , що може бути причиною їх нерівномірного розподілу в кристалах магнетиту. Аналогічні результати були отримані для гетиту та гематиту при інкорпорації катіонів Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} [504]. Щоб пояснити поведінку введення невеликої кількості металів (1-15%), автори [505] наводять значення ковалентності цих металів по ряду Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} . За винятком Mn^{2+} , розглянуті іони металів стабілізували феригідрит і збільшували кількість гематиту в продукті реакції. Автори пояснювали стабілізуючу здатність цих іонів зі збільшенням ковалентності цих металів по ряду. Маючи більше 15% двовалентного іона металу, феригідрит перетворюється на шпінельну фазу за механізмом розчинення-осадження. Запропоновані механізми формування фериту неможливо використовувати для випадку одержання феритів за технологією осадження з наступною обробкою КНП.

4.2.2 Встановлення механізму феритизації в системі Ni^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-

Дослідження проводилися з використанням методики фізико-хімічного аналізу з застосуванням методу залишкових концентрацій, вимірювання рН, вимірювання оптичної щільності і електропровідності.

Для оцінки впливу КНП проводили дві серії дослідів - з обробкою отриманого осаду КНП і без обробки. Результати експериментів представлені в таблиці 4.2. Дані, отримані за допомогою методу залишкових концентрацій без КНП на рисунку 4.14.

Як впливає з отриманих даних утворення ГПГ перебігає через декілька проміжних стадій, що детально розглянуто в розділі 3. З нахилу кривої осадження катіонів металів видно, що майже при відношенні $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}] = 1,8$, випадає основна сіль складу $5\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeSO}_4$.

У точці при $[\text{OH}^-/\text{Fe}^{2+}]=2$, закінчується утворення полігідроксокомплексів, і в розчині з'являються вільні OH^- групи. Осад гідроксиду не поглинає луг, що підтверджується нахилом кривої вмісту OH^- на рисунку 4.14.

Таблиця 4.2 – Залежність фазового складу і магнітних характеристик при різних значеннях n

n	pH до обробки КНП	pH після обробки КНП	колір суспензії до обробки	колір суспензії після обробки	Магнітні властивості до обробки	Магнітні властивості після обробки
0,12	0,7				-	-
0,23	0,8				-	-
0,29	1,2	1,2			-	-
0,35	1,5	1,5			-	-
0,47	2,5	2,54			-	-
0,58	4	2,65			-	-
0,70	5,2	2,68			-	-
0,82	6,66	2,68			-	-
0,99	6,6	2,76			-	-
1,23	7,38	5,73			слабкі	-
1,46	6,79	5,93			слабкі	-
1,64	7,14	5,85			-	-
1,75	8,00	6,35			-	-
1,81	8,17	6,56			-	-
1,87	8,18	7,27			-	магнітні
1,93	9,50	8,29			-	магнітний
1,99	10,84	9,48			-	дуже магнітний
2,05	12,29	10,47			-	дуже магнітний
2,10	12,56	11,91			-	магнітний
2,34	12,92	12,52			слабкі	-
3,74	13,05	12,83			-	-

Результати дослідження системи $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ потенціометричним методом (табл. 4.16) підтверджують висновки, отримані за допомогою методу залишкових концентрацій. При співвідношенні $[\text{OH}^-/\text{Fe}^{2+}]=1,8$ спостерігається

плато, відповідне утворенню основної солі, при співвідношенні $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}] = 2$ відбувається повне осадження у вигляді полігідроксокомплексів (стрибок потенціалу на рис. 4.15). Вищесказане підтверджується ходом зміни концентрації іонів Fe^{2+} і Ni^{2+} в розчині в процесі осадження. До відношення $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]=1,8$, концентрація катіонів поступово зменшується, потім іони стрибкоподібно зникають. Потрібно відзначити також, що крива титрування відображає утворення, як гідроксиду, так і основний солі. Як видно з рис. 4.17, крива електропровідності в системі $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, на відміну від кривої, отриманої потенціометричним методом, складається з двох частин: I, II. На цей раз утворення основної солі $9\text{Me}(\text{OH})_2\text{MeSO}_4$ не фіксується. Це, очевидно, обумовлено тим, що в даному випадку зміна електропровідності розчину пов'язана зі збільшенням концентрації іонів OH^- , яка починаючи з $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]=2$ зростає.

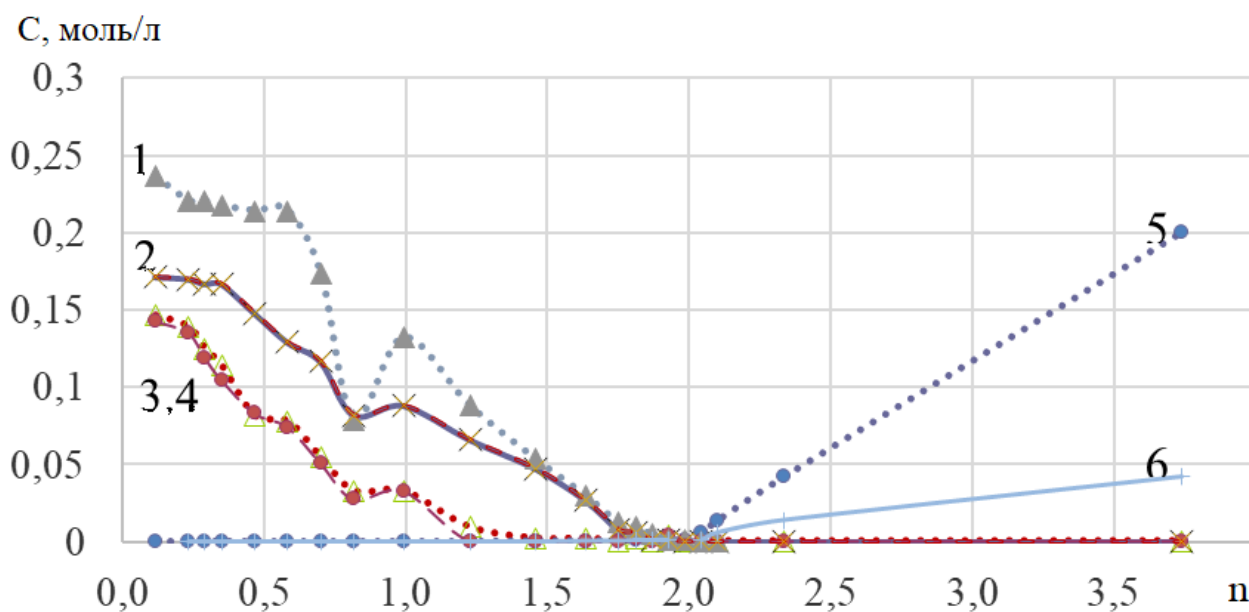


Рисунок 4.14 – Залежність залишкових концентрацій від молярного співвідношення $n = [\text{OH}^- / \text{Me}^{2+}]$ в системі $\text{FeSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$: 2,4,6 - під впливом КНП 1,3,5 - без додаткової обробки

При вивченні процесу при дії КНП встановлено, що криві носять подібний вид, але мають певні відмінності. Крива потенціометричного

титрування (рис. 4.16) має два основних стрибка. Для осадження без додаткової обробки (1а) спостерігається перший пік при $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]=0,2$ відповідний нейтралізації вільної кислоти і початку утворення осаду. Другий стрибок титрування при $[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]=2,0$ відповідає закінченню процесу осадження катіонів металів з розчину в осад. На кривій 1 є зміщення першого стрибка на 1,25 од. рН, пов'язаний з утворенням проміжних сполук ферум (III).

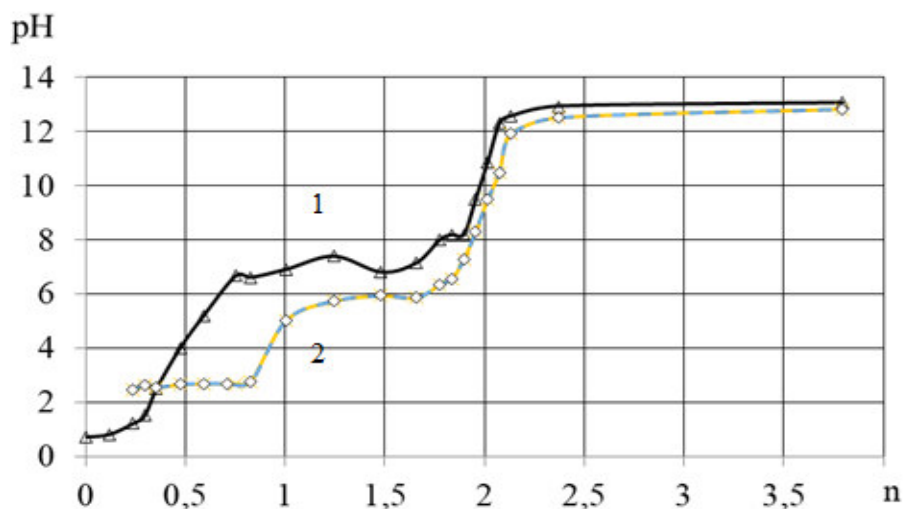


Рисунок 4.15 – Залежність рН від мольної співвідношення $n=[\text{OH}^-/\text{Me}^{2+}]$ в системі $\text{FeSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$: 1-без додаткової обробки; 2 під впливом КНП

dpH/dn

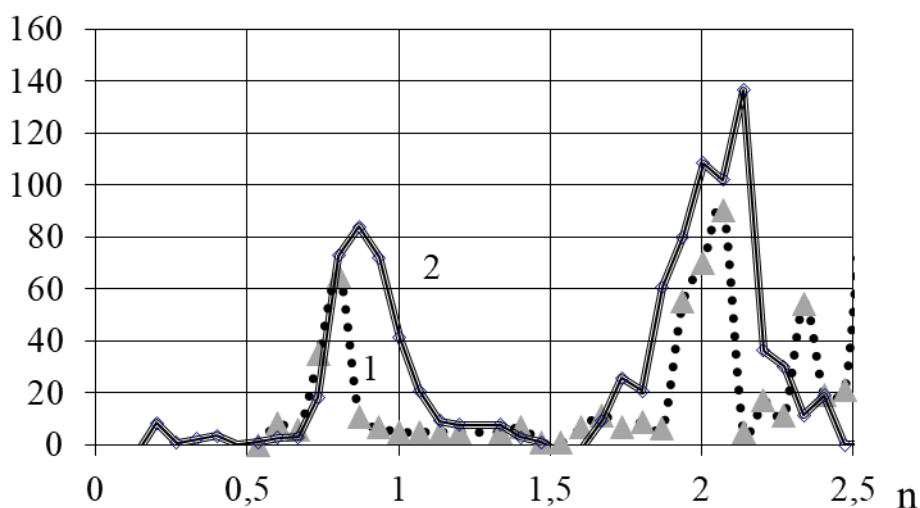
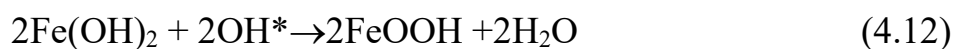


Рисунок 4.16 – Залежність першої похідної рН від молярного співвідношення $n = [\text{OH}^- / \text{Me}^{2+}]$ в системі $\text{FeSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$: 1-без додаткової обробки; 2 під впливом КНП

Використання чисельного диференціювання дозволило уточнити значення співвідношень при яких відбувається формування хімічних сполук.

За $n=1,8$ ГПГ двовалентних металів утворюються як вихідний продукт і подальше його перетворення залежить від величини n . За допомогою метода остаточних концентрацій ідентифіковано основний сульфат $4\text{Me}(\text{OH})_2 \text{FeSO}_4$, для $2 > n > 1,8$. В розчинах при $\text{pH}=7-8$ переважним кінцевим продуктом є гетитоподібна структура (рис. 4.18 б).

На кривій 1а при $n = 0,5$ і $n = 1,8$ і $2,0$, а на кривій 1б чіткі піки при $n = 1,3$ і $n = 2,2$. Тобто при осадженні без обробки можливе формування основних сульфатів і полігідроксокомплексів (II). При обробці КНП при $1,3$ утворюється ферум (III) оксигідроксид при $n = 2,2$ ферит нікелю.



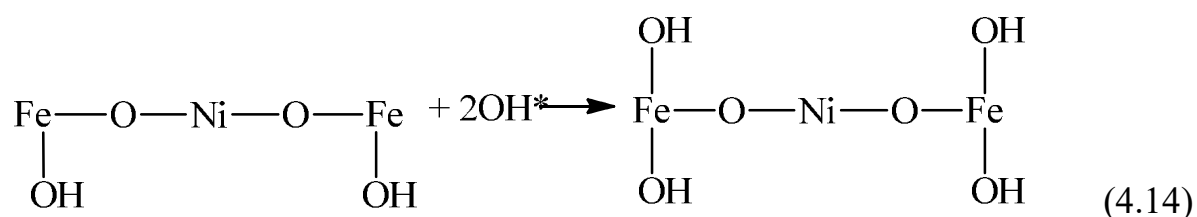
Зниження pH на ділянці $1,0-1,3$ при використанні КНП пояснюється тим, що електроліз води проходить по анодному механізму відповідно до реакції:



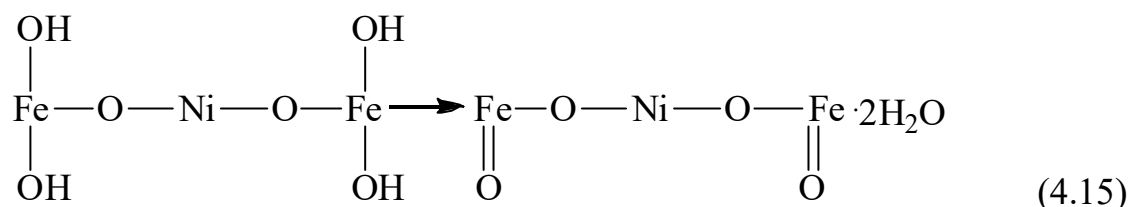
Крім того, обробка КНП ініціює процеси окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} , які призводять до зниження кислотності середовища.

Аналізуючи рисунок 4.16, можна припустити, що в обох випадках на початкових стадіях осадження утворюються полігідроксокомплекси, і при подальшому збільшенні pH відбувається гетерополіядерне осадження. Кінцевим продуктом осадження при використанні КНП є гідроферит, без – полігідроксокомплекси феруму і нікелю. Оскільки іони нікелю і феруму знаходяться в розчині у вигляді аквакомплексів $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в

розчині відбувається наступне взаємодія за механізмом, що детально розглянуто в розділі 3. Далі перебігає реакція окиснення проміжної сполуки:



Наступною є реакція утворення фериту нікелю:



Таким чином, без впливу КНП кінцевим етапом є реакція утворення ПГК. При обробці КНП можливе утворення ферум(III) сульфату, ферум(III) гідроксиду (4.11), гетиту (4.12) при низьких рН і фериту нікелю по реакції (4.15), що пояснюється можливістю перебігу відомих хімічних реакцій, ініційованих розрядом при рН = 5-8 (табл 4.1). При більш високих значеннях рН можна припустити переважний перебіг реакції 4.15. Швидкість перебігу реакції (4.14) визначає можливість утворення фериту нікелю, оскільки лімітуючою в представлений схемі є стадія окислення двовалентних сполук нікелю і феруму.

Кондуктометричний метод в деяких випадках дозволяє більш повно розкрити етапи хімічної взаємодії. Як видно з рис. 4.17, крива електропровідності в системі $\text{FeSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, як і крива, отримана потенціометричним методом, складається з декількох частин.

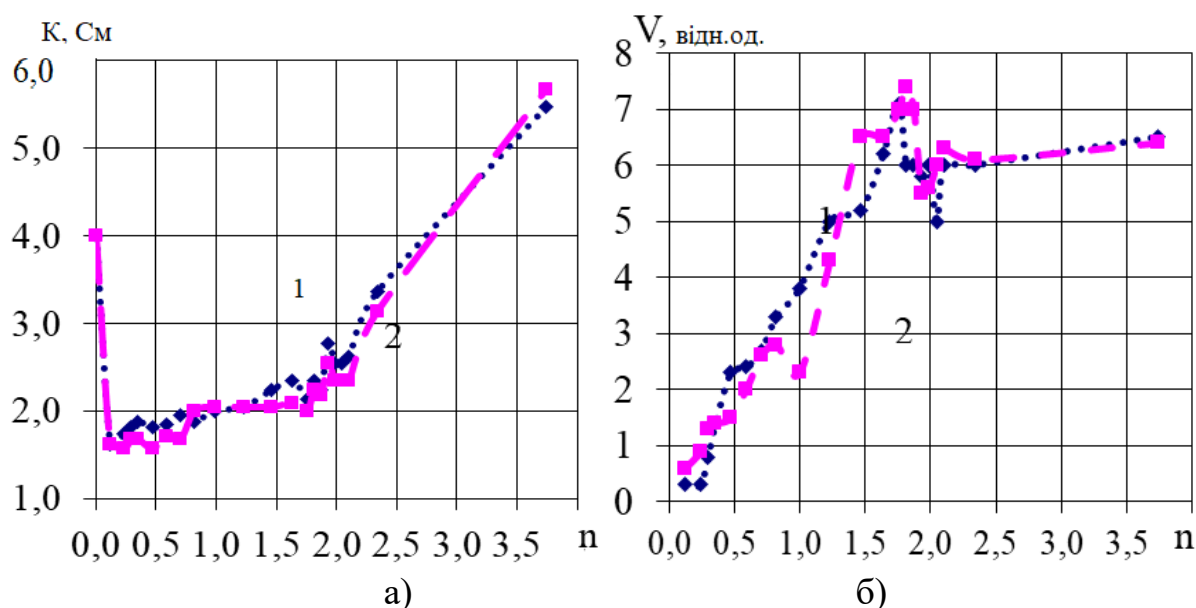


Рисунок 4.17 – Залежність уявного об'єму осаду а) і електропровідності б) від молярного співвідношення $n = [\text{OH}^- / \text{Me}^{2+}]$ в системі $\text{FeSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$: 1 - під впливом КНП 2 - без обробки

Фіксується утворення на початковій стадії в розчині ферум(II) і нікель(II) гетерогідроксополімерів при співвідношенні 1,2, подальше зменшення значень електропровідності пов'язано з формуванням фериту нікелю. Збільшення електропровідності при $n=2,5$ при осадженні без обробки можна пояснити закінченням формування ферум(II) гідроксиду, формування фериту нікелю під дією КНП відбувається до $n = 2,5\text{-}2,8$.

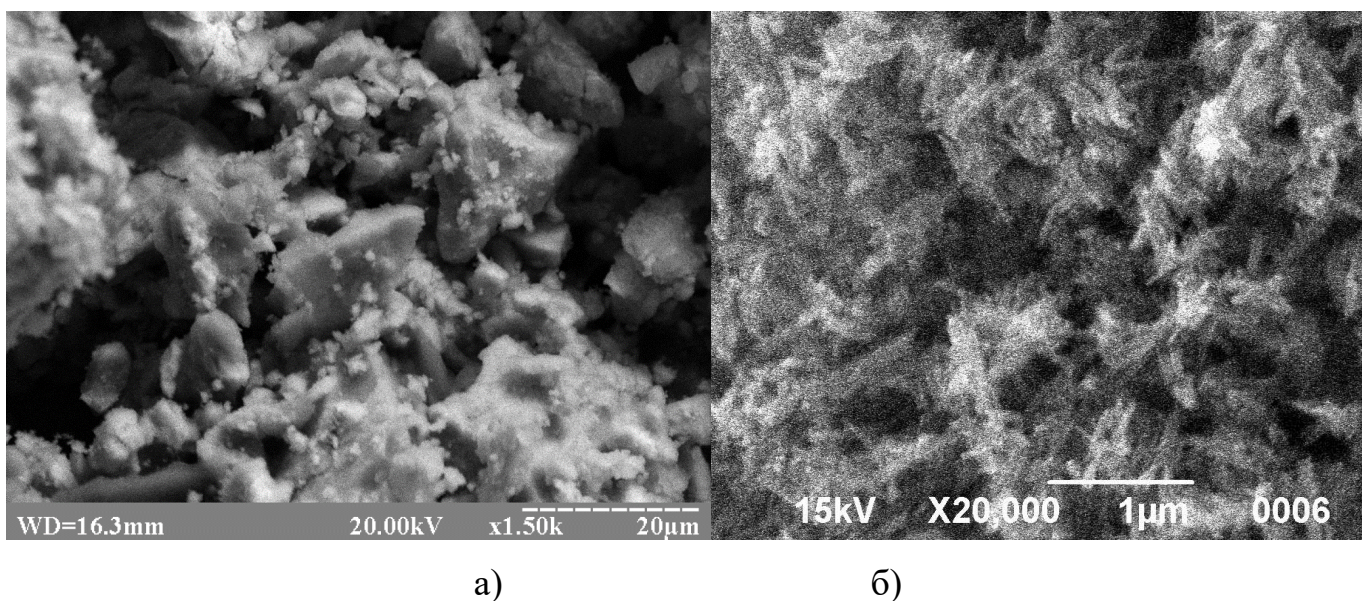


Рисунок 4.18 – Мікрофотографії зразків фериту нікелю (а), отриманого обробкою КНП за $\text{pH} = 11,5$ (а) та гетитоподібної структури за $\text{pH} = 8$ (б)

Хімічне осадження може також ілюструватися діаграмою уявний об'єм осаду-мольне співвідношення компонентів. Об'єм гідратованого осаду залежить від ступеня його кристалічності. При використанні КНП криві мають чіткий перегин в точці, що відповідає утворенню гідроксополімерів і фериту нікелю. Мінімальний обсяг осаду відповідає формуванню фериту нікелю при $n = 2,2-2,5$. Отриманий ферит нікелю складається з агломератів неправильної форми (рис.4.18).

Таким чином, формування феритів виду $Me^1_xMe^2_{x-1}Fe_2O_4$, що містять декілька катіонів металів ускладнене тим фактом, що одночасно беруть участь кілька різних катіонів. Тобто, основний процес складається з реакції осадження, в якій катіони в водному розчині зв'язуються разом через олові або оксигенові місточки, такі як OH^- або O^{2-} . Послідовність стадій докладно описана в розділі 3, і важливо встановити механізм дії КНП на утворені гетерополігідроксокомплекси.

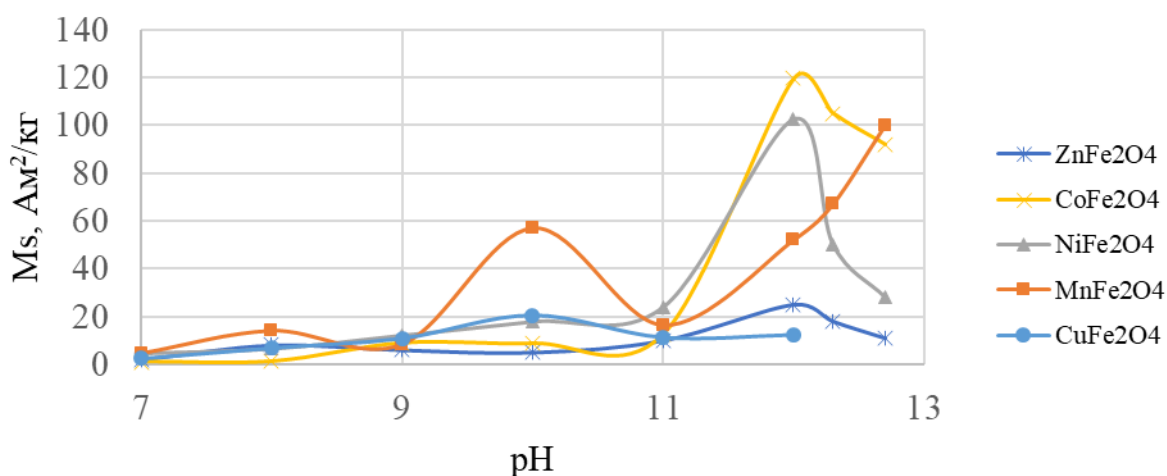


Рисунок 4.19 – Сумісний графік залежності намагніченості насичення від показника pH

Отримані результати показують, що вихідне pH обирається виходячи зі стійкості утворених комплексних сполук (рис.4.19). Перша стадія це утворення мономерів $Me(OH)_2$, концентрація яких швидко зростає з додаванням лугу. Вони поєднуються з іншими видами мономерів для утворення поліядерних

структур з оксигеновими містками (оксоляція), реакція перебігає до зв'язування всіх іонів металів в гетерополіядерні гідроксокомплекси.

4.3 Дослідження впливу параметрів феритизації на властивості феритів

4.3.1 Визначення оптимальних умов феритизації в системі $\text{CoSO}_4\text{-FeSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$

Для вивчення впливу умов синтезу на феритизацію були виконані експерименти з використанням методу математичного планування експерименту. Методика проведення експериментів докладно описана в розділі 2. Отримані результати, що наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Узагальнена таблиця основних магнітних характеристик феритів

№ з/п	t	час	рН	Ms, Ам ² /кг	Нс, Ерстед	D,A	Кп	Ms, Ам ² /кг	Нс, Ерстед	Ms, Ам ² /кг
				CoFe ₂ O ₄				Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄		NiFe ₂ O ₄
1	1	1	1	138,1	800,6	462	32,72	48,169	750	120
2	-1	1	1	118,1	698,5	506	37,66	35,88	720	53,64
3	1	-1	1	66,1	1136,0	429	41,49	93,11	650	70,58
4	-1	-1	1	53,2	801,0	437	40,69	28,4	650	35,29
5	1	1	-1	65,9	398,9	246	24,78	29,12	90	45,177
6	-1	1	-1	8,1	187,2	165	11,41	3,29	130	10,12
7	1	-1	-1	25,9	123,3	195	15,49	20,87	80	14,11
8	-1	-1	-1	13,4	147,35	168	18,92	46	70	5,02
фактор		назва		Одиниці вимірювання		Значення				
						максимальне		мінімальне		
X ₁		температура		°C		40		20		
X ₂		час обробки		min		20		5		
X ₃		рН				12,0		8,0		

Розглянемо процес феритизації в системі $\text{FeSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$. Фазовий та структурний аналіз синтезованих феритів було підтверджено за допомогою вимірювань рентгенівської дифракції та представлено на рис. 4.20(а,б), 4.21 (а – в).

Отримані результати рентгенофазового аналізу показали, що кубічний CoFe_2O_4 належить до просторової групи $\text{Fd}3\text{m}$ зі структурою шпінелі. Дифракційні піки, розташовані при значеннях 2θ 30, 35, 37, 43, 57 і 62° , передають відповідні площини кристалів (220), (311), (222), (400), (511) і (440) відповідний зі стандартом JCPDS 22-1086 для зразків 1,2,4. Додаткові піки, відповідні пікам у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для зразків 1,2 спостерігалися за $\text{pH} = 8$. Однак у 4 зразку, також, присутня слідова кількість $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

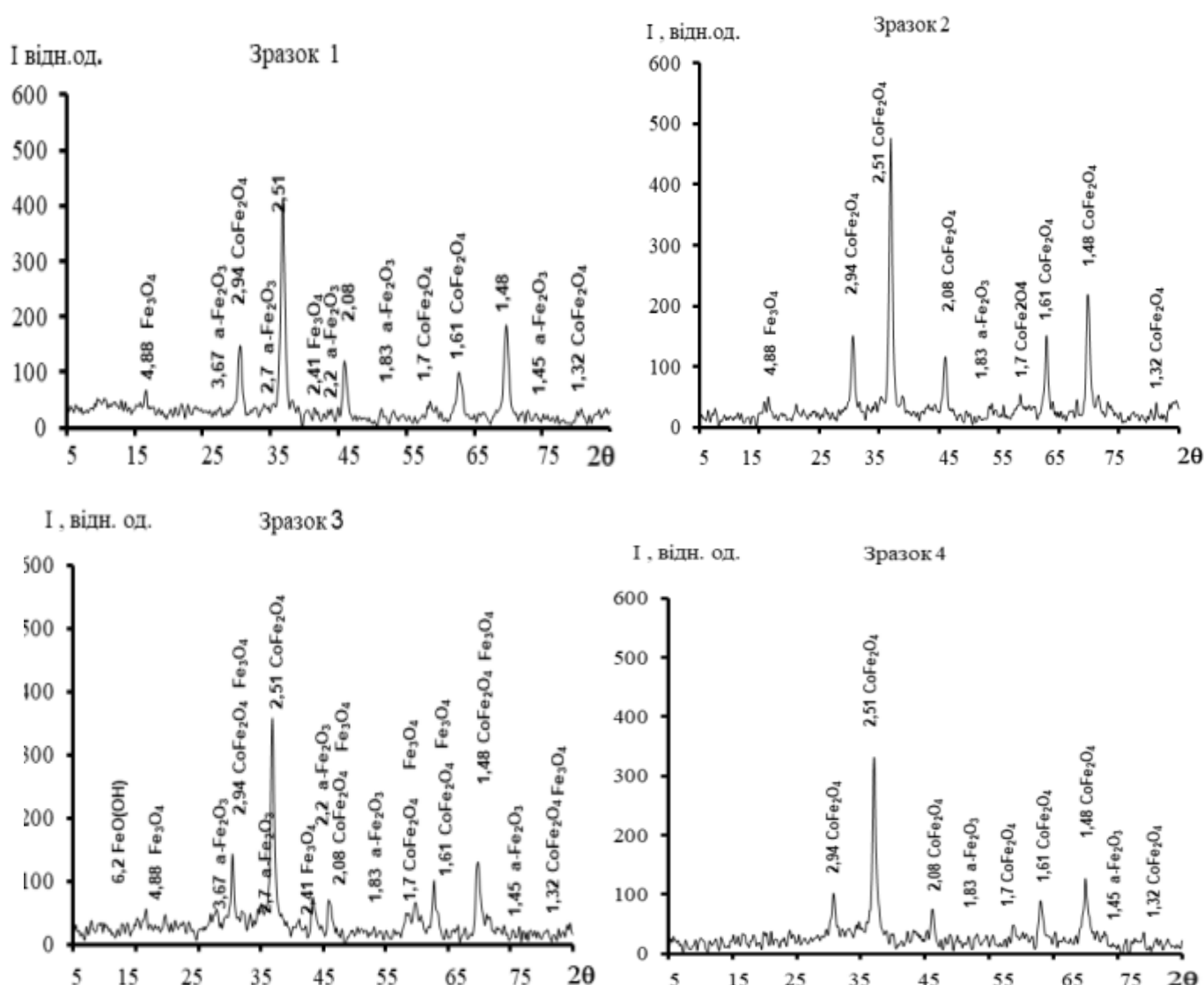


Рисунок 4.20 – Рентгенівські дифрактограми зразків CoFe_2O_4 , синтезованих за допомогою КНП (зразки 1-4)

Зразки, отримані за $pH=8$, мають більш широкі піки, ніж ті, що спостерігаються у зразках, отриманих за $pH=12$, що вказує на те, що за допомогою методу обробки КНП утворюються структури з меншим розміром кристаліту. Порошки, отримані за $pH=12$, мають більш інтенсивні піки, що характерно для добре кристалізованого матеріалу.

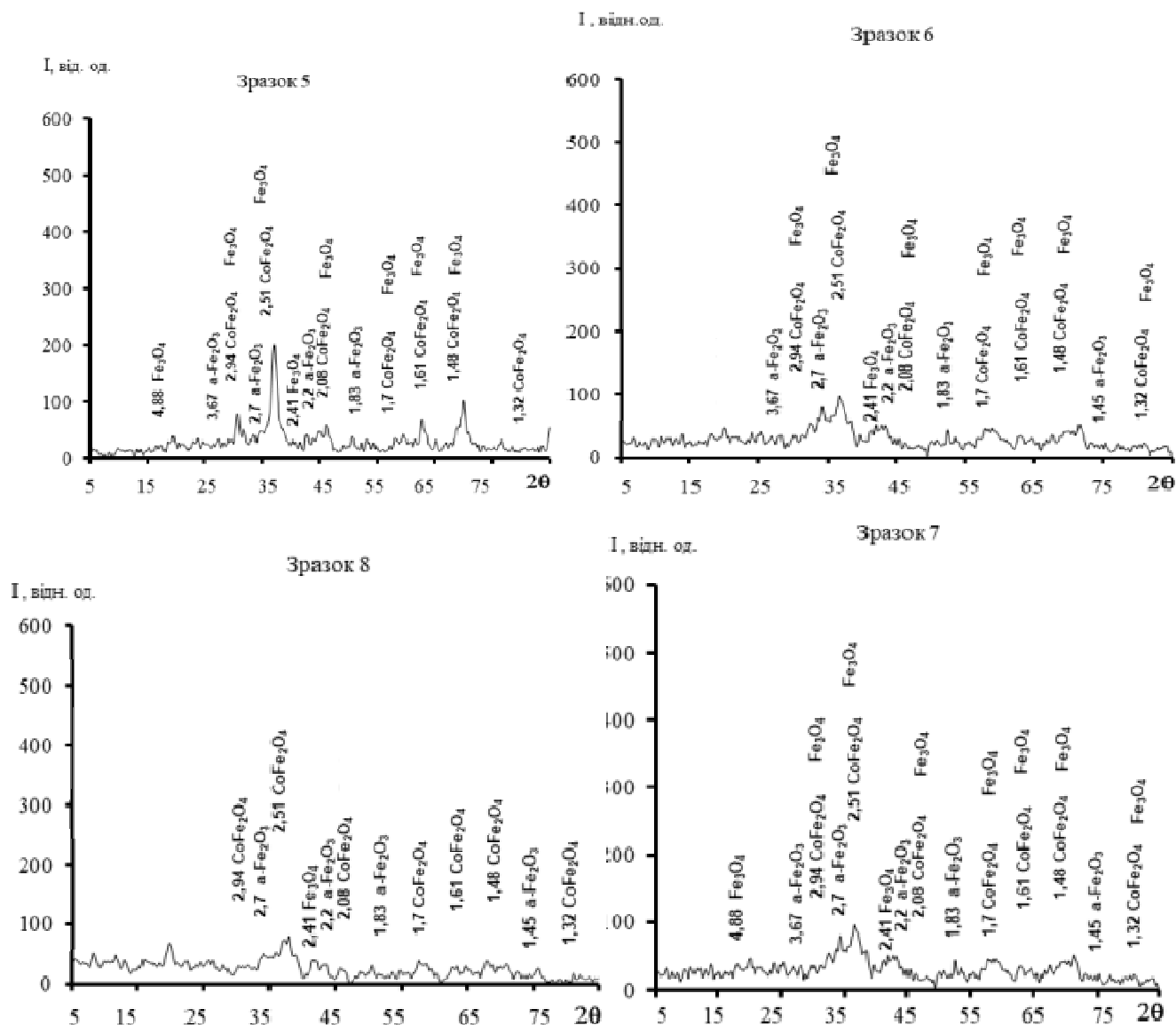
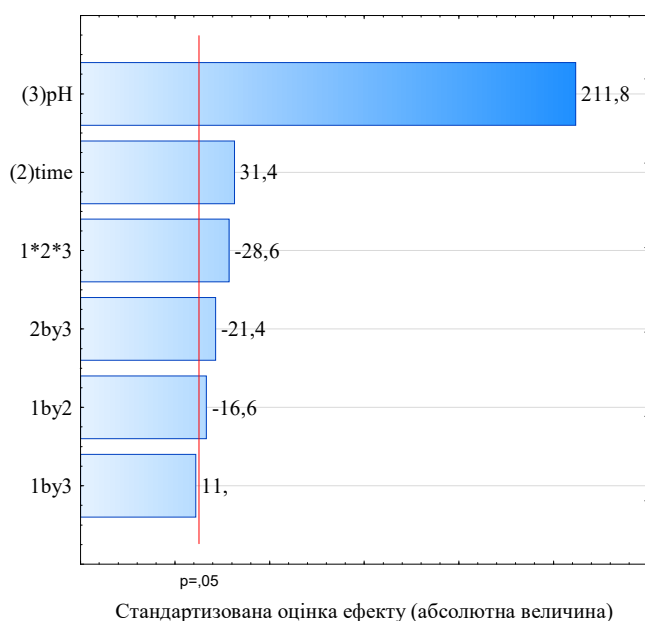


Рисунок 4.21 – Рентгенівські дифрактограми зразків $CoFe_2O_4$, синтезованих за допомогою КНП (зразки 5-8)

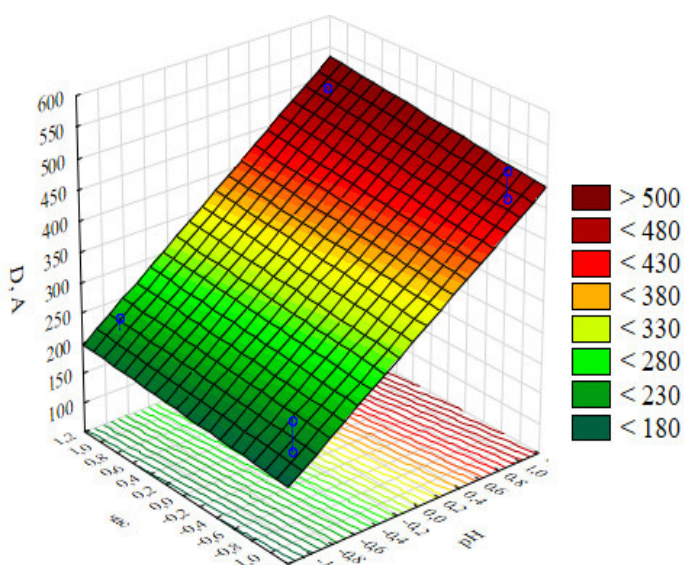
У порівнянні зі зразками, синтезованими за $t=20^\circ C$ (рис. 4.20 б, д, 4.21в, д), тільки зразки, синтезовані при максимальних рівнях pH та часу, показали піки більш інтенсивні, ніж у зразків 4, 6.

Розмір кристалітів зразків, отриманих методом обробки КНП, узгоджується з тими, які представлені різними авторами, що використовували гідрофазні методи.

На рис. 4.22 а показана діаграма Парето стандартизованих ефектів до 95% статистичної значущості ($p=0,05$). Фактори, що показують абсолютні значення вище 3,125, виявляють значний вплив на середній розмір кристалітів порошку. Окремі фактори - рН та час - мають істотний та позитивний вплив на середній розмір кристаліту.



а)



б)

Рисунок 4.22 – Діаграма Парето до розміру кристаліту (D, A) (а) та 3D поверхня залежності розміру кристалітів від рН та часу (б)

У разі комбінованих ефектів на розмір кристаліту впливає лише взаємодія між рН та часом обробки, а також між часом та температурою реакції. Вони надають негативний ефект. Важливість взаємодії змінних щодо розміру кристалітів краще візуалізується на поверхнях відгуку. На рис. 4.22(б) представлена поверхня функції відгуку розміру кристаліту як функції рН та температури (час обробки КНП 7,5 хвилин), тоді як на рис. 4.22(б) показано взаємний вплив рН та часу реакції на ізотермі 30°C. На рис. 4.22(б) видно, що в контурних лініях спостерігається невелика кривизна, що вказує на лінійну

взаємодію між температурою та рівнем змінних. Відповідно до тенденції контурних ліній, зниження рН реакційної середовища від рівня +1 до -1 та зменшення часу синтезу з рівня +1 до -1 призводить до утворення феритів з меншим розміром кристалітів, в той час як підвищення рівня цих змінних дає протилежний ефект, незалежно від індивідуального рівня обох параметрів.

На основі статистичного аналізу було побудовано поліноміальну модель першого ступеня залежності розміру кристалітів як функції кожного значущого параметра. Статистична модель в кодованому вигляді представлена у рівнянні (4.16). Коефіцієнт кореляції складає $R^2 = 0,9943$.

$$y_1 = 345,375 + 19,625x_2 + 132,375x_3 - 10,375x_1x_2 - 13,375x_2x_3 - 17,875x_1x_2x_3 \quad (4.16)$$

Залежність намагніченості насичення (y_2) та коерцитивної сили (y_3) від вищевказаних факторів адекватно описується рівняннями:

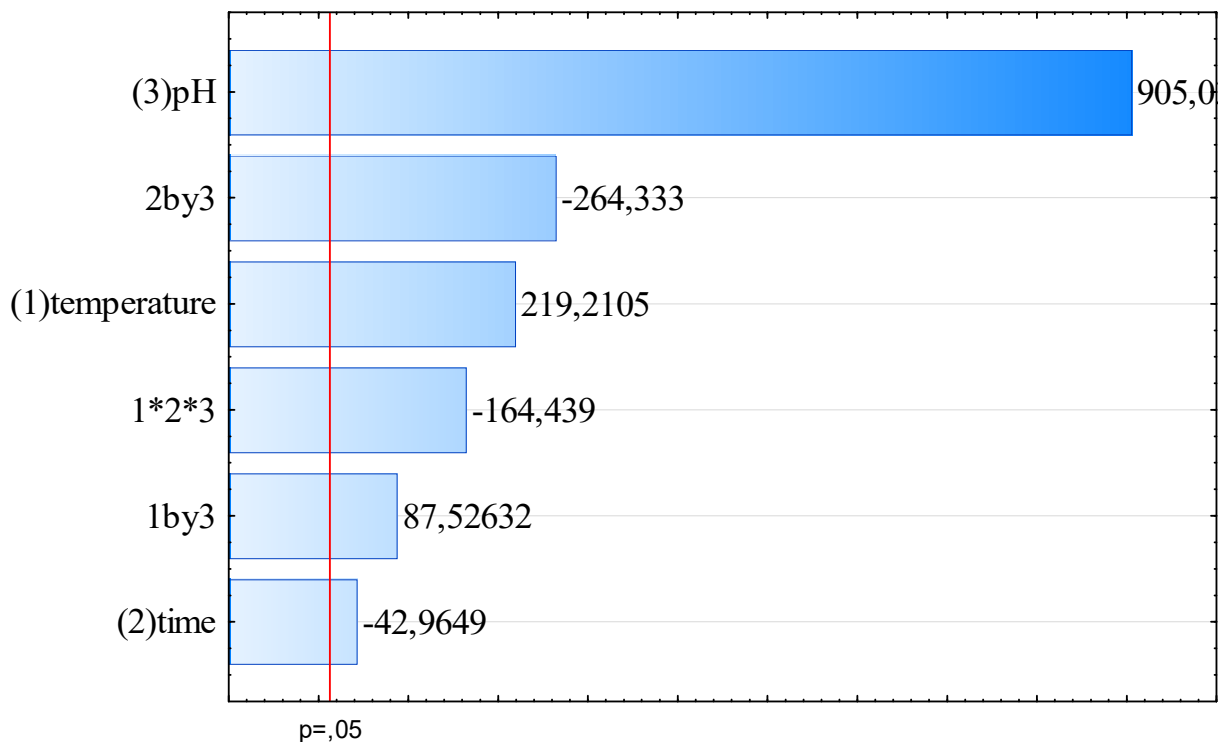
$$y_2 = 67,733 + 7,192x_1 - 10,65x_2 + 28,15x_3 + 17,45x_1x_2 - 10,541x_2x_3 - 1,566x_1x_2x_3 \quad (4.17)$$

$$y_3 = 536,606 + 78,093x_1 - 15,306x_2 + 322,4196x_3 - 94,169x_2x_3 + 31,1813x_1x_3 - 58,5816x_1x_2x_3 \quad (4.18)$$

Аналізуючи рівняння (4.17,4.18), можна сказати, що початкове рН розчину надає найбільший вплив на магнітні властивості (H_c , M_s), а магнітні властивості зростають із збільшенням рН. Таким же чином підвищує магнітні властивості збільшення температури.

На рис. 4.23 показана діаграма Парето, побудована для абсолютних значень обчислених коефіцієнтів для рівняння (4.18). Всі досліджені фактори виявляють значний вплив на коерцитивну силу, визначену з петлі гістерезису.

Аналіз дисперсії (ANOVA) для залежності коерцитивної сили від складу (рис. 4.24), показує, що x_1 є найбільш значущим фактором моделі. Це вказує на те, що тільки рН може сильно впливати як намагніченість насичення так і на коерцитивна сила. Температура та час обробки не мають помітного ефекту.



Стандартизована оцінка ефекту (абсолютна величина)

Рисунок 4.23 – Діаграма Парето до залежності коерцитивної сили від умов синтезу (y_3)

Взаємодія між рН і температурою вказує, що при рН=10 збільшення температури призводить до зменшення коерцитивної сили. При рН = 10, H_c практично не залежить від температури, і при рН=10 збільшення температури призводить до збільшення H_c . Відповідно до тенденції зміни контурних ліній, збільшення рН реакційного середовища від рівня -1 до +1, і зменшення часу обробки КНП від рівня +1 до -1 приводить до утворення продукту з більшими магнітними характеристиками, причому вплив часу обробки на ділянці 5-10 хвилин більше, ніж при подальшому збільшенні. Аналізуючи рівняння (4.23), можна сказати, що найбільший вплив на H_c надає вихідне рН розчину, причому зі збільшенням рН магнітні властивості посилюються.

Таким же чином діє і підвищення температури. З кривих, зображених на рис. 4.24(а,б) видно, що намагніченість насичення різко зростає приблизно від 30 А м²/кг до 120 А м²/ кг (збільшується в 4 рази) (за зміни рН від 8 до 12, при

часі обробки 10-12 хв. Намагніченість насичення поступово збільшується від приблизно з 4 А м²/кг до 120 А м²/кг (збільшується в 30 разів), оскільки температура змінюється від 20°C до 40°C, причому рН може бути змінений до значень менше 10.

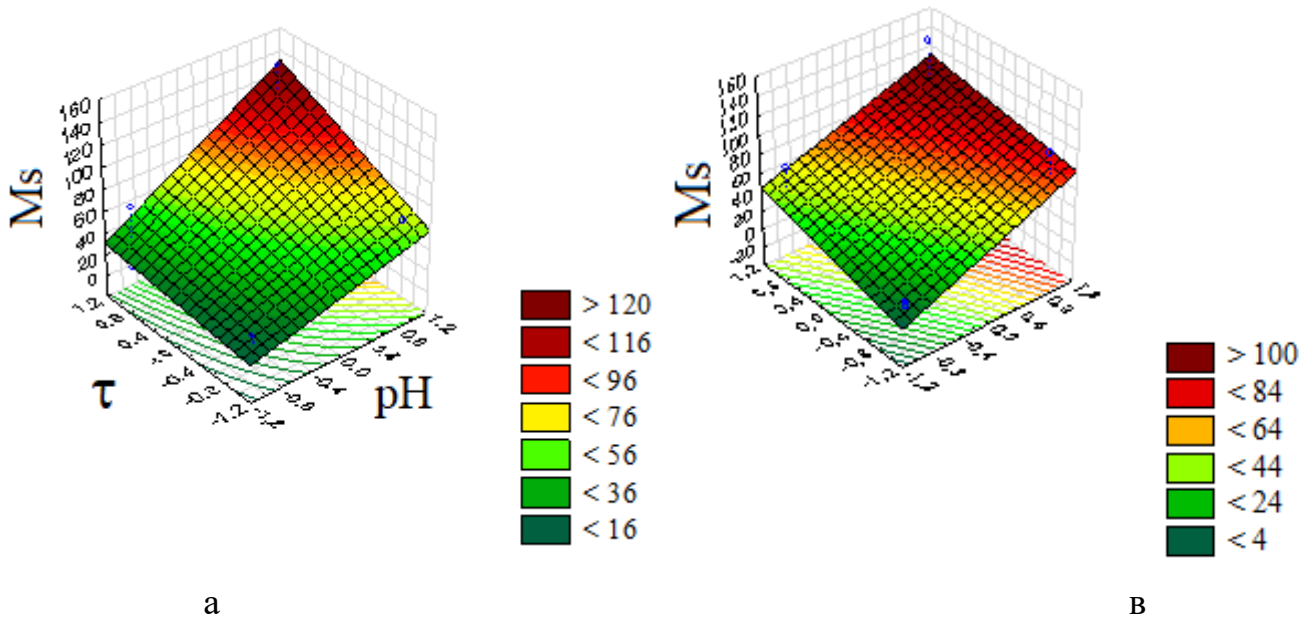


Рисунок 4.24 – 3D-діаграма поверхні намагніченості насичення (M_s , Ам²/кг) (а, б) в залежності від рН і температури та часу реакції

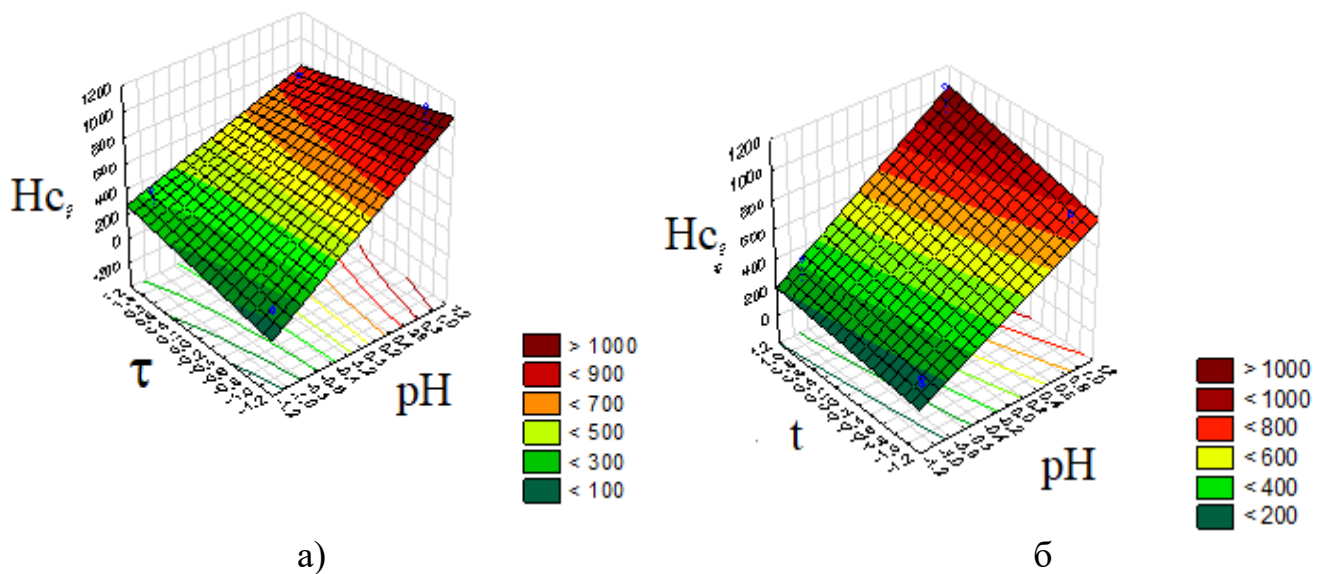


Рисунок 4.25 – 3D-діаграма поверхні коерцитивної сили (H_c , Ерстед) (а, б) в залежності від рН і часу реакції та температури (а- $H_c=f(pH, \tau)$, $t=const$) б- $H_c=f(pH, t)$, $\tau=const$)

Для розуміння впливу рН на магнітні характеристики необхідно проаналізувати механізм реакції. Реакція утворення фериту кобальту відбувається в декілька етапів. Зазвичай ці стадії такі: розчинення сульфатів і утворення гідроксокомплексів, утворення гетерополігідроксокомплексів і утворення гідроксидів, окислення і дегідратація і утворення фериту.

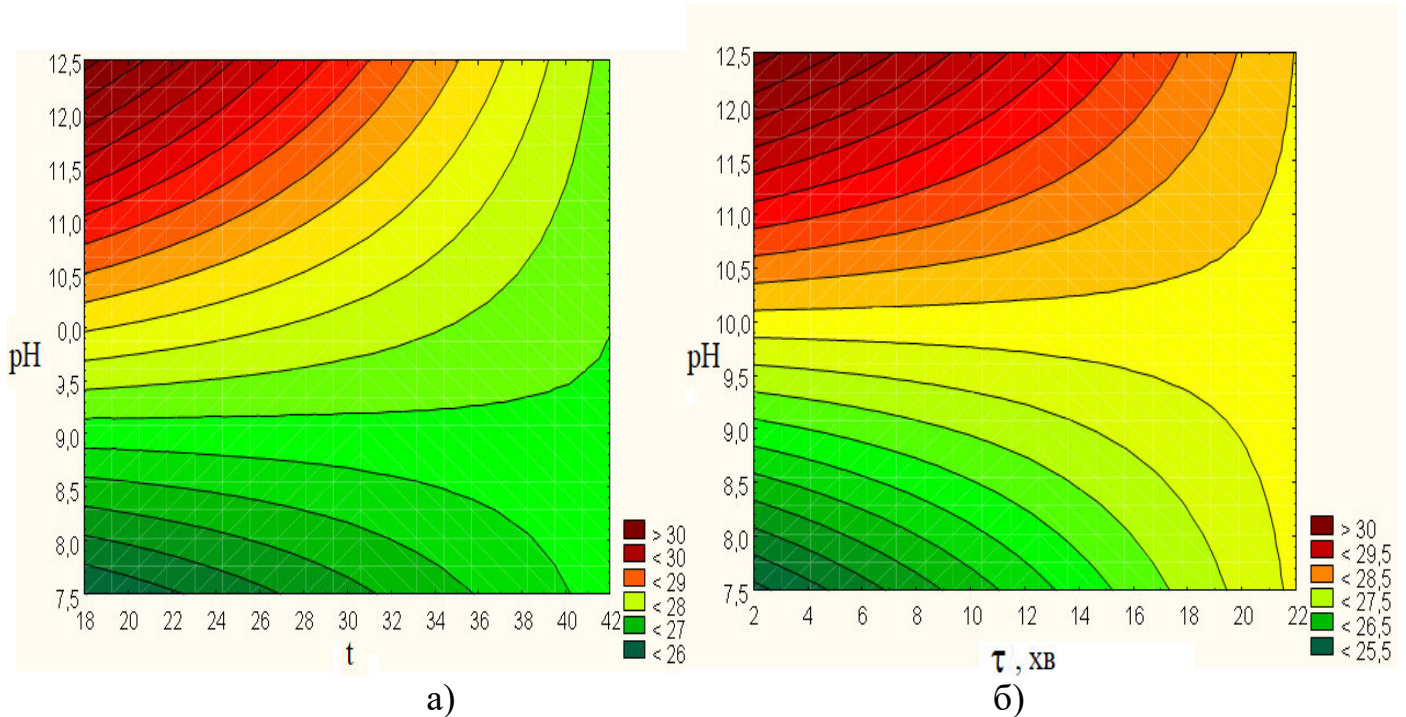


Рисунок 4.26 – Залежності коефіцієнта прямокутності від рН і температури та рН і часу обробки а- $K_p = f(pH, t)$, б- $K_p = f(pH, \tau)$

На рис. 4.26 показано, що в контурних лініях функція відгуку є значна кривизна, а функція відгуку має вигляд гіперболічного параболоїда, що вказує на нелінійну взаємодію між змінними (температурою і рН). Крім того, високі значення коефіцієнта прямокутності петлі гістерезиса (K_p) відповідають сполученням рН 8-9 і температура 20-30 °С, рН 10-12 і температура 35-40°С.

Тіснота взаємодії змінних при впливі на магнітні властивості краще візуалізується за допомогою ізоліній. На рис. 4.26 представлена залежність K_p від рН і температури, а на рис. 4.26(а) показано взаємодію між рН і часом обробки КНП, рисунку 4.26(б)- взаємодія між часом обробки і температурою.

4.3.2 Визначення оптимальних умов феритизації в системі FeSO_4 - CoSO_4 - NiSO_4 - NaOH - H_2O

Розрахунок моделі і подальша оптимізація виконані за допомогою програми STATSGRAPHICS 10.0. Для отриманої моделі проводили перевірку адекватності за критерієм Фішера, аналіз дисперсії, аналіз діаграм Парето.

В даний час відомі фактори (концентрація вихідних розчинів, послідовність зливання розчинів, співвідношення реагентів і т. ін.), які дають можливість змінювати як фазовий склад осадів, так і розмір частинок, що утворюються і властивості утворюється продукту. Одним з таких факторів може бути також швидкість феритизації, яка регулюється різними способами.

Магнітні властивості складних феритів кобальту істотно залежать від технології їх отримання. Крім того, використання обраної технології не завжди дає можливість отримати відтворювані результати. Це пов'язано перш за все з безліччю факторів, які можливо не враховуються, але є впливають.

У таблиці 4.3 показана матриця для проведення повного факторного експерименту, яка використовується для вивчення впливу КНП і значення двох функцій відгуку (значення намагніченості насичення (M_s) і коерцитивної сили (H_c)), отримані для закодованих умов, прийнятих в кожному досліді, і порядковий номер зразків. Магнітні характеристики зразків, отриманих дією КНП значно вище ніж ті, які представлені різними авторами, які використовували гідрофазні методи отримання нікель кобальтового фериту [64-66].

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

$$Y_1 = 38,1049 + 9,71t - 8,99\tau + 13,28pH + 9,54t \cdot pH - 12,92t \cdot pH \cdot \tau \quad (4.19)$$

На рис. 4.27 показана діаграма Парето, побудована для абсолютних значень розрахованих коефіцієнтів для рівняння (4.19). Всі досліджувані

фактори впливають на намагніченість насичення. Індивідуальні фактори - рН, і час - мають протилежний вплив на намагніченість насичення. Найбільш впливає чинником є вихідне рН. У разі потрійних ефектів все взаємодії між рН, часом обробки і температурою негативно впливають на значення M_s .

Аналіз рівняння, отриманого для коерцитивної сили, показує, що воно лінійно, основними впливають факторами є рН і час обробки. Зі збільшенням рН і часу H_c збільшується. Необхідно відзначити, що подібна тенденція спостерігається для систем Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$, $Co_2Fe_2O_4$, $MnFe_2O_4$.

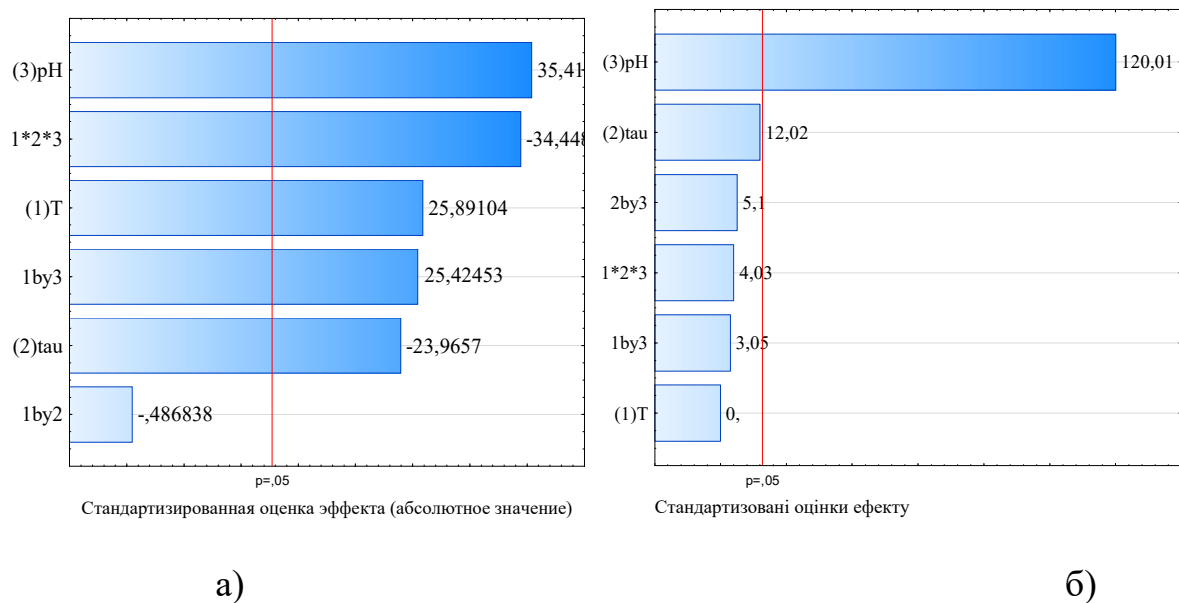


Рисунок 4.27 – Діаграма Парето до намагніченості насиченості (Y_1) та коерцитивної сили (Y_2)

Тіснота взаємодії змінних при впливі на магнітні властивості краще візуалізується за допомогою ізоліній. На рис. 4.28(а) представлена залежність M_s від рН і температури, а на рис. 4.28(б) показано взаємодію між рН і часом обробки КНП, рисунку 4.30 – взаємодія між часом обробки і температурою.

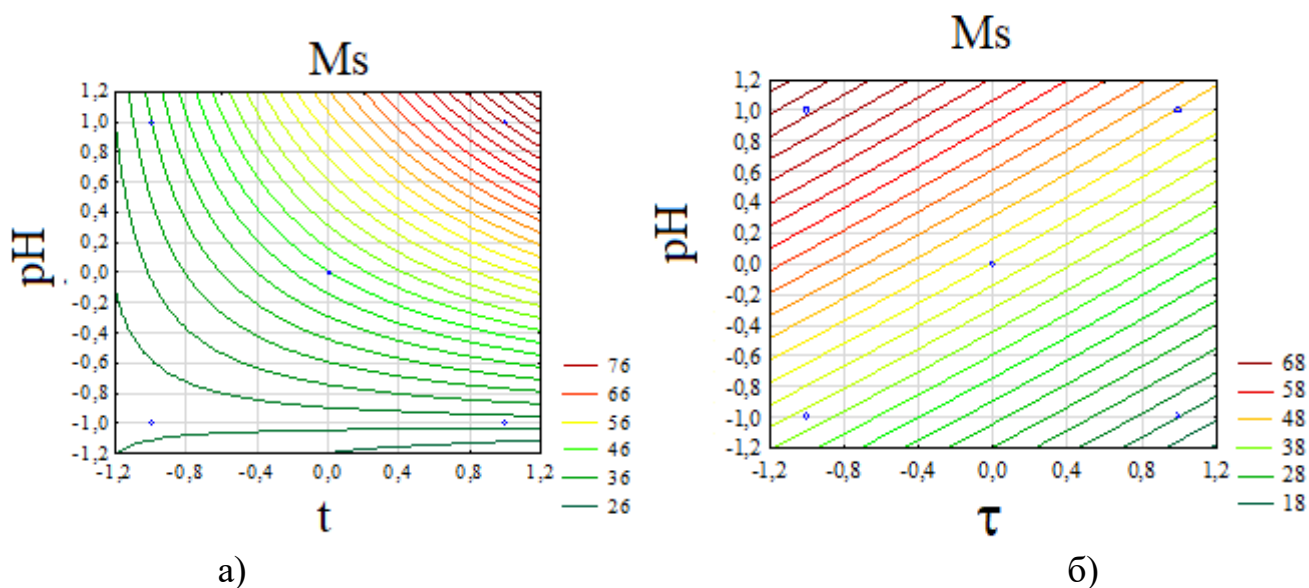


Рисунок 4.28 – Залежність намагніченості насичення (M_s , А м²/кг) від рН і температури (а) та рН і часу обробки (б)

На рис. 4.28 показано, що в контурних лініях функції відгуку є значна кривизна, а функція відгуку має вигляд гіперболічного параболоїда, що вказує на нелінійну взаємодію між змінними (температурою і рН). Крім того, високі значення M_s відповідають сполученням, рН 12 і температури 40°C.

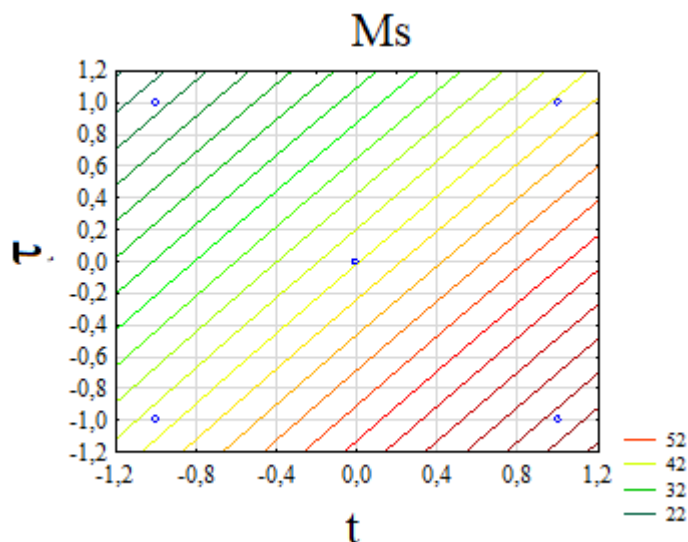


Рисунок 4.30 – Залежність намагніченості насичення (M_s , А м²/кг) від часу обробки та температури

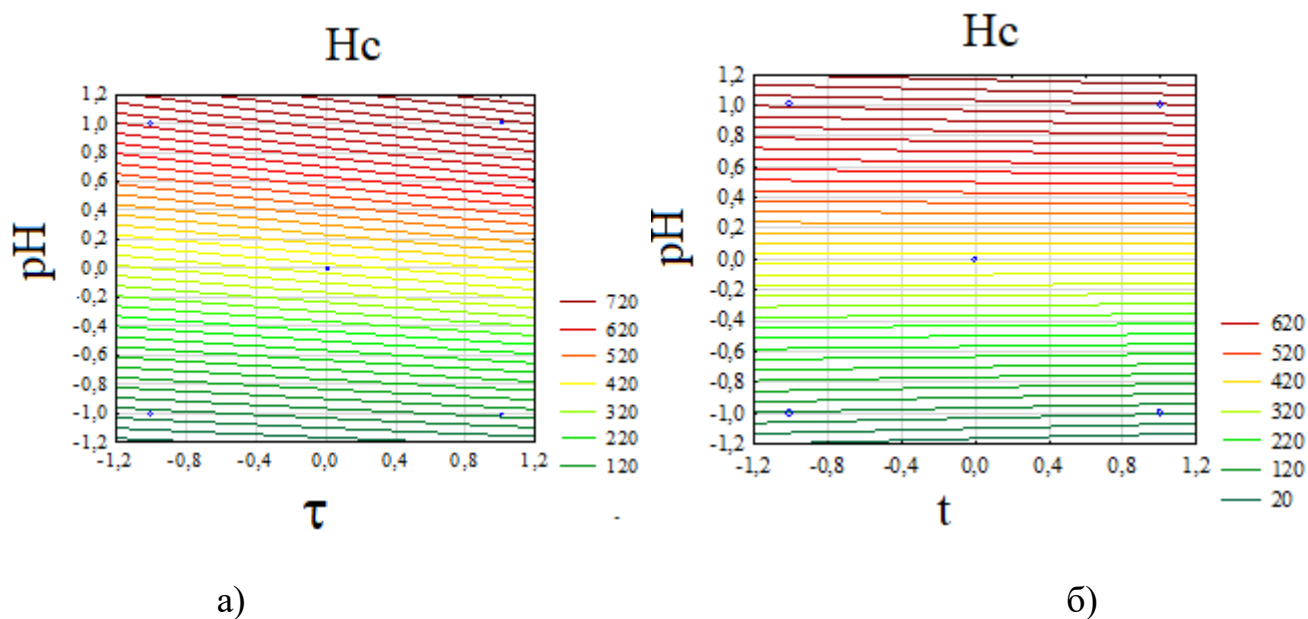


Рисунок 4.31 – Залежність коерцитивної сили (H_c , Ерстед) від pH та температури (а) та коерцитивної сили від pH та часу обробки (б)

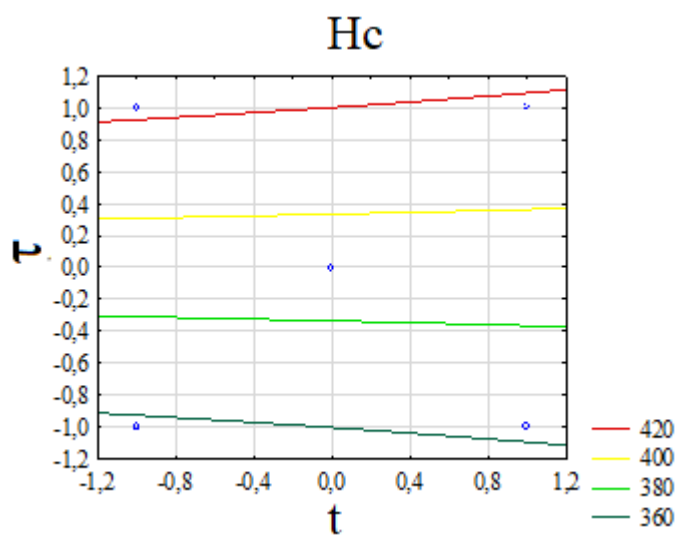


Рисунок 4.32 – Залежність коерцитивної сили (H_c , Ерстед) від часу та температури

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

$$Y_3 = 392,5 + 300pH + 31,2\tau \quad (4.20)$$

Аналізуючи рівняння (4.20), можна сказати, що найбільший вплив на H_c надає вихідне рН розчину, причому зі збільшенням рН магнітні властивості посилюються. Таким же чином діє і збільшення часу обробки.

На рисунках 4.31, 4.32 представлені ізолінії, які відповідають значенням H_c в різних координатах.

Взаємодія між рН і температурою показує, що у всьому діапазоні рН ізолінії паралельні осі x , тобто коерцитивної сила не залежить від температури. рН=10 коерцитивної сила змінюється від 30-350 Ерстед, при рН>10 збільшується H_c . Відповідно до тенденцією контурних ліній, збільшення рН реакційного середовища від рівня -1 до +1, і зменшення часу обробки КНП від рівня +1 до -1 призводить до утворення продукту зі значними магнітними характеристиками.

4.3.3 Визначення оптимальних умов феритизації в системі $FeSO_4$ - $NiSO_4$ - $NaOH$ - H_2O

У даному діапазоні факторів отримано високий ступінь феритизації $NiFe_2O_4$. При дії КНП найбільший ефект надає час обробки та початковий рН. При низькому рН, чим коротший час обробки, тим менший ступінь феритизації. З іншого боку, якщо рН високий, довший час обробки нерівноважної плазми обробки забезпечує утворення більш магнітних фаз. Вплив факторів x_1 та x_3 показано на рисунку 4.33. Рисунок 4.33 (а) показує, що низьке значення рН призводить до меншого ступеня перетворення. Вплив часу обробки та температури подібний. Ступінь перетворення зростає разом із підвищенням температури.

Залежність намагніченість насичення від впливових факторів адекватно описується рівнянням:

$$M_s = 36.88 + 21.60pH + 16.33t + 29.01\tau + 3.78pH * t + 3.81 pH * \tau + 0.60\tau * t \quad (4.21)$$

Як видно з рівняння (4.21), рН реакційного середовища є незалежною змінною, що найбільше впливає на магнітні характеристики кінцевого продукту. Збільшення рН сприяє отриманню феритів нікелю з підвищеною намагніченістю насичення. Температура також впливає на склад; більш висока температура знижує якість фериту, відбувається зниження M_s до значень 24 Ам²/кг. Поєднання впливу температури і рН позитивно впливають на склад кінцевого продукту, і як наслідок, збільшується M_s . Позитивний вплив збільшення рН на магнітні характеристики фериту нікелю повільним окисненням утворених малорозчинних сполук. За рН розчину менше 10, як було показано вище, при окисненні утворюються немагнітні фази.

Вплив температури поєднує в собі два антагоністичні ефекти: підвищення температури прискорює окиснення, що може призвести до утворення немагнітних фаз, і стабілізацію фериту. Другий ефект є більш вірогідним і домінуючим, оскільки оптимальне значення рН співпадає з вищим рівнем.

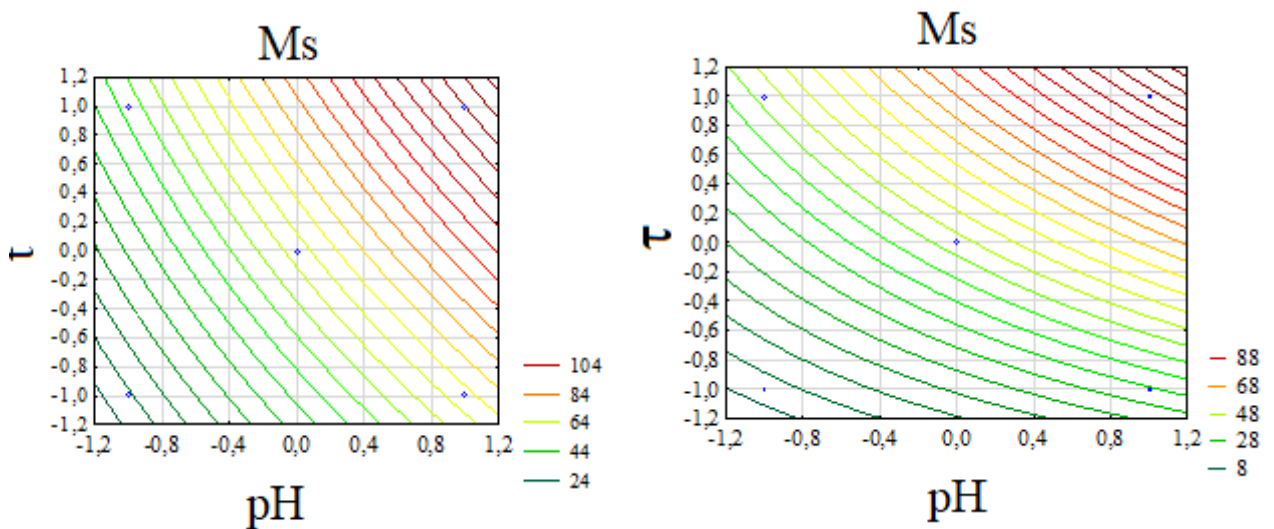


Рисунок 4.33 – Залежність намагніченості насичення (M_s , А м²/кг) від рН і температури(а) та від рН і часу обробки (б)

В попередньому розділі докладно було розглянуто процес осадження, що ілюструються реакціями співосадження. Очевидно, що процеси гідролізу і окиснення залежать від рН розчину і температури. Гідроліз катіонів пов'язаний

з подальшою реакцією полімеризації, де утворення полімерного ланцюжка залежить від рН. Надлишок луку приводить до утворення складних гідроксидів, оточених великою кількістю гідроксильних груп. Зростання частинок при цьому більш сприятливе за рахунок розчинення і перекристалізації більш дрібних частинок. З іншого боку, швидкість окислення при цьому знижується.

Висновки за розділом

1. Побудовані діаграми Пурбе для заліза в системах $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ показали, що в ряді розглянутих катіонів область існування оксидних сполук зменшується наступним чином $\text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Теоретично розраховані області існування відбивають загальні закономірності утворення феритів.
2. Показана можливість отримання шпінельних феритів гідрофазним методом під дією КНП.
3. Експериментальне дослідження процесу окиснення під дією КНП в системах $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ показало, що процес феритизації та фазовий склад кінцевих продуктів в системах, що містять декілька катіонів металів, визначається стійкістю утворених гетерополігідроксидів. Встановлено загальний багатостадійний механізм феритизації під дією КНП, що вміщує утворення гідроферитів.
4. Досліджено вплив ключових факторів на магнітні характеристики кінцевого продукту на основі повного трифакторного експерименту. Визначені оптимальні умови синтезу феритів під дією КНП. Вивчення феритизації в системі $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ та $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ показало, що коерцитивна сила максимальна для магнітожорстких кобальтових феритів.

5. Результати експериментального дослідження показали, що магнітні властивості варіюються в основному в залежності від вихідного рН для CoFe_2O_4 при $\text{pH}=8$ – $M_s=8,1 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, при $\text{pH}=12$ – $M_s=118,1 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, для NiFe_2O_4 намагніченість насичення змінюється від $10,12 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=8$) до $108 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=11$) та $51,25 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=12$). Тобто для утворення шпінельної структури необхідно оптимальне значення рН, що забезпечує гальмування швидкості окиснення на першому етапі формування проміжної сполуки.

Основні положення розділу викладені в роботах [489,490,503-505]

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ФЕРИТІВ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ В ПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

5.1 Залежність кристалохімічних та магнітних показників від складу в системі $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Раніше було встановлено, що в процесі гідрофазної феритизації відбувається формування феритів кобальту. При цьому за даними рентгенофазового аналізу, утворюється фаза шпінелі. Необхідно відзначити, що однофазна шпінель аналогічного складу при використанні стандартної керамічної технології з використанням оксидів формується за температури 1200-1400°C.

Катіонний розподіл у феритах кобальту, отриманих за допомогою керамічної технології був розглянутий багатьма авторами [13, 63, 506]. Відомо, [507], що іони кобальту(II) мають схильність до тетраедричних позицій, що пов'язано з будовою їх електронної оболонки. При збільшенні вмісту кобальту в шпінелі, катіони кобальту(II) частково окислюються до тривалентного. Катіони Co^{3+} замінюють катіони Fe^{3+} в октаедричних позиціях, а катіони Co^{2+} мігрують з тетраедричних в октаедричні позиції.

Для діапазону зміни x в межах $1 < x < 2$ і $2 < x < 3$ автори [508] запропонували структурні формули, які узгоджуються із загальним розподілом катіонів:

$$\text{Fe}_{1-\alpha}^{3+} \text{Co}_{\alpha}^{2+} [\text{Fe}_{2-x+\alpha}^{3+} \text{Co}_{1-\alpha}^{2+} \text{Co}_{x-1}^{3+}] \text{O}_4^{2-} \quad 1 \leq x \leq 2, \alpha \leq 1 \quad (5.1)$$

$$\text{Fe}_{3-x-\alpha}^{3+} \text{Co}_{x-2+\alpha}^{2+} [\text{Fe}_{\alpha}^{3+} \text{Co}_{3-x-\alpha}^{2+} \text{Co}_{x-1}^{3+}] \text{O}_4^{2-} \quad 2 \leq x \leq 3, \alpha \leq 3-x \quad (5.2)$$

Специфічна дія плазмохімічної обробки потребує вивчення впливу КНП на катіонний розподіл по підгратком. Були виконані експерименти по синтезу феритів кобальту з різним вмістом катіонів кобальту (таблиця 5.1).

Таблиця 5.1 – Склад одержаних зразків

Зразок	1	2	3	4
x в формулі $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	1,0	0,75	0,5	0,25
Хімічна формула	CoFe_2O_4	$\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$

Для продуктів, що утворюються в досліджуваному діапазоні складу, використання запропонованих структурних формул 5.1-5.2, не дало позитивного результату. Внаслідок цього було зроблено припущення, що тетраедричний вплив іонів Co^{2+} не враховується через сильні октаедричні переваги цих іонів. Крім того, дані рентгенофазового аналізу (табл 5.3) вказують на значення параметра решітки значно нижче, наведених в літературі для феритів кобальту.

Це дає підставу припустити, що утворені в системі шпінелі мають дефектну структуру, схожу зі структурою маггеміта. Використовуючи цей підхід, може бути запропонований катіонний розподіл, для x менше 1, у вигляді такої структурної формули відповідно до формули (5.3):

$$\text{Fe}_{1-x+x\alpha}^{3+} [\text{Co}_x^{2+} \text{Fe}_{5/3+x/3-x\alpha}^{3+} \Delta_{1/3-x/3}] \text{O}_4 \quad 0 \leq x \leq 1, 1 \leq \omega \quad (5.3)$$

де α – ступінь оберненості;

Δ – вакансії в кристалічній решітці.

Сталу решітки шпінельної фази розраховували за рівнянням відповідно до формули (5.2):

$$a = 2.0995d_{Td} + \left[5.8182(d_{Oh})^2 - 1.4107d_{Td}^2 \right]^{1/2} \quad (5.4)$$

де d_{Td} і d_{Oh} – середні відстані катіона оксигена в тетраедричних і октаедричних позиціях, відповідно (табл. 5.2), (нм); a – постійна решітки, (нм).

Розраховані за дифрактограмами залежності катіонного розподілу і кристалохімічних параметрів феритів кобальту від вмісту кобальту в зразках представлені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2– Основні кристалохімічні показники феритів

x	a, нм	L_1 , А	M, %	D, см ⁻²
0,25	0,83373	418	$4,66 \cdot 10^{-4}$	$40,55 \cdot 10^{10}$
0,5	0,83154	481	$526 \cdot 10^{-4}$	$30,5 \cdot 10^{10}$
0,75	0,83382	460	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$33,3 \cdot 10^{10}$
1,0	0,83401	350	$8,64 \cdot 10^{-4}$	$8,64 \cdot 10^{10}$

Пр
имі
тка.
 L_1 –
роз
мір
кри
стал

ітів, А; M – ступінь мікронапружень,%; D – густина дислокацій, см⁻².

Таблиця 5.3 – Довжини зв'язків

d (MeO) довжини зв'язків, (А°)	Fe ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Fe ²⁺	Δ
В тетраедричних позиціях (Td) нм	0,1858	0,1974	–	0,2003	–
В октаедричних позиціях (Oh) нм	0,2020	0,2123	0,1892	0,2215	0,2240

Іонно-атомні тетраедричні і октаедричні відстані відносять частіше до фіктивного катіону і він є середньозваженим значенням іонно-атомних відстаней катіонів, що містяться в певних позиціях. При зазначеному способі визначення розподілу катіонів по підграткам проводилося мінімізацією різниці між експериментальними (табл 5.3) і теоретично обчисленими за рівнянням (5.4) постійними решітки.

Таблиця 5.4 – Розрахований розподіл катіонів в феритах

Катіонний розподіл в фериті	x	α	a, нм	d_{Td} , нм	d_{Oh} , нм
$Fe_{0,919}^{3+}[Co_{0,25}^{2+}Fe_{1,581}^{3+}\Delta_{0,25}]O_4$	0,25	0,675	0,833735	0,170704	0,214244
$Fe_{0,84}^{3+}[Co_{0,5}^{2+}Fe_{1,49}^{3+}\Delta_{0,16}]O_4$	0,5	0,68	0,83154	0,156183	0,222508
$Fe_{0,869}^{3+}[Co_{0,75}^{2+}Fe_{1,297}^{3+}\Delta_{0,083}]O_4$	0,75	0,826	0,833831	0,161553	0,21996
$Fe_{0,855}^{3+}[Co^{2+}Fe_{1,145}^{3+}]O_4$	1,0	0,855	0,83401	0,158339	0,222078

На рисунку 5.1 наведені теоретично обчислені 2 параметри решітки синтезованих зразків в залежності від вмісту катіонів феруму. Лінія 3 відображає зміну параметра решітки в разі нормальної шпінелі ($\alpha = 0$). Лінія 1 відображає зміну параметра решітки в разі нормальної шпінелі ($\alpha = 0$). Лінія 1 відповідає оберненій шпінелі, ($\alpha = 1$). Як бачимо, постійна решітки синтезованої шпінелі займає проміжне місце між нормальною і оберненою і змінюється нелінійно, що пов'язано з особливостями розподілу іонів по підгратці і дефектністю структури фериту. Залежність постійної решітки фериту кобальту від вмісту кобальту можна умовно розділити на дві області: I - $x \leq 0,5$; II - $0,5 \leq x \leq 1,0$.

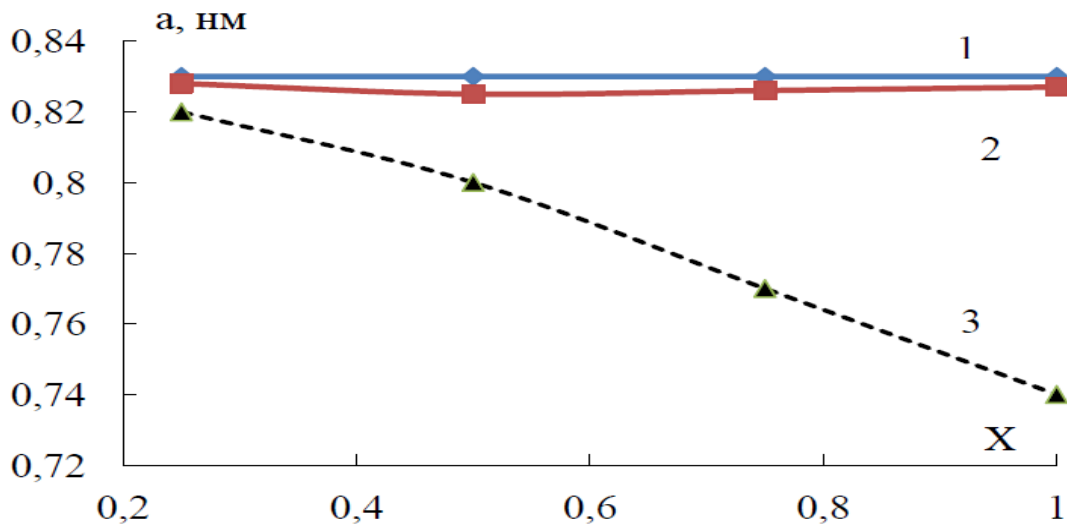


Рисунок 5.1 – Залежність параметра елементарної комірки від значення x в формулі $Co_xFe_{3-x}O_4$ 1-параметри решітки, що відповідають оберненій шпінелі, ($\alpha = 1$), 2-обчислені параметри решітки синтезованих зразків в залежності від вмісту катіонів феруму, 3-параметри решітки для нормальної шпінелі ($\alpha = 0$)

Аналізуючи рис. 5.2, можна сказати, що міжатомні відстані змінюються протилежно: тетраедричні відстані зменшуються оскільки, відбувається зменшення вмісту катіонів феруму, а октаедричні відстані збільшуються за рахунок збільшення кількості вакансій.

Зміна характеристик феритів в області 1 і 2 пов'язана зі зміною хімічного складу, причому розподіл катіонів в підгратці є оберненим. В області 2, при збереженні загальної тенденції до зростання постійної решітки за рахунок зміни складу, зростання ступеня оберненості призводить до зростання параметра решітки порівнянної з оберненою шпінеллю.

Таким чином, параметр решітки в більшій мірі визначається октаедричними відстанями. Зі зменшенням кількості катіонів тривалентного феруму в октаедричних позиціях октаедричні відстані зростають, оскільки радіус кобальту(II) становить 0,082 нм, а феруму(III) 0,064 нм. Ступінь оберненості шпінелі при цьому зростає.

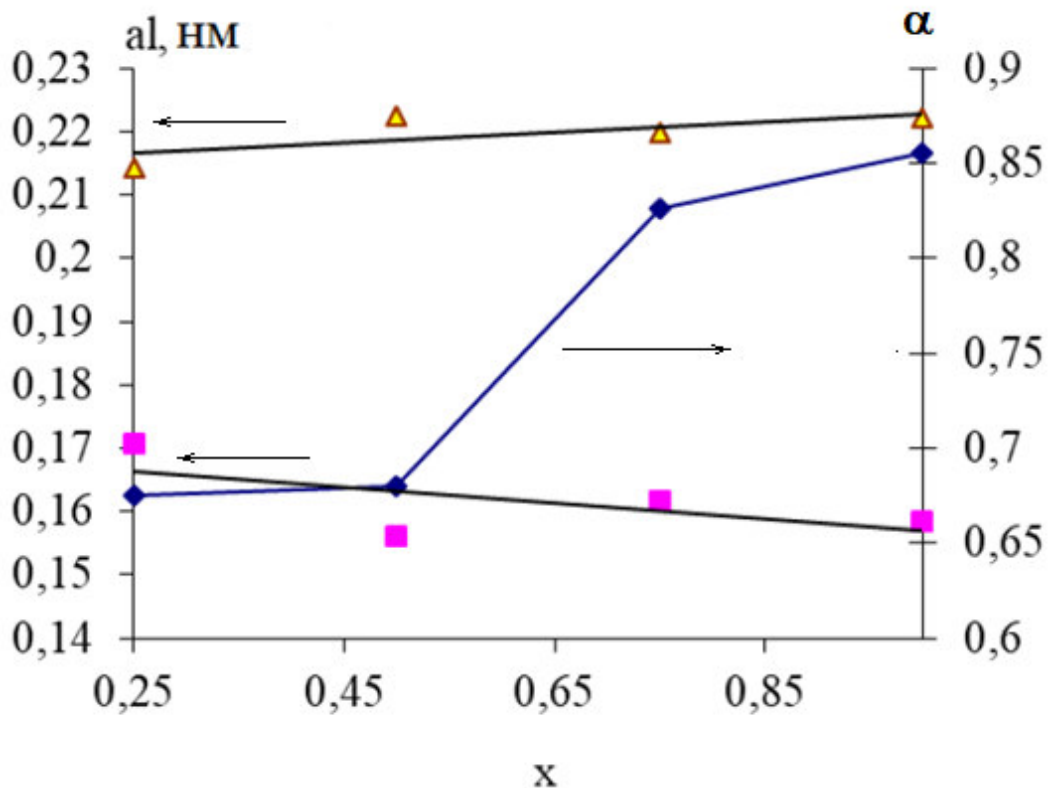


Рисунок 5.2 – Залежність ступеня оберненості шпінелі, октаедричних і тетраедричних відстаней в залежності від співвідношення компонентів

Рентгенівські дифрактограми зразків ($x=0,25-1,0$) з різним молярним співвідношенням x мають дифракційні піки, відповідні шпінелевих оксидним системам фериту кобальту (рис. 5.3).

На рентгенограмах присутні всі основні характерні піки шпінелей (220), (311), (222), (400), (422), (511).

Причому зі збільшенням вмісту кобальту дифракційні піки розширюються і інтенсивність їх зменшується, що пов'язано з присутністю кристалізаційної води.

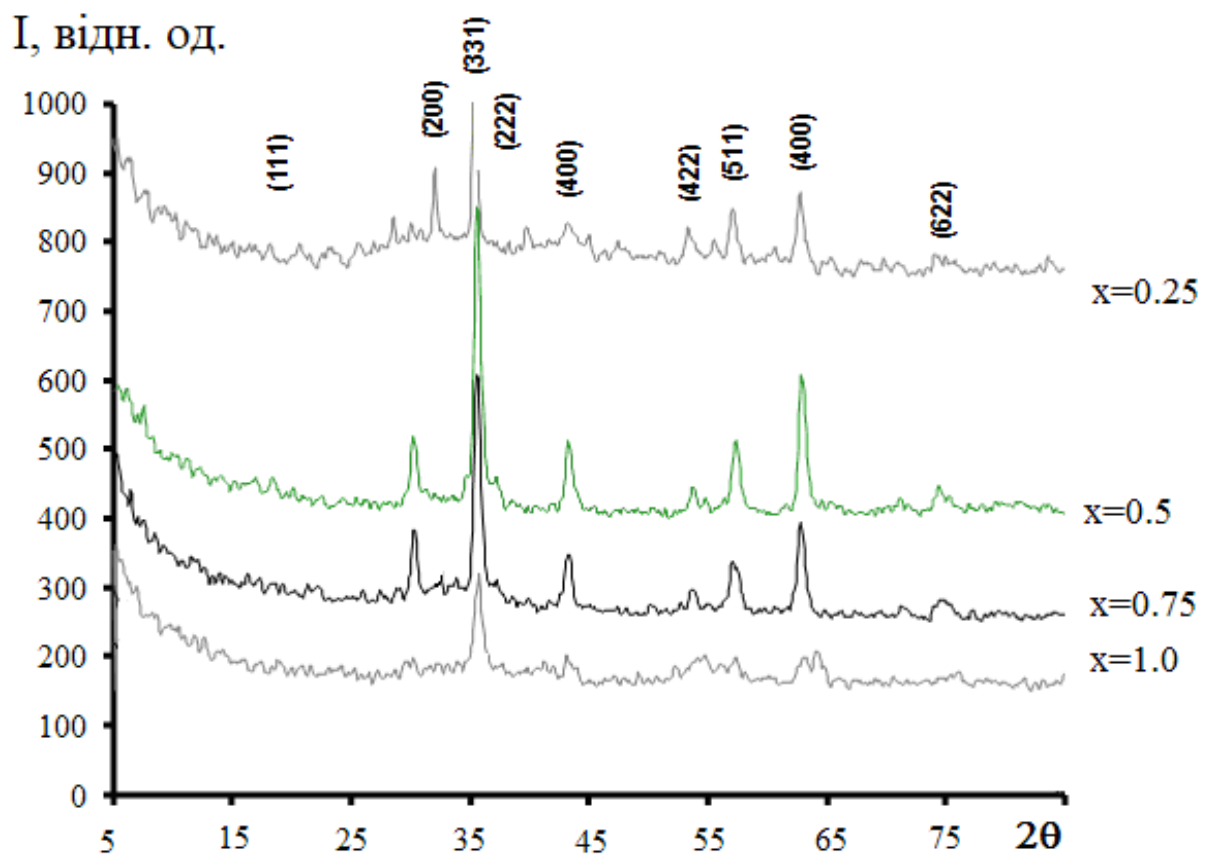


Рисунок 5.3 – Рентгенівські дифрактограми зразків $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, де $x=0,25;0,5;0,75;1,0$ (нумерація відповідає таблиці 5.1)

Присутні також піки, відповідні Fe_3O_4 , для складів, збагачених ферумом. Розрахунки основних кристалохімічних параметрів показали, що формування структури при вмісті феруму вище стехіометричного

відбувається за типом формування маггеміту, про що свідчить значення параметра решітки.

При стехіометричному складі формується структура оберненої шпінелі. Криві намагнічування зразків показані на рис. 5.4.

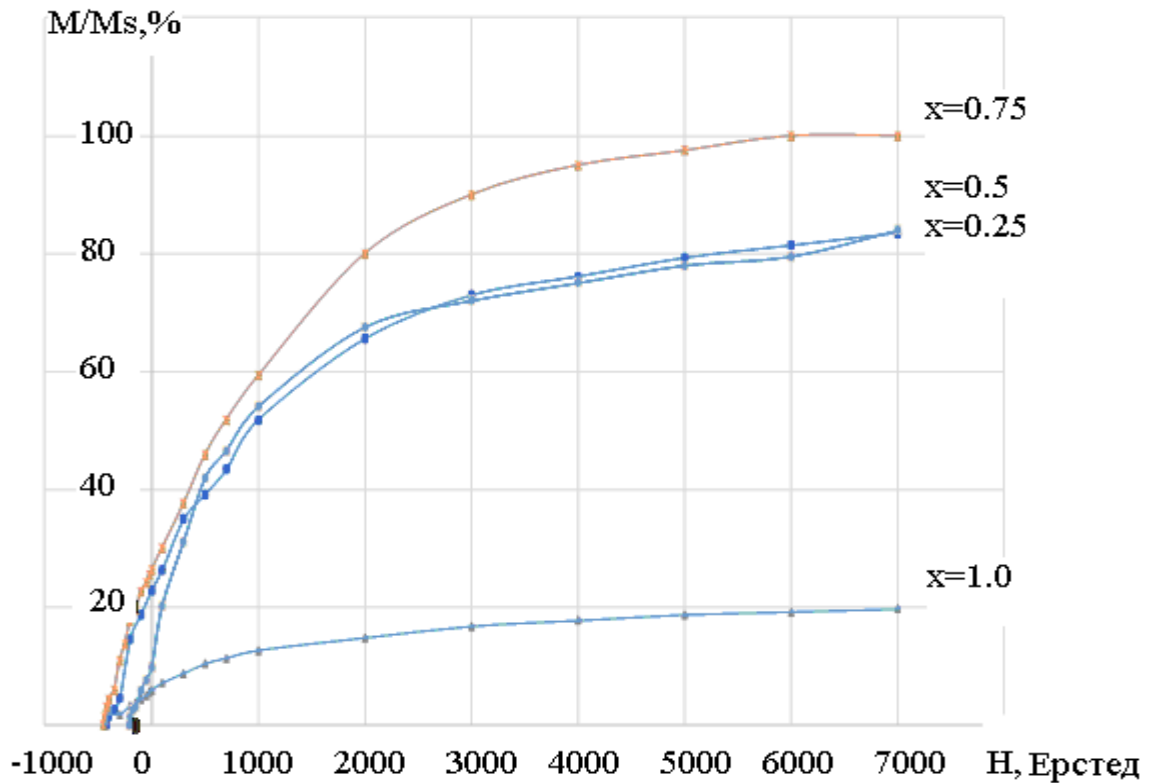


Рисунок 5.4 – Криві намагніченості для зразків $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (склади відповідно до таблиці 5.1)

Оскільки магнітні показники безпосередньо залежать від розподілу катіонів по підграткам були також визначені основні магнітні властивості.

Синтезовані зразки мають схожу магнітну поведінку. Магнітні криві показують високу коерцитивну силу, обумовлену високою магнітною анізотропією фериту кобальту для $x = 1$ (рис. 5.4-5.5).

З підвищенням вмісту феруму, намагніченість насичення збільшується, а значення коерцитивної сили зменшується. Типові ІЧ спектри для досліджуваних зразків показані на рис. 5.6. Спектри вказують на наявність смуг поглинання в діапазоні від 400 до 750 cm^{-1} , що є спільною рисою шпінелевих феритів. Смуга поглинання більш високої частоти (ν_1) лежить в діапазоні від

500 до 600 cm^{-1} і визначається вібрацією комплексу тетраедричного катіона металу, який складається з зв'язку між іоном оксигену і тетраедричним катіоном (O-M_{Tet}) і смугу поглинання з більш низькою частотою (ν_2) в діапазоні від 400 до 490 cm^{-1} , що відповідає коливанням октаедричного комплексу, який складається з зв'язку між іоном оксигену і октаедричним катіоном (O-M_{Oct}).

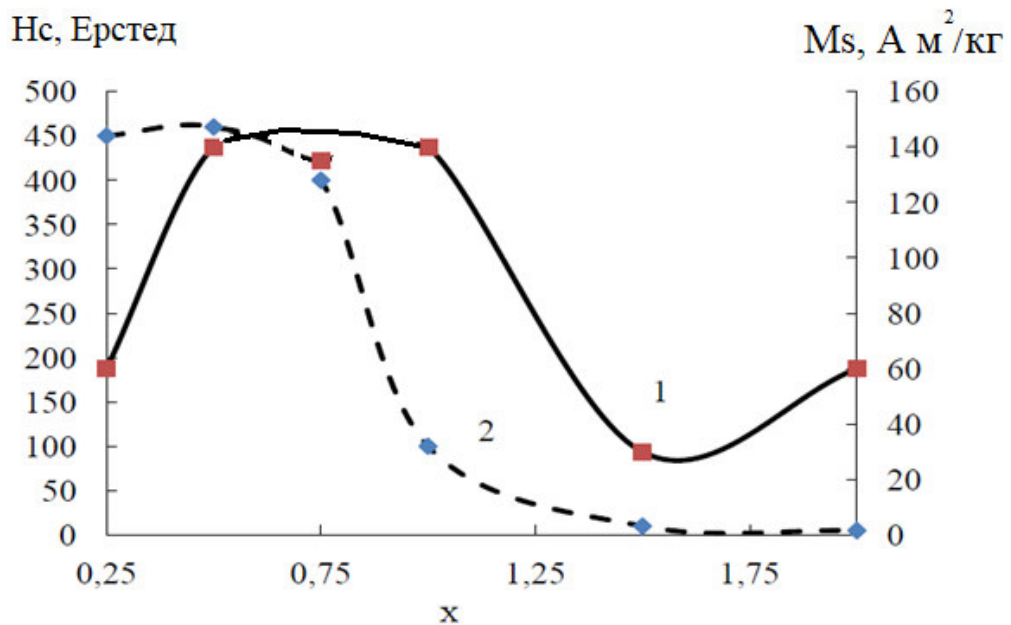


Рисунок 5.5 – Залежність коерцитивної сили і насичення намагніченість від x : 1 – намагніченість насичення, 2 – коерцитивна сила.

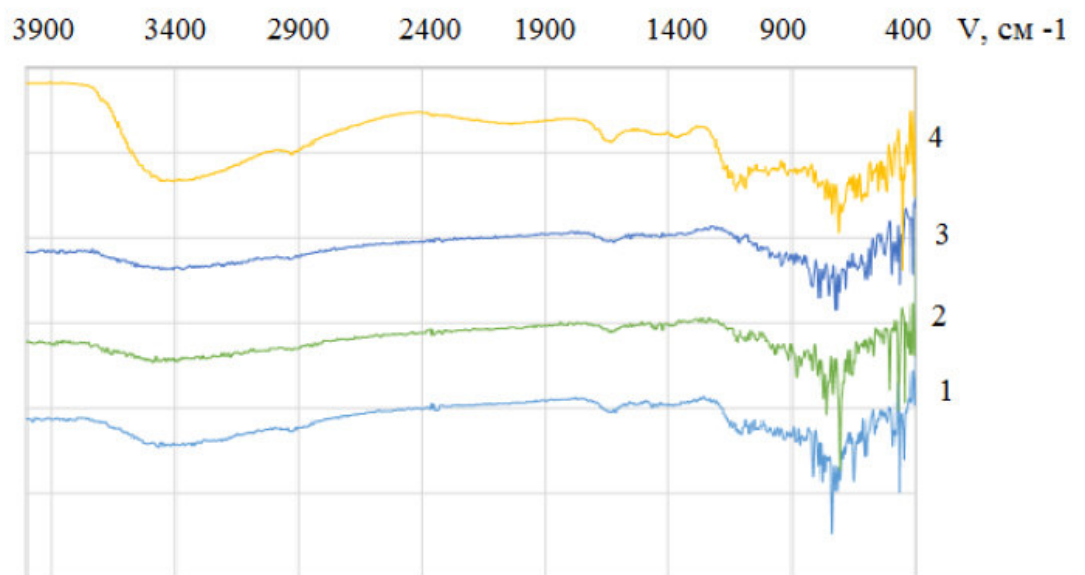


Рисунок 5.6 – ІЧ спектри для зразків $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

5.2 Залежність кристалохімічних та магнітних показників від складу в системі $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Серія включала зразки нікелевого фериту з різними співвідношеннями компонентів $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,25, 0,5, 0,75, 1,5$), отриманих за комбінованим методом співосадження і оброблення КНП. Різноманіття оксидних сполук феруму дає змогу утворюватися як серії твердих розчинів в магнетитовій матриці або модифікованому нікелем маггеміті, так і гетерогенній системі $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--NiFe}_2\text{O}_4$ з різним вмістом катіонів нікелю в матриці. Рентгенівські дифрактограми зразків, отриманих для різних значень x , показані на рис. 5.7. Кристалічні наночастинки $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ зі структурою типу шпінелі були утворені у випадку, коли значення x становило від 0,25 до 1,0. Аморфні сполуки утворюються з збільшенням значення x до 1,5. Дифракційні піки однофазної кубічної шпінельної структури фериту NiFe_2O_4 (JCPDS 03-775) спостерігались для зразків 1-5.

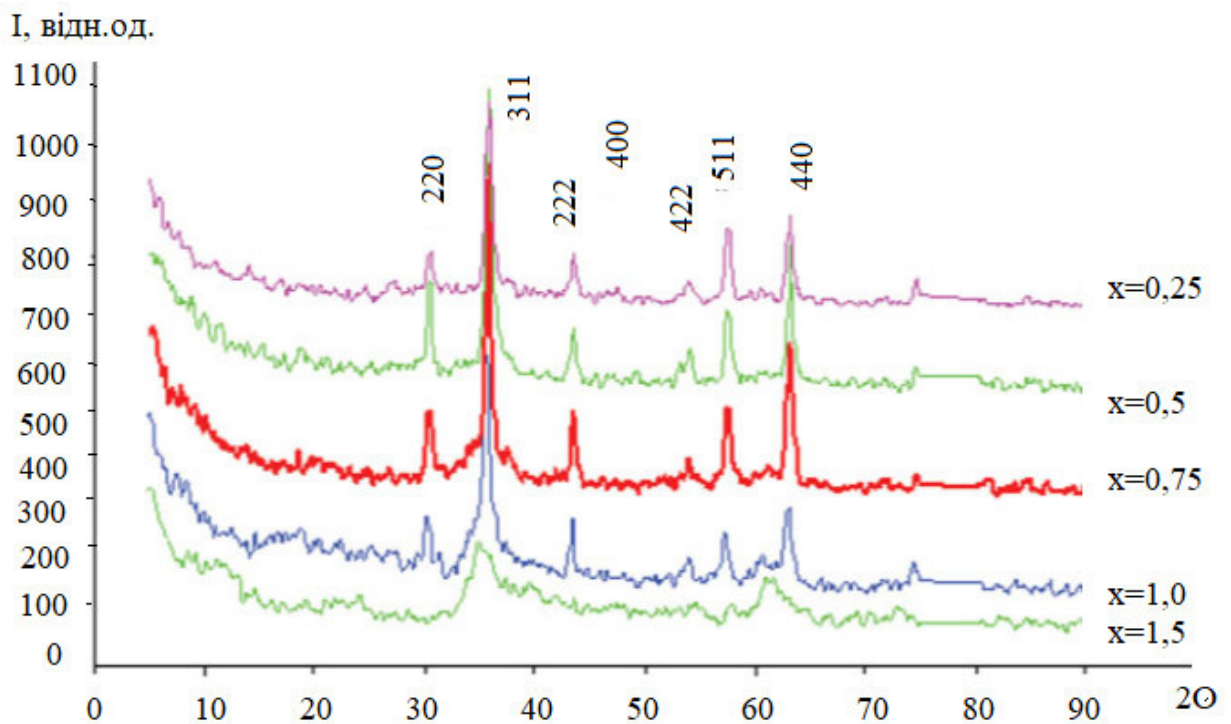


Рисунок 5.7 – Рентгенівські дифрактограми феритів $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, отриманих для різних значень співвідношення компонентів x

Інтенсивні та широкі лінії в трьох зразках вказують на наявність високодисперсних частинок та високу кристалічність синтезованих феритних матеріалів. Середній розмір частинок, параметр решітки досліджених шпінельних феритів, розрахований за допомогою рівняння Шеррера, наведено в табл. 5.5. Фізико-хімічні характеристики зразків свідчать про їх нанодисперсність. Розмір кристаліту, розрахований методом апроксимації та рівнянням Шеррера, становив 30–60 нм. Отримані результати обчислення розміру кристаліту не збігаються з даними електронної мікроскопії завдяки агломерації отриманих нанодисперсних частинок. База даних ISTM містить картки, що відповідають стехіометричному нікелевому фериту з різними значеннями параметрів решітки 03-775 JCPDS $a = 8,34$ нм, 10-0325 JCPDS $a = 8,333$ нм, 23-1119 JCPDS $a = 8,367$ нм, 44-1485 JCPDS $a = 8,333$ нм, 74 -1913 JCPDS $a = 8,258$ нм. Це вказує на можливість різного розташування катіонів у феритній структурі.

Таблиця 5.5 – Хімічний склад, параметр решітки і розмір кристалітів дисперсних феритів нікелю

Позна- чення зразка	x	Хімічний склад	a, Å	$L_1(100)$, Å	$L_2(440)$, Å	L, Å	M, %
1	0,25	$\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$	8,3403	287	620	335	$5,23 \times 10^{-4}$
2	0,5	$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	8,335	390	595	457	$1,01 \times 10^{-3}$
3	0,75	$\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	8,3403	431	507	505	$5,23 \times 10^{-4}$
4	1,0	NiFe_2O_4	8,341	287	620	335	$2,48 \times 10^{-3}$
5	1,5	$\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	аморфна				

Зміну параметрів решітки можна пояснити шляхом переходу від кубічної до тетрагональної структури. Відомо про утворення оберненої шпінелі форми $[[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}]_B\text{O}_4$. Однак розподіл катіонів виявляється чутливим до

багатьох чинників, таких як процес синтезу, температура та рН. Було виявлено, що нанорозмірний NiFe_2O_4 також є змішаною шпінеллю. Можна сформувати змішану структуру для частинок нанодисперсних феритів, тобто деякі іони Ni^{2+} займають ділянки А, витискуючі рівну кількість іонів Fe^{3+} до В-підрешітки - $[\text{Fe}_\alpha^{3+} \text{Ni}_{1-\alpha}^{2+}]_A [\text{Fe}_{2-\alpha}^{3+} \text{Ni}_\alpha^{2+}]_B \text{O}_4$.

Параметри решітки, розраховані теоретично, лінійно зменшуються з збільшенням кількості катіонів нікелю в системі, що пов'язано зі зменшенням іонного радіусу Ni^{2+} (0,069 нм) у порівнянні з Fe^{2+} (0,074 нм) і не збігається з експериментально отриманими значеннями (табл. 5.5). Детальний аналіз дифрактограм дає можливість кількісно встановити розподіл катіонів нікелю в октаедричних та тетраедричних підрешітках. Розподіл катіонів пояснюється на основі зміни інтенсивностей площин (220) та (440).

На рис. 5.7 показана зміна інтенсивності площин (220) та (440) наночастинок $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,25, 0,5, 0,75, 1,0$). У всіх зразках інтенсивність площини (440) більша, ніж площина (220). Розташування катіонів нікелю у октаедричних позиціях призводить до зменшення інтенсивності площини (220) відповідно до меншого іонного радіусу катіонів нікелю.

Співвідношення інтенсивності показує, що при збільшенні значення x зростає відношення I_{440}/I_{220} , тобто вміст нікелю в октаедричних ділянках зростає з збільшенням концентрації нікелю. Це підтверджує утворення змішаної структури шпінелі наночастинок NiFe_2O_4 . Запропонована методика для обчислення ступеня інверсії шпінелі для наступної кристалохімічної формули $[\text{Fe}_\alpha^{3+} \text{Ni}_{1-\alpha}^{2+}]_A [\text{Fe}_{2-\alpha}^{3+} \text{Ni}_\alpha^{2+}]_B \text{O}_4$.

Ступінь оберненості шпінелі обчислюється шляхом мінімізації різниці між теоретичними та експериментально отриманими значеннями параметра решітки. Ступінь інверсії шпінелі збільшувалася з збільшенням вмісту нікелю. При значенні $x = 0,25$ експериментально отримані значення параметрів елементної комірки були трохи вищими, ніж теоретичні величини, виходячи з прийнятої кристалохімічної формули шпінелі

$[Fe_{\alpha}^{3+}Fe_{1-\alpha}^{2+}]_A[Ni_x^{2+}Fe_{2-\alpha}^{3+}Fe_{\alpha-x}^{2+}]_BO_4$ ($\alpha < 1$, $0 < x < 1$), яка показала, що свідчить про наявність катіонів Fe^{2+} та утворення шпінельної структури. Магнітні вимірювання показали петлі гістерезису для всіх зразків $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5$).

Магнітні параметри, такі як намагніченість насичення (M_s), магнітний момент (nB), коерцитивну силу (H_c) та анізотропія, наведені в табл. 5.6.

Таблиця 5. 6– Основні магнітні характеристики зразків феритів $Ni_xFe_{3-x}O_4$

x	α	Кристалохімічна формула	H_c , Ерстед	M_s , А м ² /кг	K	nB
0,25	0,26	$Fe_{0,26}^{3+}Fe_{0,74}^{2+}[Ni_{0,25}^{2+}Fe_{1,74}^{3+}]O_4$	189	97	18707	4,093
0,5	0,51	$Fe_{0,51}^{3+}Fe_{0,49}^{2+}[Ni_{0,5}^{2+}Fe_{1,5}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}]O_4$	105	90	9642,9	3,774
0,75	0,76	$Fe_{0,76}^{3+}Fe_{0,24}^{2+}[Ni_{0,75}^{2+}Fe_{1,24}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}]O_4$	110	100	11224,5	4,181
1	1	$Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$	51	51,5	2680,1	2,146
1,5	-	аморфний	5,2	6,8	36,08	0,282

Спостерігалось збільшення намагніченості насичення зі збільшенням вмісту феруму, оскільки магнітні властивості безпосередньо пов'язані з розподілом катіонів між тетраедричними та октаедричними підрешітками. Значення константи анізотропії прямо пропорційно величині магнітної насиченості та коерцитивної сили. Це означає, що постійна анізотропія збільшується зі збільшенням вмісту феруму. Значення магнітних моментів показують, що всі зразки мають феримагнітну природу.

5.3 Залежність кристалохімічних та магнітних показників від складу в системі $Mn_xFe_{3-x}O_4$

Властивості магнітних матеріалів на основі феритів (складу $M_xFe_{3-x}O_4$ (де $M = Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$)) залежать від їх структурно-фазового стану. Синтез таких

феритів передбачає отримання однофазного продукту зі структурою шпінелі, в якому відсутні залишкові фази оксидів феруму або інші фази, які є проміжними продуктами при формуванні фериту з оксидів. Це стосується перш за все синтезу за керамічною, гідротермальною, сольвотермальною технологією, коли залишки немагнітних фаз є фактично небажаними домішками, що погіршують магнітні характеристики кінцевого продукту. У випадку використання методу співосадження, коли різnorідні катіони рівномірно розташовані по кристалічній решітці можлива аномальна залежність магнітних властивостей від складу утворених сполук. Поряд з фазовим складом значний вплив на магнітні властивості фериту надає ступінь окислення катіонів марганцю і феруму, а також характер їх розташування в вузлах кристалічної решітки шпінелі. Відомо, що двовалентні катіони (Zn^{2+} , Mn^{2+}) знаходяться переважно в тетраедричних позиціях, а тривалентні (Fe^{3+}) – в октаедричних позиціях кристалічної решітки шпінелі. Таке розташування, відповідно до теорії Неєля, забезпечує максимальну величину намагніченості матеріалу. В процесі виготовлення феритів можливо окислення Mn^{2+} до Mn^{3+} , яке може супроводжуватися відновленням Fe^{3+} до Fe^{2+} і перерозподілом катіонів по підгратці з частковим переходом Fe^{2+} в тетраедричних, а Mn^{3+} - в октаедричні вузли кристалічної решітки, що погіршує магнітні властивості феритів. Найбільш активно окислення Mn^{2+} відбувається при 900-1000°C, а оптимальні умови спікання марганцевих феритів за керамічною технологією – 1000-1200°C.

Наявні в численних літературних джерелах дані, що стосуються обговорення магнітної структури і властивостей фериту марганцю досить суперечливі, що на перший погляд пов'язано з різноманітними варіантами розташування іонів феруму і марганцю, а також їх полівалентністю. Дані про залежність параметра решітки від значення x в разі використання різних технологій дають можливість припустити характер розташування катіонів в решітці. Результати розгляду отриманих зразків можна сформулювати наступним чином. Всі зразки включали в себе хімічно зв'язану воду в різній

кількості. В обох серіях максимальну кількість води припадає на $x = 0,4, 1,1 - 1,3$. Перша серія показала слабкі магнітні характеристики (рис. 5.8 і 5.9), тому детально не розглядалася. Як видно з рис. 5.8 спостерігалися відмінності в значенні намагніченості насичення в двох серіях. У серії 1 найвище значення відповідало співвідношенню 1,1 для $Mn_{1,0}Fe_{0,9}Mn_{0,1}O_4$.

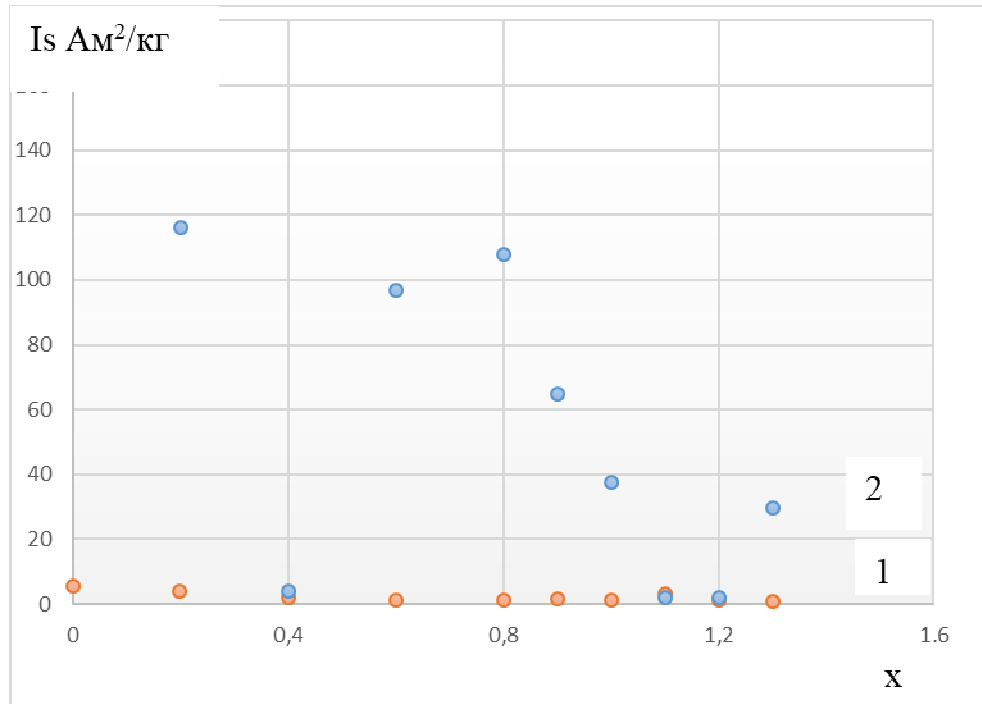
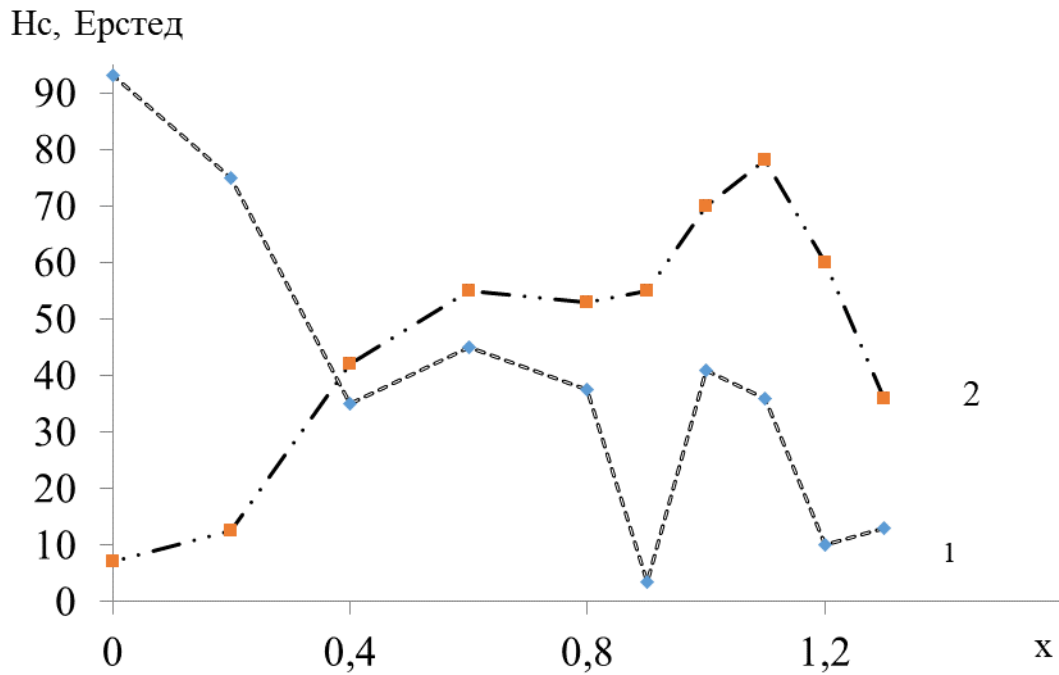


Рисунок 5.8 – Залежність питомої намагніченості від мольного співвідношення катіонів $[Fe^{2+}]/[Mn^{2+}]$ в фериті $Mn_xFe_{3-x}O_4$ при різних значеннях pH: 1 – pH = 11,5; 2 – pH = 12,5

Найбільше значення досягалося при pH = 12,5 і співвідношенні $x = 0,8$ ($Mn_{0,8}Fe_{0,2}Fe_2O_4$). Це співвідношення відрізнялося від стехіометричного марганцевого фериту. Оцінюючи намагніченість насичення можна сказати, що зразки № 1, 2, 3, 8 мають більш низькі значення намагніченості насичення, внаслідок їх аморфності, а також присутності немагнітних фаз.



1 – pH = 11,5; 2 – pH = 12,5.

Рисунок 5.9 – Залежність коерцитивної сили від мольного співвідношення катіонів $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Mn}^{2+}]$ феритів $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ при різних pH

На рис. 5.10 представлені рентгенівські дифрактограми зразків другої серії. Рентгенограми можна розділити на дві групи – перша зразки 6–10, мають однофазну кристалічну структуру, відповідну шпінельній фазі фериту (JCPDS 074–2403). На рентгенограмах зразків спостерігались досить вузькі і інтенсивні характерні лінії шпінельної фази фериту. Лінії, які відносились до фаз оксидів Fe_2O_3 , і MnO_x , на рентгенограмах відсутні (рис. 5.10).

Друга група – менш кристалічна в ній присутні кілька фаз, на рентгенограмах зразків, отриманих при більшому вмісті марганцю, лінії трохи розширені, що може свідчити про зміни в його структурі в порівнянні з стехіометричним зразком (рис. 5.10). Методом РФА присутність інших фаз виявлено в разі підвищеного вмісту мангану.

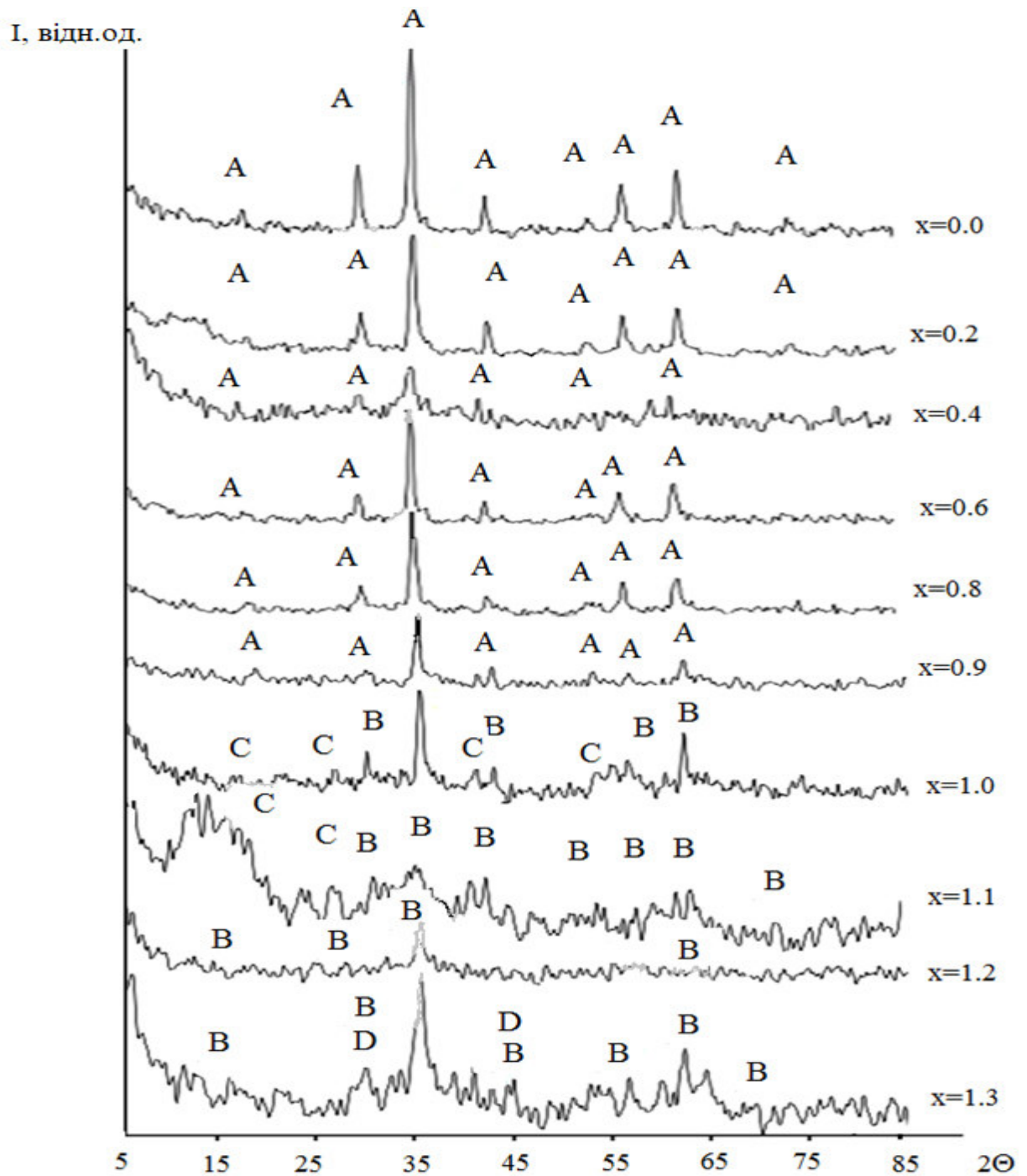


Рисунок 5.10 – Рентгенограми феритів отриманих при різних співвідношеннях компонентів А – Fe_3O_4 , В – MnFe_2O_4 , С – Mn_3O_4 , та D – $\beta\text{-MnO}_2$

На рентгенограмах спостерігаються широкі піки, які можуть бути віднесені відбиття від площин з індексом (311) шпінельної фази фериту (JCPDS 074–2403). В області кутів, які відповідають положенню найбільш інтенсивних

ліній для фаз Fe_2O_3 ($38,690^\circ$) і Mn_2O_3 ($38,399^\circ$), спостерігається гало малої інтенсивності, яке може свідчити про присутність в зразку фаз цих оксидів. Спостерігається чітка кореляція магнітних характеристик і ступеня кристалічності і однорідності продукту. З огляду на те, що катіони Mn^{2+} найбільші з усіх, можна було б припустити, що при збільшенні значення x можливе збільшення параметра решітки.

Аналіз рентгенограм показує, що параметр кристалічної решітки $a=8,4196$ Å (для стехіометричного марганцевого фериту тетрагональної структури MnFe_2O_4 $a = 8,51$ Å), значно менше значення параметра решітки можна пояснити формуванням фериту марганцю при $\text{pH} = 12,5$ за механізмом формування магнетиту.

Характеристики феритів отриманих при різних співвідношеннях компонентів наведено в табл. 5.7, рис. 5.11.

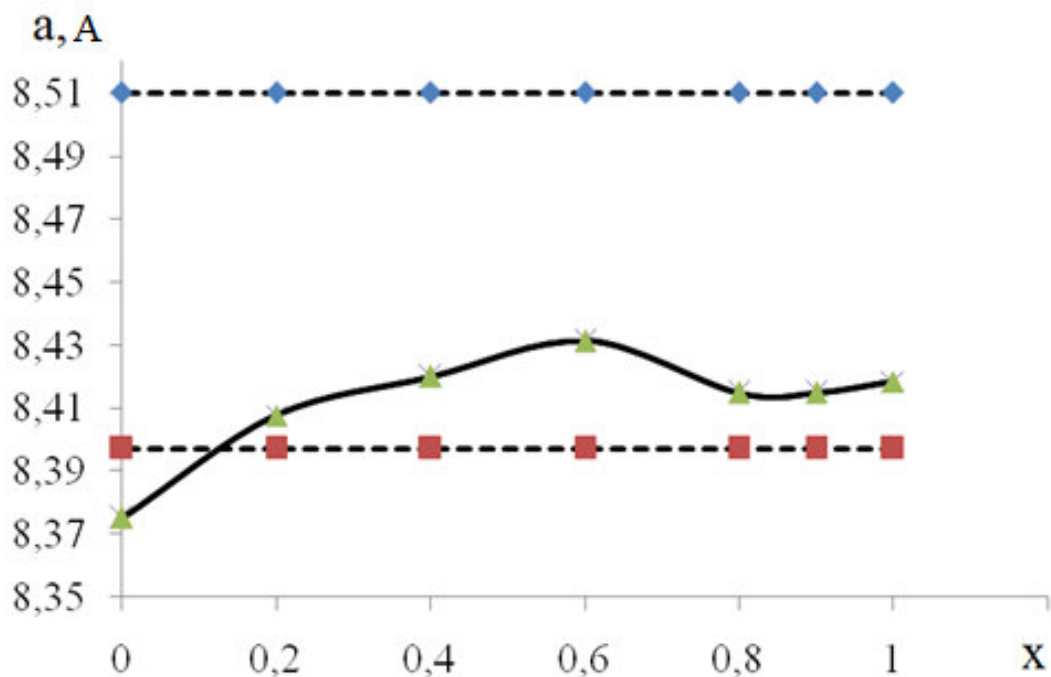


Рисунок 5.11 – Залежність параметра кристалічної решітки від співвідношення катіонів x в фериті

Таблиця 5.7 – Залежність основних характеристик продуктів від складу

х	Склад зразка	а, А	Розмір криста-літу, нм	Т _с , °С	Втрата ваги, %	Параметр решітки за літературними даними, А
1,3	Mn _{1.3} Fe _{1.7} O ₄	аморфна	—	315	11,5	—
1,2	Mn _{1.2} Fe _{1.8} O ₄	аморфна	—	315	19,6	—
1,1	Mn _{1.1} Fe _{1.9} O ₄	аморфна	—	305	16,4	—
1	MnFe ₂ O ₄	8,4184	48,8	320	13,4	8,51
0,9	Mn _{0.9} Fe _{2.1} O ₄	8,4148	52,3	280	6,7	—
0,8	Mn _{0.8} Fe _{2.2} O ₄	8,4148	60,9	315	7,2	—
0,6	Mn _{0.6} Fe _{2.4} O ₄	8,4313	66,1	315	5,3	—
0,4	Mn _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	аморфна	—	320	15,4	—
0,2	Mn _{0.2} Fe _{2.8} O ₄	8,4075	66,3	580	6,2	—
0	Fe ₃ O ₄	8,3750	72,3	520	0	8,397

Примітка. х– співвідношення катіонів [Fe²⁺]/[Mn²⁺] в сполуці Mn_хFe_{3-х}O₄.

При окисленні Mn²⁺ за реакцією

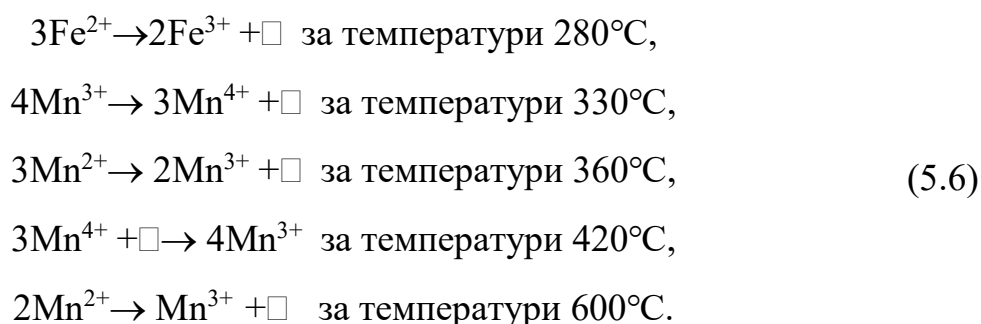


утворюються вакансії, що сприяють зменшенню параметра решітки. У другій серії формувалася магнетит, а поступове заміщення катіонів феруму катіонами марганцю призвело до зменшення магнітних показників до співвідношення 0,4 (перший пік) і далі 1–1,1, що відповідає стехіометричному фериту марганцю. Аналіз зразків 1–2 дає можливість встановити, що формування сполук в другій серії відбувалося за механізмом формування маггеміту.

Викладене припущення потребує додаткового вивчення. Аналіз дериватограм вказує на процес утворення фериту марганцю в зразку де х=4 та 0,9 і ізоморфізм властивостей для зразків де х=0,25-0,9 (рис. 5.12). У разі

зразків 1-5 утворюються різні за своїм складом сполуки. Найменші втрати маси відзначаються також для стехіометричних складів.

На перших ділянках дериваторам спостерігаються різні ендо- і екзоефекти, що відповідають процесам окислення катіонів марганцю і феруму. Високотемпературна область відповідає перебудові кристалічної решітки. Криві ДТГ показують, що для всіх складів основна втрата маси відповідає втраті вільної води за температури 100°C і зв'язаної при температурі 160°C. Для складу 4 відповідного стехіометричному фериту спостерігаються екзотермічні піки реакції окислення катіонів мангану до різних ступенів окислення. Можна запропонувати наступний набір реакцій, що перебігають при різних температурах за формулами 5.6:



При нагріванні до 450–500°C формується структура типу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким чином, можна припустити, що піки при 600°C відповідають реакціям окислення і відновлення для катіонів феруму і мангану. Подальше окислення супроводжується перетворенням решітки з кубічної в ромбоєдричну структуру, в якій всі катіони тривалентні. Формування $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ відбувається в діапазоні від 600 до 1000°C.

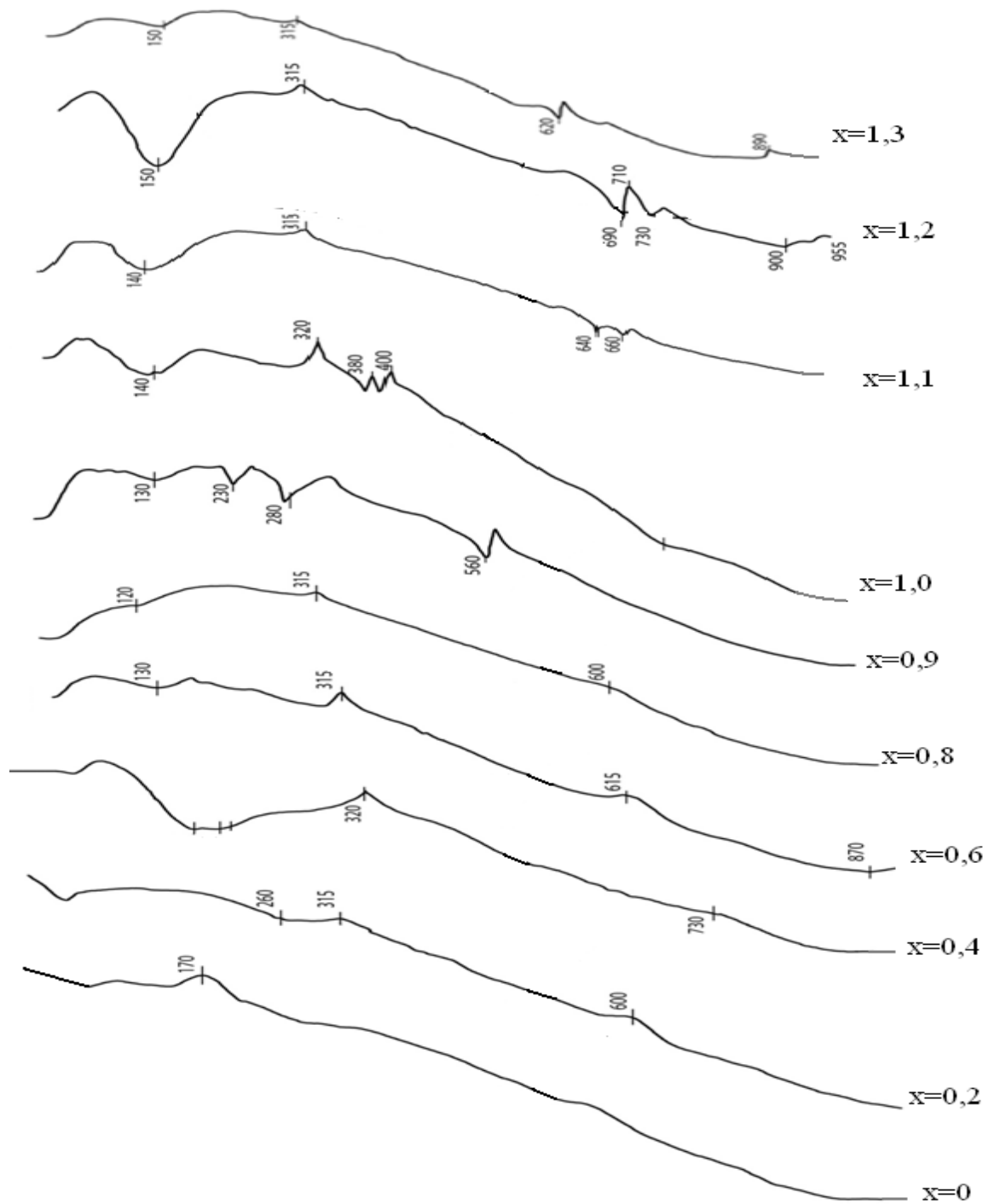


Рисунок 5.12 – DTG криві зразків, синтезованих при різних співвідношеннях катіонів ($\text{pH} = 12,5$)

Рентгенофазовий аналіз продуктів нагріву до 1000°C вказує на наявність магнітної фази ромбоєдричного фериту мангану для зразків з стехіометричним співвідношенням феруму і мангану, який формується з оксидів мангану і феруму.

Крім того, при нагріванні до 1000°C всіх досліджуваних зразків, формування складних оксидів феруму і мангану проходить за подібним механізмом. Утворені сполуки мають подібні піки, незалежно від вихідного складу. Це пов'язано з утворенням ромбоєдричної структури, в якій всі катіони тривалентні. Оскільки гематит і гаусманіт мають подібну структуру, всі дифрактограми мають подібний характер.

За даними мікроскопічних досліджень скануючої електронної мікроскопії (SEM), всі синтезовані методом КНП зразки, складаються з частинок правильної ограненої форми, розміри яких змінюються від 150 нм до 1,6 мкм (рис. 5.13(a)).

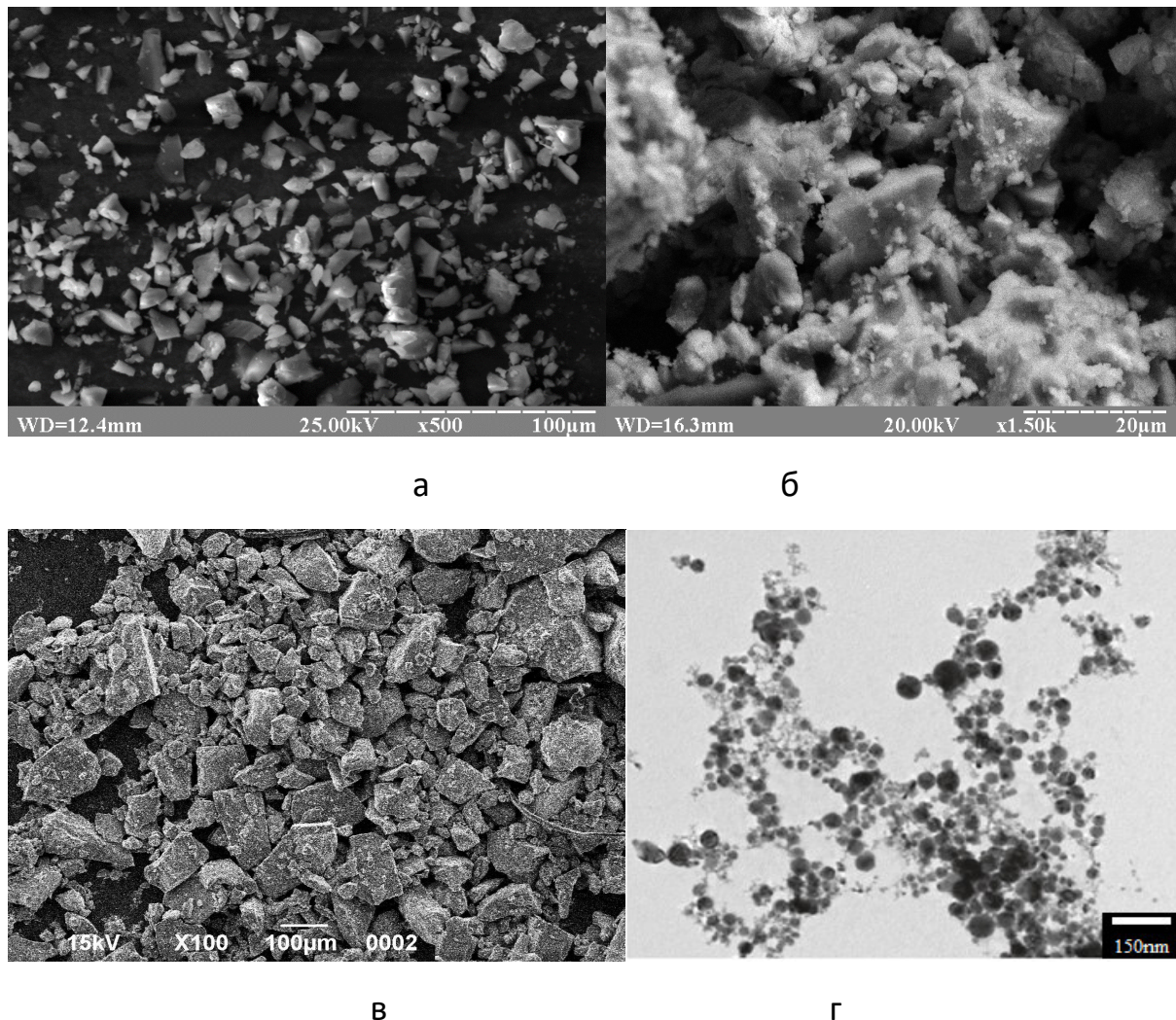


Рисунок 5.13 – Мікрофотографії зразків: а – ферит мангану, б – ферит нікелю, в,г – ферит кобальту

Ферит монодисперсний з переважним розміром частинок. Досліджені ограновані частинки є полікристалічними.

Тобто отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) дані підтверджують, що великі частинки фериту складаються з дуже дрібних первинних частинок з розмірами, які відповідають розрахованим областям когерентного розсіювання (ОКР) (табл 5.7).

На рис. 5.14 зображено ІЧ-спектри досліджених зразків. З літературних джерел відомо, що в ІЧ-спектрах шпінельних структур $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і Fe_3O_4 існують дві основні групи характеристичних ліній, які дозволяють оцінювати тонкі структурні відмінності. Це лінії, які стосуються коливань зв'язків М - О і М - О - Н.

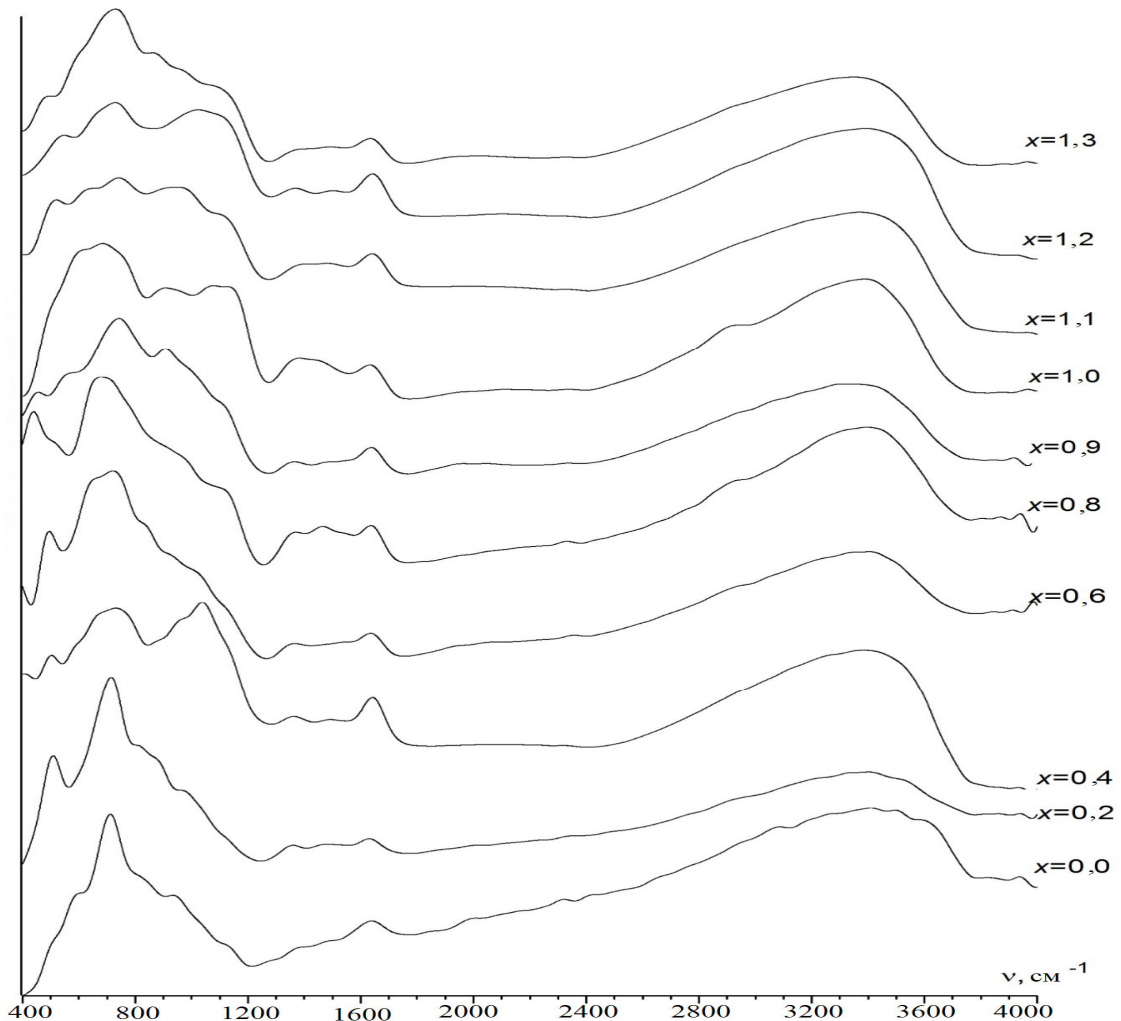


Рисунок 5.14 – ІЧ спектри зразків, синтезованих при різних співвідношеннях катіонів (рН = 12,5)

При введенні в кристалічну структуру оксиду феруму іонів інших металів, що викликають спотворення симетрії координаційного оточення Fe^{3+} або зміну силової постійної зв'язку $\text{Fe}-\text{O}$, може відбуватися розщеплення або спотворення форми ліній характеристичних коливань зв'язку $\text{Fe}-\text{O}$. В разі рівномірного розподілу різнорідних іонів в кристалічній решітці шпінелі, як правило, спостерігається тільки зміщення максимумів смуг поглинання характеристичних коливань.

Таким чином, ферити мангану були отримані комбінованим методом співосадження та подальшою обробкою КНП. Були систематично вивчені вплив умов обробки, наприклад, співвідношення катіонів, вихідне рН на фазовий склад, розмір кристалітів і магнітні властивості. Результати показали, що формування дисперсних феритів мангану залежить від вихідного рН.

Структури нормальної та оберненої шпінелей детально розглянуті в розділі 1. Вони є граничними випадками і на практиці зустрічаються не часто. У більшості випадків при використанні різних технологій формуються змішані шпінелі, структурні формули яких мають різний вигляд.

Відповідно магнітний момент буде залежати від виду катіонного розподілу за підрешітками. Враховуючи, що магнітний момент катіонів ферум(III) максимальний, для досягнення високих значень магнітного моменту бажаним є розташування катіонів з меншими значеннями магнітного моменту в тетраедричних позиціях. Як правило прямо пропорційної залежності збільшення магнітного моменту від вмісту катіонів, що мають менші ніж у катіонів феруму значення, не спостерігається. Магнітний момент зростає лише до певного значення оберненості шпінелі (до $x \approx 0,6 - 0,75$), після чого зменшується. Це свідчить про те, що саме явище феримагнетизму в шпінелях зумовлено обмінною взаємодією між магнітними іонами двох підрешіток А і В. При допуванні нікелем відбувається заміщення іонів Fe^{3+} менш магнітними іонами нікелю (2μ), отже, починаючи з відповідних значень оберненості шпінелі, намагніченість не змінюється і поступово зменшується внаслідок

зниження рівня обмінного взаємодії між підрешітками А і В. Більші значення магнітних характеристик для феритів кобальту пов'язані з невеликою різницею в значенні магнітного моменту (для кобальта 3μ). У разі вивчення ферита мангана спостерігається схожа тенденція. Однак, значення магнітного моменту мангану та феруму однакові (5μ). Тому зміни намагніченості пов'язані перш за все з полівалентністю мангану та можливістю утворення дефектної структури типу маггеміту. Використання загальноприйнятих пояснень змін магнітних властивостей є недоцільним.

Значний вплив на формування магнітних властивостей феритів має технологія отримання. Метод співосадження відкриває більш широкі можливості для отримання феритів з різними властивостями внаслідок їхніх можливостей утворювати тверді розчини. Радіуси іонів і параметрів решітки, як правило, відрізняються незначно. Наявність у тетраедричних позиціях в певних кількостях різнорідних катіонів суттєво впливає на суперобмінну взаємодію та дозволяє отримувати ферити з різними магнітними властивостями.

Важним фактором, що впливає на розміщення катіонів в узах кристалічної решітки шпінелі, є радіус катіонів. Так як тетраедричні пустоти мають менші розміри, ніж октаедричні, ймовірність розташування в них іонів з меншим радіусом більш вірогідним. Наприклад, катіони Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , що мають менший радіус, ніж у катіонів Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , значно вище. Це призводить до розподілу їх в А-вузлах та утворення змішаної або оберненої шпінелі.

Висновки за розділом 4

1. Вивчення впливу складу феритів на їх структуру показало, що зі зменшенням значення x ступінь оберненості шпінелі зменшується, що приводить до збільшення магнітних властивостей у випадку синтезу феритів $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, де М- метал, що має магнітний момент менше, ніж у Fe^{3+}

$\mu(\text{Ni}^{2+}) = 2$, $\mu(\text{Co}^{2+}) = 3$, що дозволяє синтезувати ферити зі зменшеною кількістю перехідних елементів з покращеними магнітними властивостями.

2. Сумарний магнітний момент фeroшпінелі залежить перш за все від розташування катіонів по підгратках. Зниження намагніченості насичення зі збільшенням вмісту катіонів нікелю та кобальту свідчить про те, що вони знаходяться в октаедричній підгратці. Оскільки магнітний момент катіонів Fe^{3+} найбільший, то значення магнітного моменту буде зменшуватися.

3. Найбільші магнітні для нікелевих та кобальтових феритів характеристики відповідають співвідношенню $x=0,75$.

4. Синтез феритів мангану доцільно проводити за високих значень рН. Високі магнітні характеристики досягаються при синтезі за $\text{pH}=12,5$ при співвідношенні нижче стехіометричних ($x < 0,75$).

Основні положення розділу викладені в роботах [510-512].

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБКА ОПТИМАЛЬНИХ СКЛАДІВ ФЕРИТИВ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ЇХ МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Явище феримагнетизма, як і інші форми магнітного упорядкування, є предметом досліджень впродовж багатьох років, але і досі є дискусійним. Особливо для складних потрійних та четверних феритних систем. Відомо, що умова виникнення спонтанної намагніченості – це наявність орієнтації магнітних моментів у всьому кристалі, і залежить не тільки від обмінних взаємодій між парами іонів, але і від того, як ці пари пов'язані між собою [14]. Необхідно, щоб вказані взаємодії передавалися від іона до іона та від відповідної пари іонів до пари. Таким чином утворюються суцільні ланцюги іонів. Однак, якщо в якомусь вузлі знаходиться немагнітний іон, замість магнітного, відбувається розрив ланцюга. Якщо кількість заміщуючих іонів значна відбувається розрив ланцюгів та зниження взаємодії між іонами або заміщення відбувається в підрешітці, що має більшу намагніченість, спостерігається загальне зниження намагніченості насичення. В протилежному випадку спостерігається збільшення [15, 16].

При зменшенні концентрації магнітних іонів зменшується число взаємодій. Тобто феримагнетизм проявляється за участю не всіх магнітних іонів [513]. Відомо, що нанорозмірні ферити шпінелі мають властивості та явища, які неможливо пояснити на основі структури та властивостей консолідованої речовини [514, 515]. Таким чином, перехід феритів 3d-металів у нанорозмірний стан супроводжується суттєвою зміною їх магнітних властивостей (коерцитивна сила, величина намагніченості насиченості, кристалографічна анізотропія, температура Кюрі). Тобто їх властивості залежать також від умов проведення синтезу зразків. Встановлено [516], що вплив розмірних ефектів при синтезі нанорозмірних ферошпінелей шляхом

спільного осадження з розчинів солей із застосуванням додаткових високоенергетичних короточасних впливів набагато сильніший, ніж у випадку використання традиційних технологій. Створення адекватних моделей магнітного стану таких матеріалів є однією з актуальних проблем матеріалознавства. Це пояснюється як широкими можливостями їх практичного використання, так і необхідністю розробки теоретичних уявлень про вплив розміру та складу частинок на магнітні властивості [517, 518].

Не існує єдиної теорії, яка б пояснювала варіації магнітних властивостей у широкому діапазоні зміни складу. В даний час існують такі основні гіпотези. Модель "оболонки" дає якісне пояснення ефекту зменшення намагніченості із зменшенням розміру частинок. Теорія Нееля встановлює залежність намагніченості від розподілу катіонів по підрешітках. Відома теорія [519], що пояснює утворення магнітних властивостей нанорозмірних феримагнетиків внаслідок анізотропії, індукованої внутрішніми пружними мікродеформаціями. Тобто можна чітко відокремити два основних фактори впливу на функціональні властивості феритів – це технологія їх одержання і склад. Для чіткого визначення саме впливу складу на магнітні властивості для синтезу всіх зразків була використана плазмова технологія.

Статистичні моделі, що отримані за допомогою планів Шеффе дають змогу визначати закономірності впливу складу на магнітні властивості феритів. Перспективним є використання симплексного методу, що дозволяє встановлювати механізм складних процесів шляхом співставлення діаграм залежності функцій відгуку від співвідношення компонентів. Подібний або протилежний вид діаграм дає змогу використовувати отримані математичні моделі для визначення найсуттєвіших чинників, що зумовлюють властивості отриманих феритів.

Оскільки промислові ферити – це багатокомпонентні системи, які повинні мати певний комплекс фізико-хімічних властивостей, важливо отримати діаграми склад-властивості для різних функцій відгуку. Можливий двоякий підхід з точки зору умов отримання, або вивчення структури

кінцевого продукту, коли основним є набір певних фізико-хімічних властивостей. Як розглядалося раніше магнітні властивості феритів, отриманих обробленням КНП суспензії ферум(II)-Me(II) гетерополігідроксидів залежать від рН розчину солі феруму(II) або суспензії $\text{Fe}(\text{OH})_2$, температури реакційного середовища, швидкості окислення, активності окислюючого агента, розподілу компонентів у реакційному середовищі, вихідної концентрації іонів ферум(II) в розчині або ферум(II) гідроксиду в суспензії [520-524]. Але одним з найважливіших факторів є катіонний склад феритів [525, 527]. Численні дослідження залежностей магнітних властивостей від складу дуже суперечливі. Перш за все це пов'язано з залежністю властивостей феритів не тільки від складу, але і опосередковано від технології одержання, що зумовлює фазовий склад, дисперсність, густину мікродеформацій. Наявність додаткових катіонів перехідних металів, що мають декілька ступенів окиснення, ускладнює вивчення таких взаємозв'язків. Тому вивчення таких закономірностей стосовно плазмової технології отримання є необхідним для синтезу феритів з певними магнітними властивостями.

Метою даного розділу є встановлення взаємозв'язку між магнітними, структурними характеристиками феритів складу MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}$) в потрібних системах, що отримані обробкою КНП, і їх складом.

6.1 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх структурні та магнітні властивості

Відповідно до симплексного методу планування експерименту були синтезовані зразки та досліджено їх властивості. Результати наведені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1– Характеристики феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

№	Склад	H_c , Ерстед	M_s , $\text{А м}^2/\text{кг}$	H_R , мТ	I , абс.од.	ΔH_{pp} , мТ	$a, \text{А}$
1.	CoFe_2O_4	1124	105,41	547	2700	398,7	8,35160
2.	$\text{Co}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	955	48,76	530	2242	383,65	8,34111
3.	$\text{Co}_{0,333}\text{Ni}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	503	27,80	445	3325	384	8,34016
4.	NiFe_2O_4	2	26,05	364	2429	141,5	8,32012
5.	$\text{Ni}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	7	19,00	359	3824	63	8,37950
6.	$\text{Ni}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9	7,70	345	3693	29,71	8,42310
7.	ZnFe_2O_4	19	3,93	342	3044	21,83	8,36890
8.	$\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1	37,26	382	2538	156	8,37950
9.	$\text{Co}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	70	74,94	501	1121	366	8,34870
10.	$\text{Ni}_{0,333}\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	37	5,37	358	3189	122	8,38530

H_c – коерцитивна сила, Ерстед; M_s – намагніченість насичення, $\text{А м}^2/\text{кг}$; H_R – резонансна індукція магнітного поля з спектру ЕПР, мТ; ΔH_p – ширина лінії між точками максимального нахилу в спектрі ЕПР, мТ; I – інтенсивність лінії ЕПР спектру, абс.од; a – параметр решітки, А.

Математична обробка експериментальних даних дозволила отримати рівняння регресії, що адекватно описують взаємозв'язок між магнітними показниками та складом зразків.

$$H_c = 1124,0 \cdot x_1 - 749,81x_1x_2 - 2409,19x_1x_3 + 523,69x_1x_2(x_1 - x_2) - 2023,50x_1x_3(x_1 - x_3) - 4305,38 x_1x_2x_3 \quad (6.1)$$

$$M_s = 105,41x_1 + 26,63x_2 - 124,85x_1x_2 - 700,01x_1x_2x_3 - 7,76x_1x_3 - 35,78x_1x_2(x_1 - x_2) - 24,64x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.2)$$

Отримані рівняння регресії були використані для побудови ізоліній магнітних характеристик феритів у факторному просторі, що досліджувався (рис. 6.1).

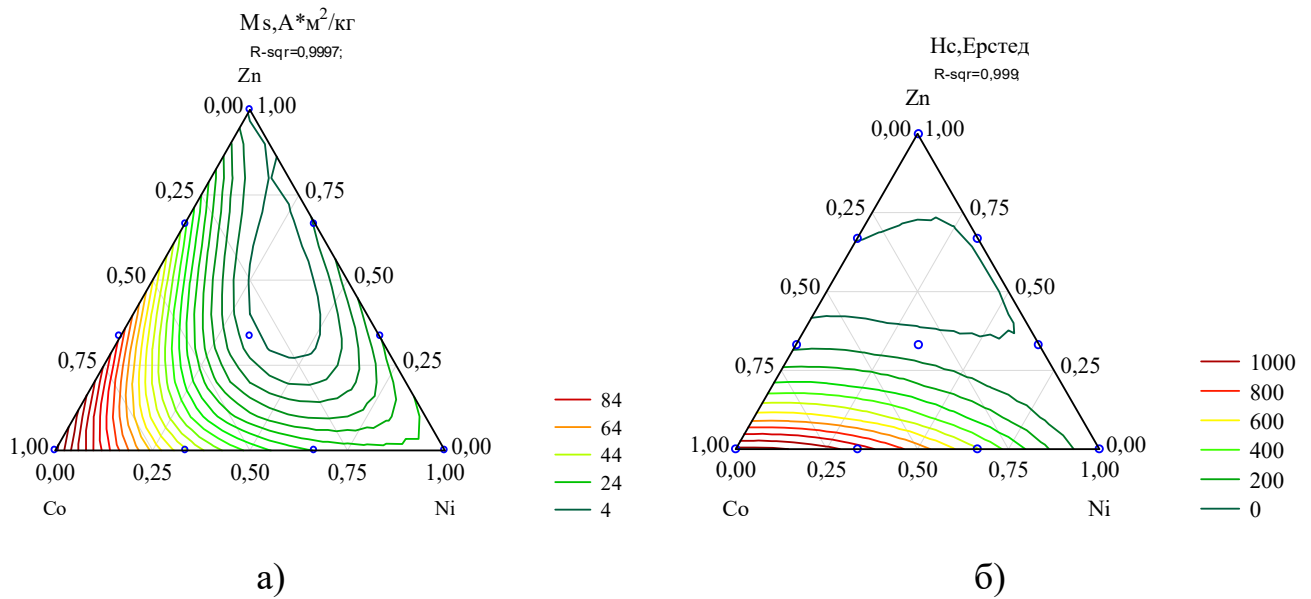


Рисунок 6.1 – Залежність намагніченості насичення (а) та коерцитивної сили (б) від складу феритів

Рівняння, що описують залежності інтенсивності ЕПР спектру, параметру решітки, розміру кристаліту від складу феритів мають вид:

$$H_R = 547,0x_1 + 364,99x_2 + 341,00x_3 + 141,75x_1x_2 - 11,25x_1x_3 - 4,50x_2x_3 - 1989,02x_1x_2x_3 + 164,14x_1x_2(x_1 - x_2) + 339,61x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.3)$$

$$I = 2676,08x_1 + 2768,08x_2 + 3058,08x_3 + 3812,94x_1x_2 - 4730,73x_1x_3 + 3495,68x_1x_3 + 1428,58x_1x_2(x_1 - x_2) - 8589,04x_1x_3(x_1 - x_3) + 908,99x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.4)$$

$$L = 415,00 \cdot x_1 + 327,45x_2 + 365,55x_3 - 705,29x_1x_2 + 41,51x_1x_3 - 137,25x_2x_3 + 3636,12x_1x_2x_3 - 1000,13x_1x_2(x_1 - x_2) - 77,52x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.5)$$

$$a = 8,3509x_1 + 8,3194x_2 + 8,36824x_3 + 0,02884x_1x_2 + 0,02467x_1x_3 + 0,2629x_2x_3 - 0,0644x_1x_2(x_1 - x_2) - 0,1689x_1x_3(x_1 - x_3) - 0,1844x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.6)$$

Найбільше значення коерцитивної сили відповідає складу, що містить максимальну кількість катіонів кобальту. Збільшення вмісту катіонів кобальту приводить до збільшення коерцитивної сили у всіх композиціях. Також спостерігається позитивний вплив катіонів нікелю на намагнічування насичення феритів вздовж сторони трикутника Ni-Zn та негативний по стороні Ni-Co (рис. 6.1).

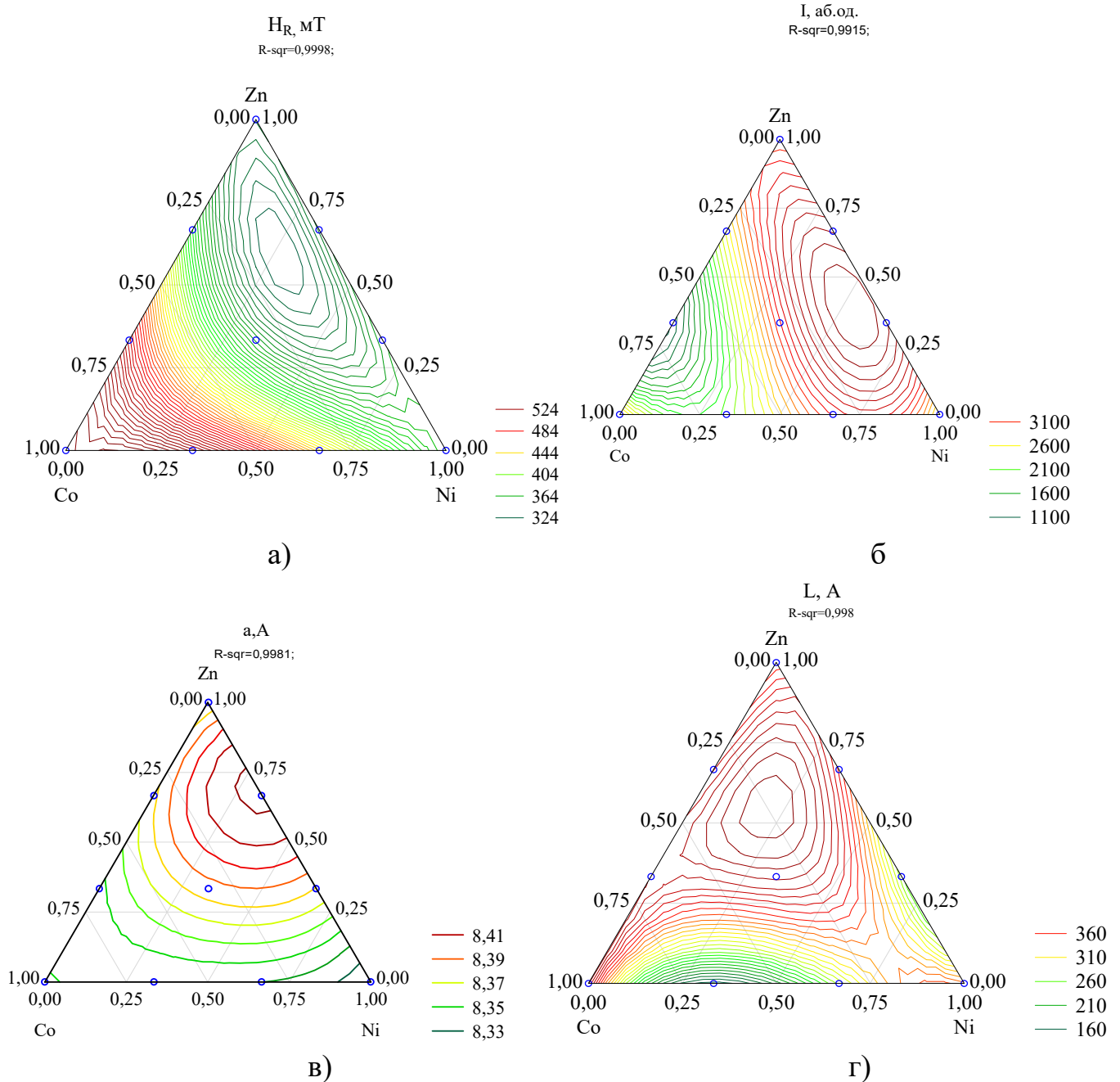


Рисунок 6.2 - Залежність резонансного поля H_R (а), інтенсивності піку ЕПР спектрів (б), параметра решітки (в) та розміру кристаліту (г)

Крім того, як показує аналіз коефіцієнтів при відповідних змінних у рівняннях, значення намагніченості насичення в більшому ступені залежить від вмісту катіонів кобальту. Найвищі магнітні показники відповідають максимальному вмісту кобальту. Таким чином, магнітні ферити з посиленою коерцитивною силою відповідають композиціям 1,2,3, а магнітні ферити із низькою коерцитивною силою – 4,5,6,7. На діаграмах можна виділити

рівносторонній трикутник з координатами вершин Co (1;0;0) -Ni (0,75;0;0) -Zn (0,25;0;0), що відповідає області вищих значень намагніченості насичення.

Пояснити це можна наступним чином. Враховуючи структурну формулу фериту, результуючий магнітний момент в фериті буде визначатися магнітним моментом катіона Fe^{2+} , а в разі подвійних феритів $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{3+}\text{M}_1^{2+} \text{M}_2^{2+}]$ сумарна намагніченість буде визначатися магнітним моментом іонів M_1^{2+} та M_2^{2+} . Оскільки катіони Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} містять відповідно 5, 6, 7, 8 і 10 3d-електронів, то на кожен формульну одиницю шпінелі, що містить катіони 3d металів, має припадати магнітний момент відповідно 5,4, 3, 2 та 0 μB , що відповідає вкладу орбітального моменту. Оскільки, нормальна і обернена шпінелі представляють граничні випадки, а у більшості випадків утворюються змішані шпінелі, структурна формула яких може бути записана у вигляді:

$$[\text{M}^{2+}_\omega \text{Fe}^{3+}_{1-\omega}][\text{M}^{2+}_{1-\omega} \text{Fe}^{3+}_{1+\omega}] \text{O}^{2-}_4 \quad (6.7)$$

$$[\text{Zn}^{2+}_\omega \text{Fe}^{3+}_{1-\omega}][\text{Zn}^{2+}_{1-\omega} \text{Fe}^{3+}_{1+\omega}] \text{O}^{2-}_4 \quad (6.8)$$

то підвищити намагніченість насичення можна двома шляхами – збільшуючи кількість магнітних іонів у октаедричних позиціях або збільшуючи кількість діаманітних іонів в тетраедричних позиціях (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Магнітні моменти та електронні конфігурації деяких 3d металів

№ елемента	Символ	Електронна конфігурація останнього рівня в атомі	Катіон	Електронна конфігурація останнього рівня катіону	μB	Радіус атома, А
25	Mn	$2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	Mn^{2+}	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	5	0,80
26	Fe	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	Fe^{2+}	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$	4	0,74
			Fe^{3+}	$3s^2 3p^6 3d^3$	5	0,67
27	Co	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$	Co^{2+}	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	3	0,72
28	Ni	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	Ni^{2+}	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	2	0,69
29	Cu	$3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	Cu^{2+}	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$	1	0,72
30	Zn	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	Zn^{2+}	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$	0	0,74

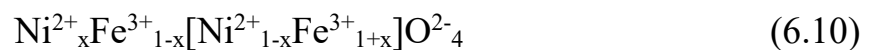
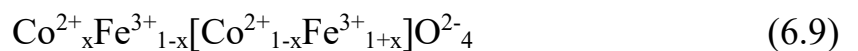
μB -магнітон Бора, елементарний квант магнітного моменту $\mu\text{B}=9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$

Оскільки намагніченість насичення прямо пропорційна магнітному моменту можна використовувати ці значення для кількісної оцінки теоретичного значення намагніченості.

Таким чином, для фериту цинку, якщо в октаедричних позиціях виявляється два катіона Fe^{3+} , то результуючий магнітний момент теоретично дорівнює $10\mu_B$. На практиці, при використанні плазмової технології, збільшення вмісту катіонів цинку призводить до зменшення намагніченості насиченості, що є прямо пропорційним магнітному моменту. Це пояснюється тим, що саме існування феримагнетизму в шпінелі зобов'язане обмінною взаємодією між магнітними катіонами двох підрешіток А і В. При додаванні цинку відбувається заміщення катіонів Fe^{3+} немагнітними катіонами цинку, тому, через зниження рівня обмінної взаємодії між магнітними підгратками А і В намагніченість насичення знижується.

Для оберненої шпінелі двовалентного металу $\text{Fe}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$ магнітний момент на молекулярну одиницю дорівнює магнітному моменту катіона двовалентного металу.

Збільшення магнітного моменту для кобальтвміщуючих феритів відбувається за рахунок появи в октаедричних позиціях катіонів кобальту з підвищеним значенням магнітного моменту в порівнянні з катіонами цинку та нікелю.



Розглянемо структурну формулу фериту нікелю $\text{Fe}[\text{NiFe}]\text{O}_4$. Для збільшення M_s можливо додавання катіонів кобальту оскільки згідно таблиці 6.2 магнітний момент катіонів кобальту вищий ніж нікелю. Розрахуємо магнітний момент заміщеного шпінельного фериту нікелю $[\text{Fe}][\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}]\text{O}_4$.

$$M = (2 - 2x + 3x + 5 - 5) \mu_B = (2 + x) \mu_B. \quad (6.11)$$

Таким чином, часткове заміщення катіонів Ni на Co приводить до збільшення магнітного моменту та відповідно намагніченості насичення.

Магнітні характеристики відповідають даним рентгенофазового аналізу та даним ЕПР (табл. 6.1).

Рентгенофазовий аналіз показав, що зразки містять феримагнітну фазу MeFe_2O_4 та антиферомагнітну $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Зменшення параметру решітки в феритах різних складів можна пояснити кількома механізмами. По-перше, це зменшення сталої решітки через те, що катіон, вміст якого збільшується, має менший іонний радіус в порівнянні з катіонами підрешітки, по-друге, можливий перерозподіл іонів Me^{2+} та Me^{3+} в тетраедричних або октаедричних позиціях, внаслідок чого відбуваються зміни параметру решітки і магнітних властивостей. Тобто частка іонів Me^{2+} , що займають октаедричні позиції, витискає Me^{3+} до тетраедричних ділянок всупереч їх термодинамічних можливостям. Таким чином, розподіл катіонів між А та В ділянками значно впливає на структурні, електричні, оптичні та магнітні властивості феритів [14].

Розглянемо основні показники ЕПР спектрів. Порівняння основних характеристик спектрів ЕПР з магнітними властивостями дає змогу пояснити механізм дії та встановити внесок наявності катіонів 3d-металів та ступеня оберненості шпінелі.

Всі спектри ЕПР мають симетричний широкий сигнал резонансу, але ширина лінії (ΔH_{pp}) та магнітна індукція резонансного магнітного поля (H_R) сильно відрізняються (табл. 6.1). Спостерігається збільшення значення резонансної індукції магнітного поля та зміна ширини лінії зі збільшенням молярної концентрації катіонів кобальту та нікелю. Видно, що вузька смуга ΔH_{pp} та більша інтенсивність піків характерна для більшої концентрації катіонів Zn^{2+} . Спектр зразка фериту кобальту показує досить широкий сигнал ($\Delta H_{pp} = 398,7$ мТ). Характерним є те, що вплив катіонів кобальту на основні

характеристики спектру ЕПР набагато значніші, ніж у нікелю. Розглянемо рівняння [526]:

$$\Delta H_m = \frac{K_1}{2M_s} + 4\pi M_s \frac{p}{1-p} + H_e + H_{np} \quad (6.12)$$

де ΔH_m - ширина лінії спектру ЕПР,

K_1 - анізотропія,

p - пористість,

H_e - вихровий струм,

H_{np} - неоднорідне розмагнічування,

M_s - намагніченість насичення.

Збільшення вмісту катіонів кобальту в феритах від 0 до 1,0 моль. частки, викликає значне збільшення коерцитивної сили з 2-3 до 1140 Ерстед. Цей факт підтверджується зміщенням значень параметра решітки a (8,35 А) до області менших значень (8,32 А), а також збільшенням інтенсивності спектрів ЕПР.

Знаючи значення коерцитивної сили (H_c) та намагніченості насичення (M_s) можна обчислити значення константи анізотропії K_1 , використовуючи наступне співвідношення:

$$K_1 = \frac{H_c M_s}{0.96} \quad (6.13)$$

Далі

$$\Delta H_m = \frac{H_c}{1.82} + 4\pi M_s \frac{p}{1-p} + H_e + H_{id} \quad (6.14)$$

Беручи до уваги, що найбільше значення константи анізотропії відповідає феритам, що містять кобальт, внесок першого доданка в рівняння (6.14) найбільший. Це визначає досить широкий пік спектру ЕПР для зразків 1-3.

Також діаграми властивості-склад для значення резонансної індукції магнітного поля та ширини лінії співвідносяться з діаграмою склад-намагніченість насичення. Резонансна індукція магнітного поля збільшується зі збільшенням вмісту у зразках кобальту та нікелю. Зменшення ширини лінії, тобто звуження похідної резонансного сигналу зі збільшенням вмісту Zn^{2+} і Ni^{2+} пов'язане з різними причинами. Для катіонів цинку, насамперед, це їх діамагнітні властивості. Для іонів Ni^{2+} це може бути викликано їх перерозподілом по підрешітках та зменшенням магнітного моменту підрешітки В з урахуванням утворених вакансій. Це викликає загальне зменшення магнітного моменту. Відповідно до цього, зменшення резонансного поля для фериту нікелю відбувається відповідно до формули:

$$Hr = 2\omega \frac{(M_{\Sigma})_A - (M_{\Sigma})_B}{(M_{sp})_A - (M_{sp})_B} \quad (6.15)$$

Зі збільшенням вмісту катіонів цинку спостерігається збільшення інтенсивності піків та їх звуження. Оскільки константа анізотропії для фериту цинку є найменшою, можна припустити, що це пов'язано насамперед із зменшенням першого доданка у рівнянні (6.14), другий доданок також має мале значення, тому загальне значення також невелике. У цих системах вирішальну роль відіграє концентрація діамагнітних іонів Zn^{2+} . Існуюча залежність $H_{\text{шп}}$ від концентрації Zn обумовлена суперобмінною взаємодією Ni^{2+} та Fe^{2+} через немагнітні іони O^{2-} .

Практично повний збіг ізоліній для графіків $M_s = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$ і $H_r = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$ дозволяє припустити, що основним фактором, що визначає магнітні властивості фериту, є розподіл катіонів по підрешіткам з урахуванням концентрації діамагнітних іонів.

6.2 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$, $x+y=1$) на їх структурні та магнітні властивості

Результати рентгенофазового аналізу для зразків показують (рис. 6.3), що при зміні співвідношення компонентів утворюються ферити шпінельної структури. Ступінь кристалічності їх різна. Найбільш кристалічні кобальт-нікелеві ферити. На рентгенограмах присутні всі основні характерні піки шпінелей (220), (311), (222), (400), (422), (511). Причому для фериту мангану дифракційні піки розширюються і інтенсивність їх зменшується, що пов'язано з формуванням більш аморфної структури. На рисунку 6.4 представлені ЕПР спектри зразків. Всі ЕПР спектри мають симетричний широкий резонансний сигнал, але інтенсивність і значення резонансної індукції магнітного поля (H_r) значно відрізняються (табл 6.3).

Таблиця 6.3 Характеристики феритів в системі $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$, $x+y=1$)

№	Склад	H_c , Ерстед	M_s , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$	H_R , мТ	I , відн.од
1	CoFe_2O_4	1124	105,41	547	2700
2	$\text{Co}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	955	48,76	530	2242
3	$\text{Co}_{0,333}\text{Ni}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	503	27,8	445	3325
4	NiFe_2O_4	2	26,05	364	2429
5	$\text{Ni}_{0,667}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8	7,35	340	2282
6	$\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	38	41,69	358	2327
7	MnFe_2O_4	41	111,79	352	2322
8	$\text{Co}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	370	73,05	444	1000
9	$\text{Co}_{0,667}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	706	69,16	501	3237
10	$\text{Co}_{0,333}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	272	39,46	426	2426

З рис. 6.4 видно, що існує збільшення значення резонансної індукції магнітного поля та інтенсивності піків ЕПР спектру зі збільшенням мольної концентрації катіонів кобальту і нікелю. Видно, що інтенсивність піків більше для більш високої концентрації катіонів мангану. Спектр зразка фериту кобальту показує досить інтенсивний сигнал.

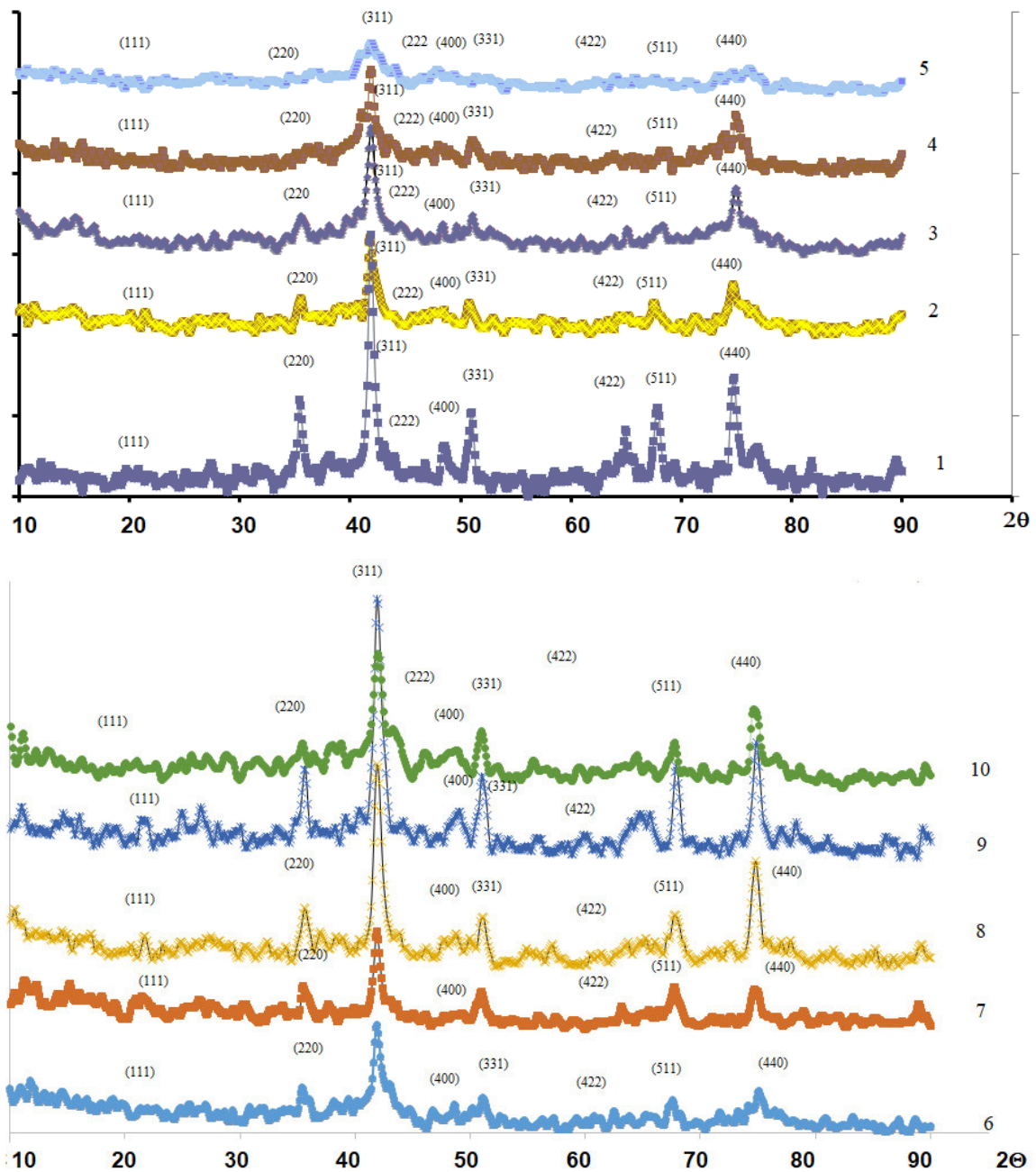


Рисунок 6.3 – Рентгенівські дифрактограми зразків (таблиця 6.3)

Математична обробка експериментальних даних дозволила отримати рівняння регресії, які адекватно описують взаємозв'язок магнітних показників зі

складом дослідних зразків. Отримані рівняння регресії використовували для побудови ізоліній магнітних характеристик феритів в досліджуваному факторному просторі (рис. 6.5).

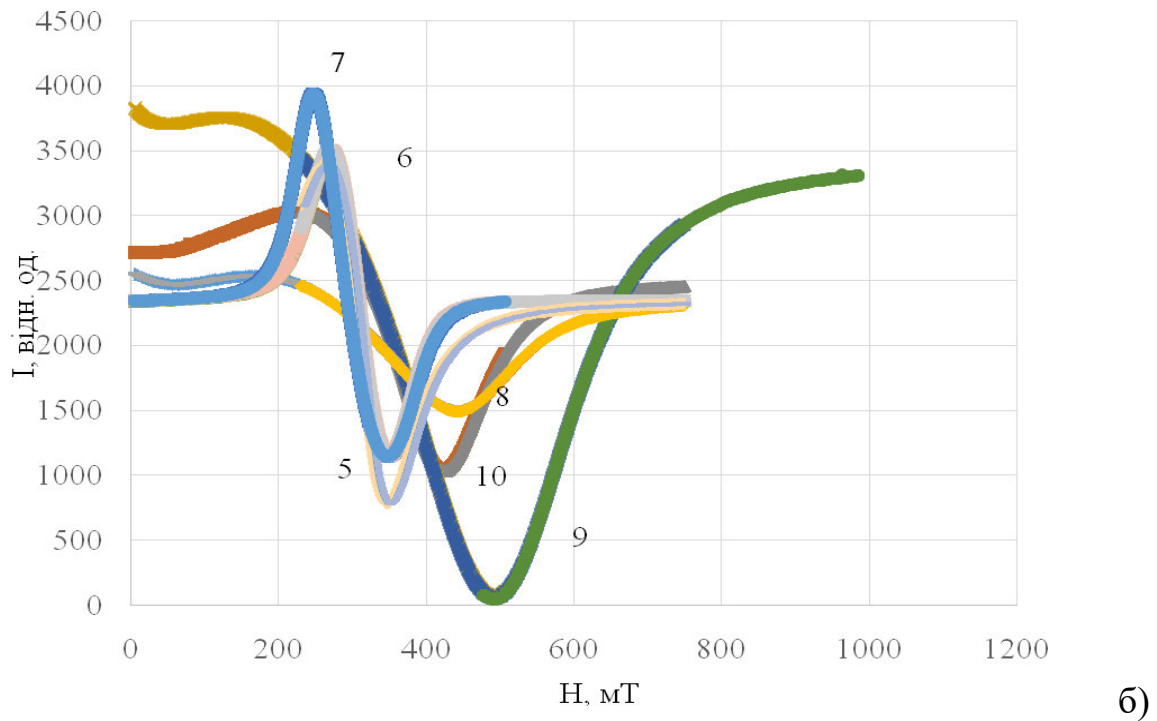
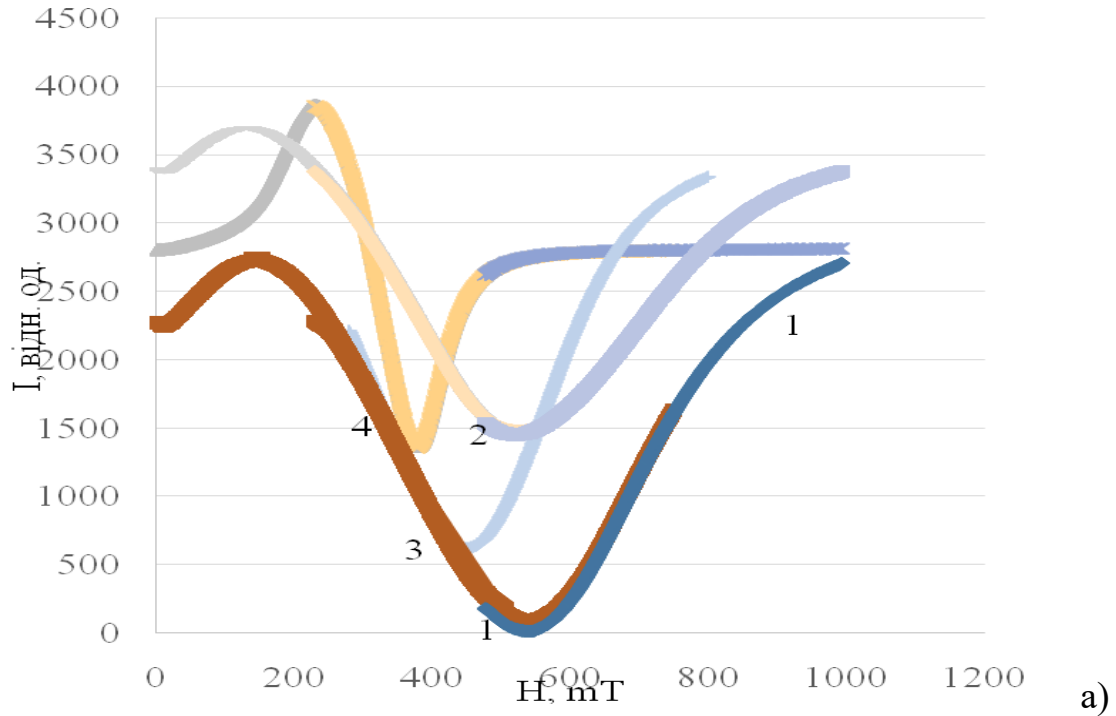


Рисунок 6.4 – ЕПР спектри зразків (таблиця 6.2)

Встановлено, що магнітні показники феритів, в системі Co-Ni-Mn, значно залежать від складу. Підвищення вмісту катіонів кобальту в системі приводить

до зростання коерцитивної сили і намагніченості насичення. Збільшення вмісту в феритах Co від 0,25-0,75 мол. частки, обумовлює значне зростання коерцитивної сили від 0 до 1124 Ерстед. Зазначений факт підтверджується зниженням показника ширини смуги на ЕПР спектрі (табл. 6.3).

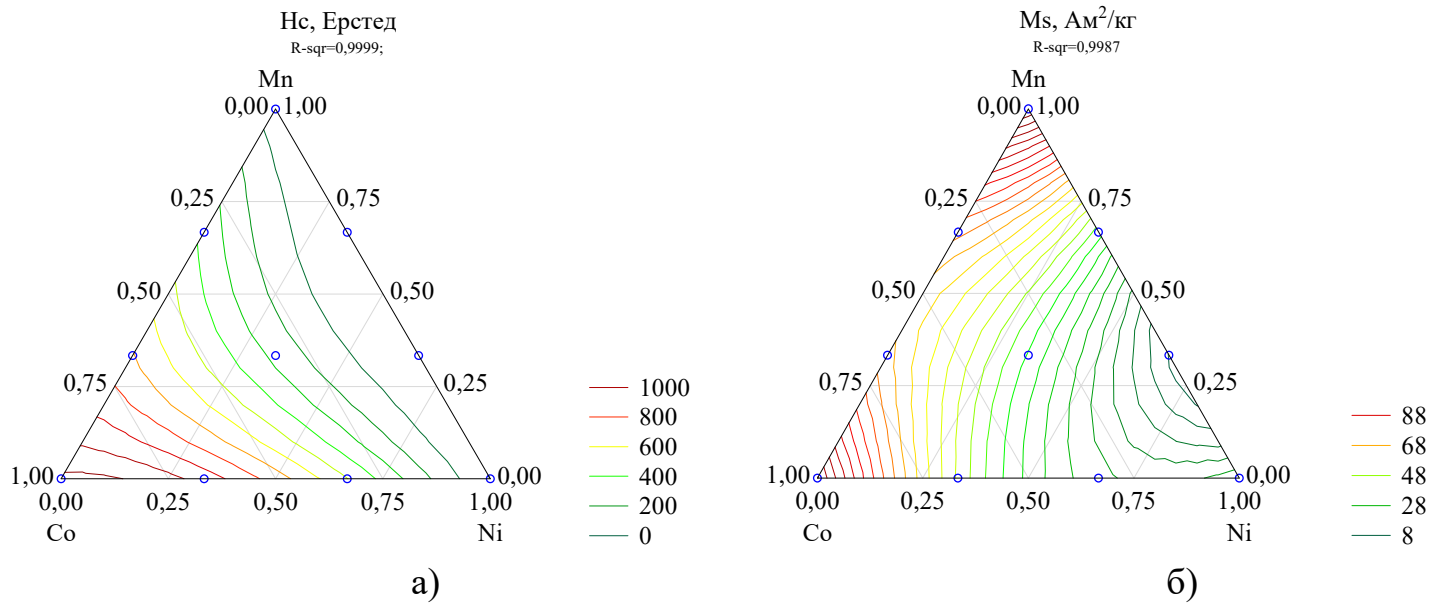


Рисунок 6.5– Залежність коерцитивної сили (а) та намагніченості насичення зразків (б) (таблиця 6.2) від складу

Також було виявлено позитивний вплив катіонів кобальту і мангану на намагніченість насичення феритів. Найбільший вплив на значення намагніченості насичення надає вміст катіонів мангану. Ізолінії значень намагніченості насичення показують, що підвищені значення відповідають максимальному вмісту мангану і кобальту. Таким чином магнітні ферити з підвищеною коерцитивною силою відповідають складам 1,2,3, а магнітні ферити з низькою коерцитивною силою складам 4,5,6,7.

$$H_c = 1124,0 \cdot x_1 - 0,550x_2 + 43,550x_3 + 752,775x_1x_2 - 205,997x_1x_3 + 6,750x_2x_3 - 4819,583x_1x_2x_3 + 520,178x_1x_2(x_1 - x_2) - 163,474x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.16)$$

$$M_s = 104,585x_1 + 26,874x_2 + 111,79x_3 - 123,531x_1x_2 - 166,879x_1x_3 - 201,666x_2x_3 + 352,401x_1x_2x_3 - 10,041x_1x_3(x_1 - x_3) - 40,691x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.17)$$

У випадку, коли двовалентний катіон Mn^{2+} в ферошпінелі заміщує групу катіонів $[Fe^{3+}]$. Структурна формула фериту мангану має вигляд:

$$[Mn_{0,8}Fe_{0,2}][Mn_{0,2}Fe_{1,8}]O_4 \quad \mu_{\Sigma} = 0,2 \cdot 5 + 1,8 \cdot 5 - 5 \cdot 0,8 - 0,2 \cdot 5 = 5\mu_B \quad (6.18)$$

При заміщенні частини його катіонів Mn^{2+} катіонами Ni^{2+} магнітний момент фериту мангану зменшиться у випадку розташування катіонів Ni^{2+} в октаедричних позиціях:

$$Mn_{0,75}Fe_{0,25}[Ni_{0,25}Fe_{1,75}]O_4 \quad \mu_{\Sigma} = (0,25 \cdot 2 + 1,75 \cdot 5 - 5 \cdot 0,75 - 0,25 \cdot 5) \mu_B = 4,25\mu_B \quad (6.19)$$

$$Mn_{0,5}Fe_{0,5}[Ni_{0,5}Fe_{1,5}]O_4 \quad \mu_{\Sigma} = (0,5 \cdot 2 + 1,5 \cdot 5 - 5 \cdot 0,5 - 0,5 \cdot 5) \mu_B = 3,5\mu_B \quad (6.20)$$

Загальні закономірності зміни магнітних властивостей в подвійних складах Mn-Co наступні: зі збільшенням вмісту катіонів Mn^{2+} намагніченість насичення змінюється нелінійно і досягає значення $111,7 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Коерцитивна сила зменшується, причому у всьому діапазоні концентрацій. Така поведінка може бути пояснена тим, що зі збільшенням концентрації катіонів Мангану розмір кристалітів зменшується (табл. 6.3). Крім того, на підставі великої кількості теоретичних і експериментальних робіт встановлено, що катіони Co^{2+} більш схильні до октаедричних позицій ніж Mn^{2+} , тобто зі збільшенням вмісту Mn, які займають тетраедричні позиції, загальний магнітний момент буде зменшуватися.

Тобто для кобальтових феритів зі збільшенням вмісту кобальту зменшиться загальний магнітний момент згідно кристалохімічних формул:

$$[Mn_{0,75}Fe_{0,25}][Co_{0,25}Fe_{1,75}]O_4 \quad \mu_{\Sigma} = (0,25 \cdot 3 + 1,75 \cdot 5 - 5 \cdot 0,75 - 0,25 \cdot 5) \mu_B = 4,5\mu_B \quad (6.21)$$

$$[Mn_{0,5}Fe_{0,5}][Co_{0,5}Fe_{1,5}]O_4 \quad \mu_{\Sigma} = (0,5 \cdot 3 + 1,5 \cdot 5 - 5 \cdot 0,5 - 0,5 \cdot 5) \mu_B = 4,0\mu_B \quad (6.22)$$

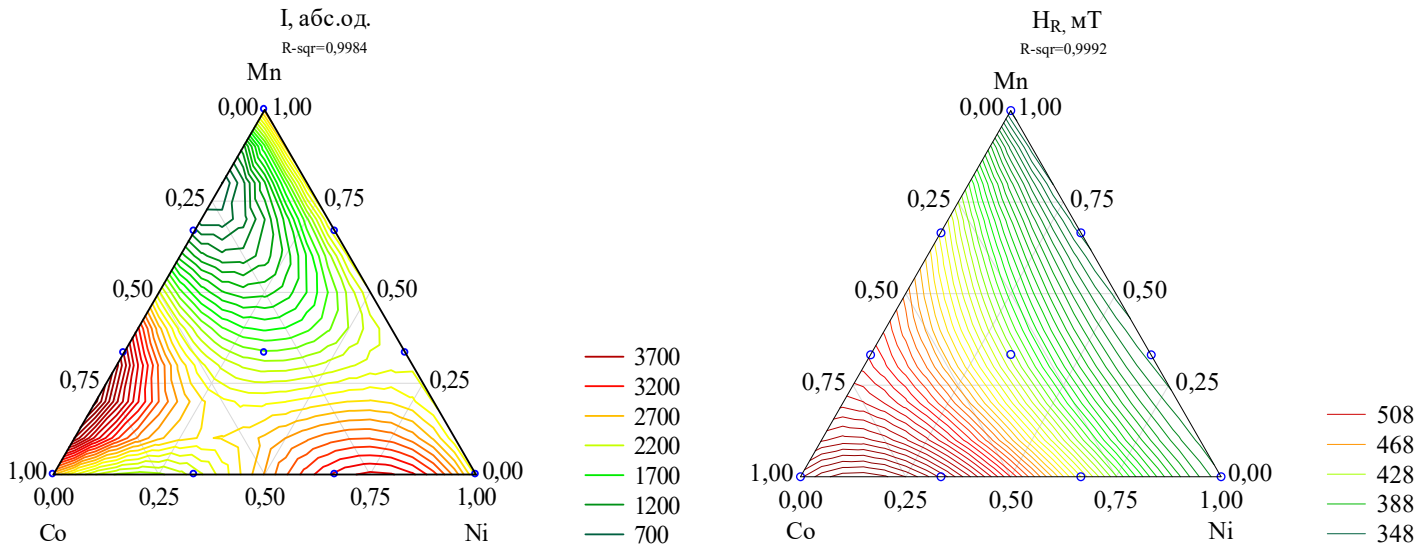


Рисунок 6.6 – Залежність інтенсивності піку ЕПР спектра від складу

$$I = 2713,0x_1 + 2480,0618x_2 + 2741,9381x_3 + 841,4030x_1x_2 - 1619,9419x_1x_3 - 870,7935x_2x_3 - 11873,00x_1x_2x_3 - 7833,290x_1x_2(x_1 - x_2) + 18523,5956x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.23)$$

$$H_R = 388,376x_1 + 131,381x_2 + 103,241x_3 + 385,313x_1x_3 + 221,3697x_1x_3 - 161,16x_2x_3 - 1867,566x_1x_2x_3 \quad (6.24)$$

$$a = 8,3516x_1 + 8,3201x_2 + 8,3599x_3 + 0,0246493x_1x_2 - 0,01879x_1x_3 + 0,04342x_2x_3 + 0,06006x_1x_2x_3 - 0,07415 \quad (6.25)$$

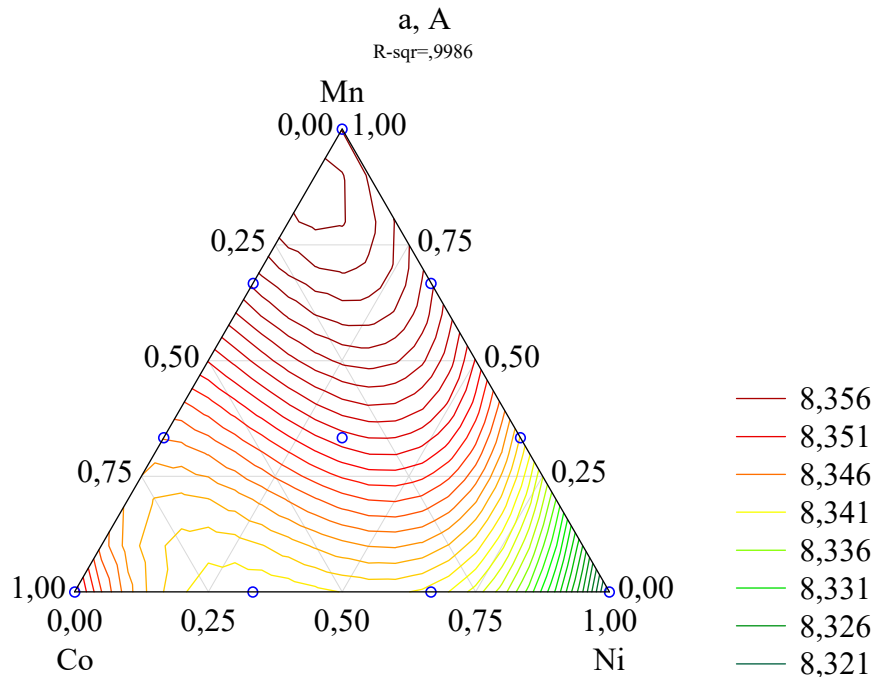


Рисунок 6.7 – Залежність параметра решітки від складу

6.3 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх структурні та магнітні властивості

Вивчення впливу катіонів мангану на намагніченість насичення є найбільш складним завданням, оскільки в присутності окислюючих агентів в феритах він може мати ступінь окиснення як +2, так +3 та +4. Це дуже впливає на результуючий магнітний момент. Збільшення ступеню окиснення призводить до зменшення магнітного моменту. Вплив катіонів цинку у всіх складах проявляється у зменшенні намагніченості насичення та коерцитивної сили. Для подвійної системи Co-Zn зменшення намагніченості насичення проявляється в меншому ступені ніж для системи Mn-Zn.

Таблиця 6.4 – Магнітні та структурні параметри феритів в системі $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

№	Склад	H_c	M_s	$H_R, \text{мТ}$	I , відн.од	$a, \text{нм}$
1	CoFe_2O_4	1124	105,41	547	2662	8,3516
2	$\text{Co}_{0,667}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	706	69,16	501	3237	8,341
3	$\text{Co}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	370	73,05	444	1000	8,3573
4	MnFe_2O_4	41	111,79	352	2322	8,3592
5	$\text{Mn}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8	47,7	307	2851	8,3430
6	$\text{Mn}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8	3,75	343	2439	8,366
7	ZnFe_2O_4	19	3,93	342	3044	8,3689
8	$\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1	37,26	382	2537	8,3795
9	$\text{Co}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	70	74,94	501	1137	8,3487
10	$\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0	9,72	350	3123	8,36025

x_1 - вміст катіонів кобальту у фериті, x_2 - вміст катіонів мангану у фериті, x_3 - вміст катіонів цинку у фериті

Залежності M_s , H_c , I а , H_R від складу описуються рівняннями:

$$H_c = 1124,0x_1 + 39,896x_2 + 20,103962373465x_3 - 197,865x_1x_2 - 2415,692x_1x_3 - 99,049x_2x_3 - 2518,177x_1x_2x_3 - 175,848x_1x_2(x_1 - x_2) - 2019,956x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.26)$$

$$M_s = 105,9781x_1 + 200,0x_2 + 3,361x_3 - 368,664x_1x_2 + 6,438x_1x_3 - 341,971x_2x_3 - 409,027x_1x_2x_3 + 185,435x_1x_2(x_1 - x_2) - 146,440x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.27)$$

$$H_R = 547,0x_1 + 346,089x_2 + 347,910x_3 + 116,856x_1x_2 - 26,811x_1x_3 - 99,049x_2x_3 - 1691,986x_1x_2x_3 - 68,100x_1x_2(x_1 - x_2) + 353,872x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.28)$$

$$I = 2662x_1 + 2303x_2 + 3025x_3 - 1638,8x_1x_2 - 4531,51x_1x_3 + 30922,0x_1x_2x_3 + 14269,0x_1x_2(x_1 - x_2) - 8618,7x_1x_3(x_1 - x_3) + 4402,1x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.29)$$

$$a = 8,35352x_1 + 8,3592x_2 + 8,370825x_3 - 0,03247x_1x_2 - 0,04732x_2x_3 + 0,21420x_1x_2x_3 - 0,09708x_1x_2(x_1 - x_2) - 0,16864x_1x_3(x_1 - x_3) - 0,1288x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.30)$$

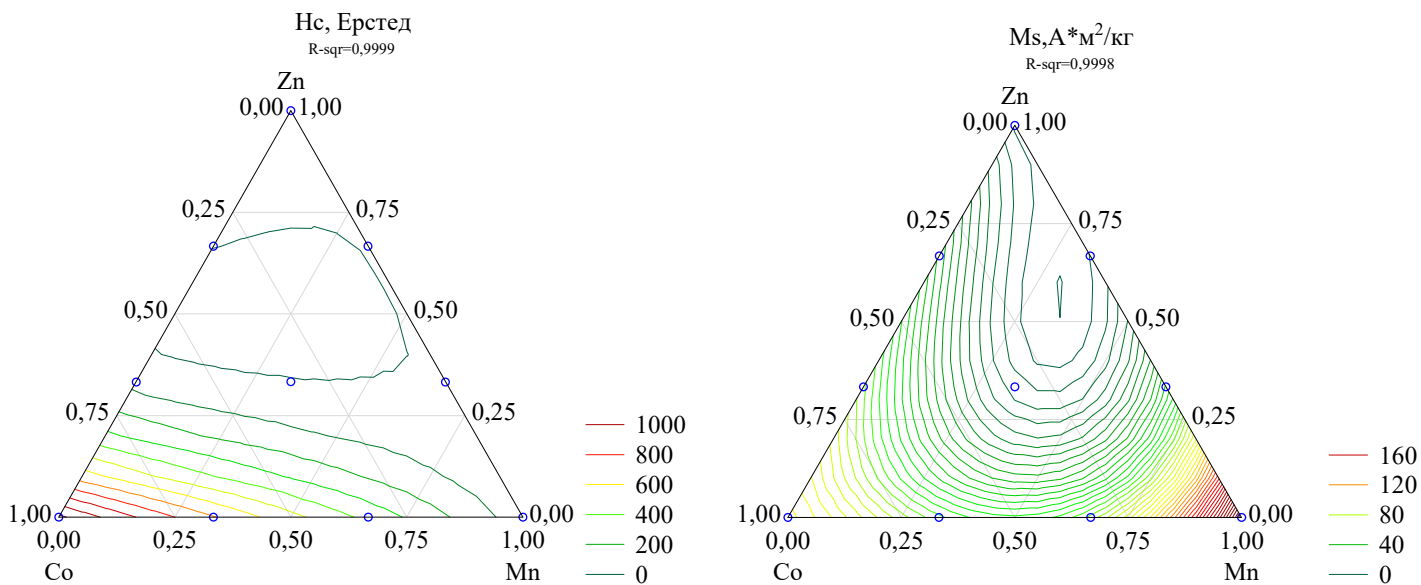


Рисунок 6.8 – Залежність коерцитивної сили зразків та намагніченості насиченості від складу в (таблиця 6.3) від складу в системі Co-Mn-Zn

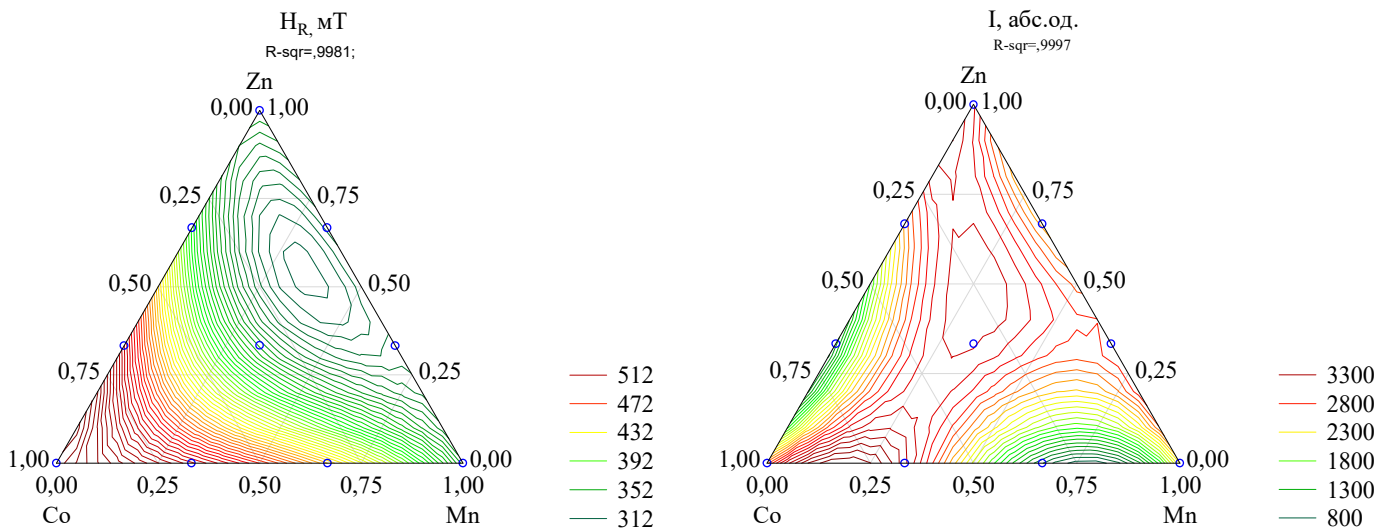


Рисунок 6.9 – Діаграма залежності резонансної частоти (а) та інтенсивності (б) піку ЕПР спектра від складу

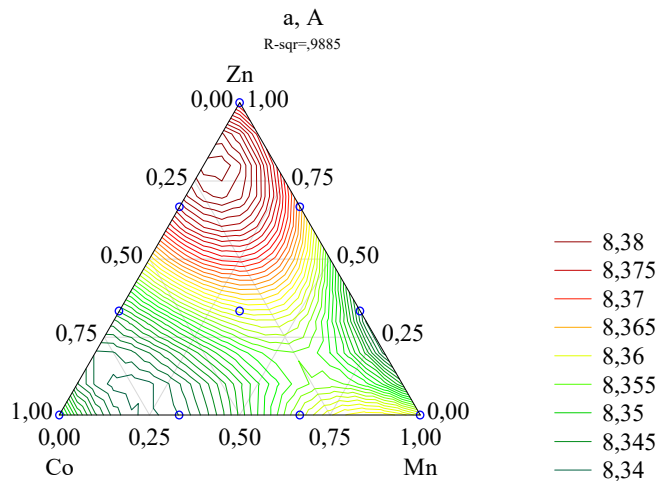


Рисунок 6.10 – Діаграма залежності параметра решітки від складу

6.4 Дослідження впливу складу феритів $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх структурні та магнітні властивості

Розгляд систем, що включають катіони діамагнітних металів, привертає увагу багатьох дослідників [12, 13, 19, 21, 23, 33, 38]. Відомо, що ферити системи Mn-Ni-Zn мають структуру шпінелі. В даній системі присутні катіони, що мають відповідно магнітний момент 5μ , 2μ і 0μ . Оскільки максимально явище феримагнетизму проявляється, коли наявна значна різниця між магнітними моментами тетраедричних і октаедричних ділянок.

Оскільки магнітний момент іонів цинку дорівнює нулю, дуже важливим є розташування катіонів Zn^{2+} по підгратках.

Таблиця 6.5 – Магнітні та структурні параметри феритів в системі $Ni_yZn_xMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

№	Склад	H_c , Ерстед	M_s , Ам ² /кг	H_R , мТ	I, абс.од	a, нм
1	$NiFe_2O_4$	2	26,05	364	2754	8,3012
2	$Ni_{0,667}Mn_{0,333}Fe_2O_4$	8	7,35	340	2282	8,400
3	$Ni_{0,333}Mn_{0,667}Fe_2O_4$	38	41,69	358	2327	8,3583
4	$MnFe_2O_4$	41	111,7	352	2322	8,3592
5	$Mn_{0,667}Zn_{0,333}Fe_2O_4$	8	47,7	307	2851	8,3430
6	$Mn_{0,333}Zn_{0,667}Fe_2O_4$	8	3,75	343	2439	8,366
7	$ZnFe_2O_4$	19	3,93	342	3044	8,3689
8	$Ni_{0,333}Zn_{0,667}Fe_2O_4$	1	37,26	382	2537	8,4231
9	$Ni_{0,667}Zn_{0,333}Fe_2O_4$	70	74,94	501	1137	8,3795
10	$Ni_{0,333}Mn_{0,333}Zn_{0,333}Fe_2O_4$	44	37,8	350	3123	8,36025

x_1 - вміст катіонів нікелю у фериті, x_2 - вміст катіонів мангану у фериті, x_3 - вміст катіонів цинку у фериті

Якщо частина іонів Zn^{2+} розташована в октаедричних позиціях зменшуються внутрішні електромагнітні властивості феритів.

На рис. 6.11 показано, що зі збільшенням вмісту цинку намагніченість насичення і коерцитивної сила зменшуються для нікель-цинкових феритів. Зниження намагніченості з 26,05 до 3,93 А·м²/кг (таблиця 6.4) можна пояснити послабленням взаємодій між підгратках А-В, оскільки цинк частково замінює катіони кобальту, при цьому магнітний зв'язок слабшає, тому що сам цинк не несе магнітного моменту.

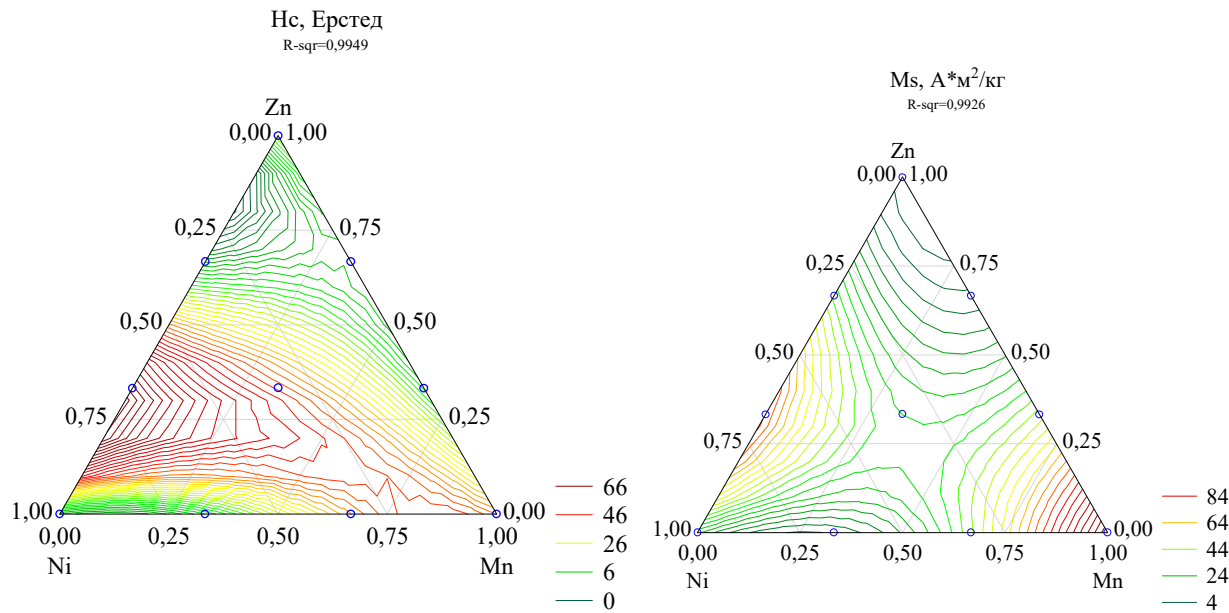


Рисунок 6.11 – Залежність коерцитивної сили зразків та намагніченості насиченості від складу в системі Co-Mn-Zn

Механізм заміщення в цьому випадку може бути описано заміною катіонів нікелю на катіони немагнітного цинку $[Zn_x^{2+}Fe^{3+}_2]^A[Ni^{2+}_{(1-x)}]^B O_4$, які переважно займають тетраедричні позиції. При високих концентраціях катіонів цинку, наприклад, для зразка 4, $x = 0,5$ відбувається ослаблення взаємодії А-В, що, призводить до порушення спінового упорядкування, викликає дестабілізацію впорядкованості магнітного поля.

$$H_c = 2,0x_1 + 39,896x_2 + 20,1039x_3 + 9,238x_1x_2 + 110,0711x_1x_3 - 99,0495x_2x_3 + 569,2195x_1x_2x_3 - 116,8882x_1x_2(x_1 - x_2) + 505,8074x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.33)$$

$$M_s = 25,119x_1 + 111,299x_2 + 1,769x_3 - 190,424x_1x_2 + 198,32x_1x_3 - 132,434x_2x_3 - 37,445x_1x_2(x_1 - x_2) + 201,395x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (6.34)$$

$$H_R = 360,693x_1 + 355,306x_2 + 342,0x_3 - 40,520x_1x_2 + 405,892x_1x_3 - 106,492x_1x_3 - 848,6387x_1x_2x_3 + 759,966x_1x_3(x_1 - x_3) - 272,5909x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.35)$$

$$I = 2725,56x_1 + 2350,43x_2 + 3044,00x_3 - 1051,27x_1x_2 - 4717,37x_1x_3 - 235,10x_2x_3 + 29252,26x_1x_2x_3 - 8719,01x_1x_3(x_1 - x_3) + 4338,133x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.36)$$

$$a = 8,3012x_1 + 8,354425x_2 + 8,364125x_3 + 0,23113x_1x_2 + 0,30902x_1x_3 - 1,07147x_1x_2x_3 + 0,40087x_1x_2(x_1 - x_2) - 0,15220x_1x_3(x_1 - x_3) - 0,1331x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (6.37)$$

Аналогічні закономірності спостерігаються для магнанцинкових феритів. Зниження намагніченості з 111,6 до 3,93 А·м² / кг (таблиця 6.4) можна пояснити послабленням взаємодій між підгратках А - В, оскільки цинк частково замінює катіони мангану, при цьому магнітний зв'язок слабшає, внаслідок того, що сам цинк не несе магнітного моменту. Механізм заміщення в цьому випадку може бути описано заміною катіонів мангану на катіони немагнітного цинку $[Zn_{1-x}^{2+}Fe_{x+y}^{3+}Mn_y^{2+}]_A[Mn_{x-y}^{2+}Fe_{2-x-y}^{3+}]_BO_4$, які переважно займають тетраедричні позиції, а манган може займати як тетраедричні, так і октаедричні позиції. Оскільки різниця в значеннях магнітного моменту катіонів мангану і цинку складає 5μ, спостерігається більш виражена зміна намагніченості насичення.

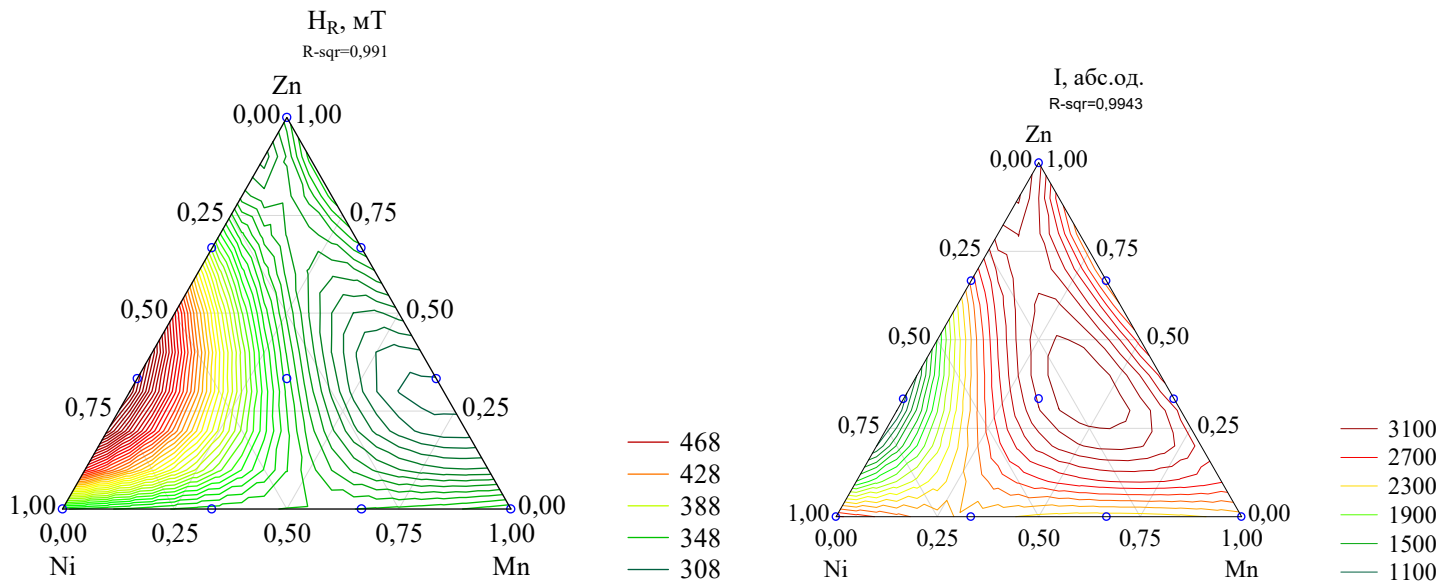


Рисунок 6.12 – Діаграма залежності резонансної частоти (а) та інтенсивності піку ЕПР спектра (б) від складу

Зі збільшенням концентрації катіонів цинку інтенсивність піків на рентгенограмах зменшується тобто ступінь кристалічності зменшується, відбувається зменшення розміру кристаліту (табл. 6.4).

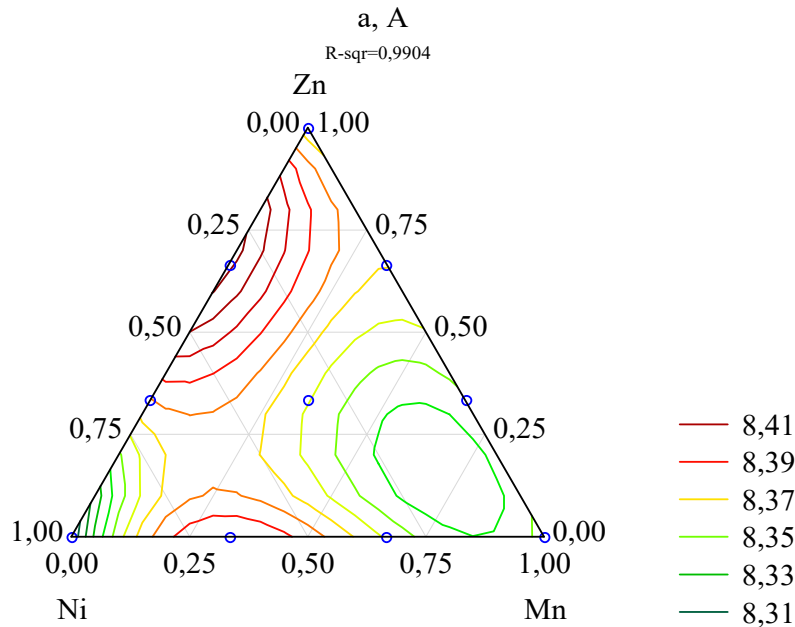


Рисунок 6.13 – Діаграма залежності параметра решітки від складу

Висновки за розділом 6

1. Визначено вплив вмісту катіонів на фазовий склад та структурні характеристики, магнітні властивості феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$).
2. Встановлено, що середній розмір кристалітів складає 25 – 45 нм. Найменше значення розміру кристалітів у частинок феритів $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Параметри решітки визначаються радіусом іона-замісника. Оскільки радіус іону кобальту більше ніж нікелю та феруму, збагачені кобальтом складі мають більші значення параметру решітки. Подібна закономірність не зберігається для манганвмісних феритів, що пояснюється утворенням дефектної структури.
3. Зміна намагніченості насичення ряду серій композиційних феритів зі структурою шпінелі може бути пояснена теорією Нееля. Для феритів, що вміщують магнітні катіони, результуючі розраховані магнітні моменти

корелюють з експериментально визначеними значеннями намагніченості насичення, та узгоджуються з переважним впливом на магнітні властивості, взаємодії тетра- та октаедричної підрешіток.

4. В ряді випадків (наприклад ферити цинку) розподіл катіонів, по підрешіткам відповідає структурі нормальної шпінелі. При цьому спостерігається зниження намагніченості насичення внаслідок високої концентрації іонів, що не несуть магнітного моменту. Розподіл катіонів у більшості випадків можна визначити допускаючи певний порядок в перевагах катіонів займати тетраедричні позиції. Спостерігається зменшення намагніченості насичення зі збільшенням вмісту катіонів цинку у системі Mn-Zn ($111,7-3,75 \text{ Ам}^2/\text{кг}$), Co-Zn ($105,41-3,75 \text{ Ам}^2/\text{кг}$), Ni-Zn ($26,05-3,75 \text{ Ам}^2/\text{кг}$). Значення коерцитивної сили найбільше для CoFe_2O_4 -1124 Ерстед.

5. Магнітні вимірювання підтверджуються рентгенівськими дифрактограмами, ЕПР спектроскопією. Практично повний збіг ізолій для залежностей $M_s = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$ і $H_r = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$ дозволяє припустити, що основним фактором, що визначає магнітні властивості фериту, є розподіл катіонів по підрешіткам з урахуванням концентрації діамагнітних іонів.

6. Плазмохімічна обробка приводє до формування змішаної шпінелі в випадках наприклад $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Це забезпечує високі магнітні властивості для феритів, що вміщують магнітні катіони та низькі для фериту цинку.

Основні положення розділу наведені в роботах [520-524,527-529].

РОЗДІЛ 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ФЕРИТИВ НА ЇХ ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для оцінки впливу технологічних параметрів на властивості шпінелей і вибору найбільш перспективних матеріалів були досліджені фотокаталітичні властивості синтезованих феритів.

Відомо, що ферити є важливими фотокаталізаторами для багатьох промислових процесів. Наявність декількох катіонів металів у кристалічній решітці може змінювати окисно-відновні властивості феритів і впливати на їх стабільність, фотокаталітичні властивості. Фотокаталітичні властивості феритів значно залежать від природи, концентрації катіону металу, включеного в структуру [221, 222]. Наприклад, присутність додаткових катіонів, таких як Mg^{2+} , Zn^{2+} або Al^{3+} [530] покращує активність феритів в розчинах в широкому діапазоні рН. Можна передбачити, що заміна катіонів Fe^{2+} в шпінельній структурі на катіони таких перехідних металів, як Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , або Co^{2+} також значно впливає на окисно-відновні властивості феритів і, відповідно, на їх фотокаталітичну активність. Розгляд потрійних феритних систем, магнітні характеристики яких докладно описані у розділі 6, дасть змогу визначитися з чинниками, що впливають на їх каталітичні властивості (катіонний склад феритів, природа двовалентних металів та їх розподіл по підрешіткам).

До переваг використання феритів як фотокаталізаторів можна віднести те, що вони мають енергію забороненої зони в межах видимої частини електромагнітного спектру, що підвищує їх фотокаталітичну ефективність [531].

У таблиці 7.1 показано значення енергії забороненої зони шпінельних феритів 3d-металів. Значення енергії забороненої зони змінюється в діапазоні 1,3-2,2 еВ, що дає змогу використовувати їх в діапазоні довжини хвиль 400-700 нм. Важливо також зазначити, що їх енергія забороненої зони значно менше

ніж у традиційного фотокаталізатора TiO_2 (3,2 eB), який використовують в ультрафіолетовому випромінюванні та Ta_3N_5 (2,3 eB), WO_3 (2,8 eB), CdS (2,4 eB), AgVO_3 (2,2 eB), які використовують у видимій частині електромагнітного світла [532].

Таблиця 7.1 – Енергія забороненої зони деяких феритів

Склад фериту	E_g , eB	Джерело
CoFe_2O_4	1,9	533
CoFe_2O_4	2,44	534
ZnFe_2O_4	3,25	535
ZnFe_2O_4	1,94	536
NiFe_2O_4	3,54	535.
NiFe_2O_4	3,19	537
CuFe_2O_4	2,96	538
$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$)	1,50–1,66	539
$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x = 0,0; 0,3; 0,7; 1,0$)	1,95-1,46	540
$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$)	1,33; 1,27; 1,19; 1,1; 1,06	541
$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5$)	1,78; 1,48; 1,45; 1,40; 1,36	542
MnFe_2O_4	3,03	543

Дані, що наведені в таблиці, вміщують суперечливі дані, і потребують додаткового експериментального уточнення, але дають змогу передбачити ефективну фотокаталітичну активність шпінельних феритів 3d-металів у видимому світлі у реакціях деструкції небезпечних органічних сполук, натуральних та штучних барвників, фармацевтичних препаратів.

Розглянемо фотокаталітичні властивості потрійних феритних систем.

7.1 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх фотокаталітичні властивості

Відповідно до таблиці 7.2 симплексним методом були синтезовані десять зразків і досліджено їх фотокаталітичні властивості по відношенню до наступних органічних речовин: стрептоцид (СТ), тетрациклін (ТТ), фурацилін (ФР), левоміцетин (ЛВ), диклофенак натрію (ДФ), 4-нітрофенол (4-НФ), метиленовий синій (МС).

Таблиця 7.2 – Залежність ступеню розкладання забруднювачів від складу феритів в системі $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

№	склад	забруднювач						
		СТ	ТТ	ФР	ДФ	ЛВ	4НФ	МС
1	CoFe_2O_4	84,41	34,147	55,83	26,124	49,36	87,75	83,82
2	$\text{Co}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	87,73	35,5	64,82	39,51	61,93	88,02	97,83
3	$\text{Co}_{0,333}\text{Ni}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	93,74	45,59	61,05	37,08	86,48	92,42	49,44
4	NiFe_2O_4	90,9	25,79	46,76	19,66	53,1	88,32	96,44
5	$\text{Ni}_{0,667}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	80,98	40,35	44,04	36,68	56,75	90,63	76,13
6	$\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	89,52	59,86	64	53,3	90,99	79,59	95,01
7	MnFe_2O_4	94,59	31,65	69,32	14,69	57,35	88,58	44,58
8	$\text{Co}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	81,92	47,46	59,34	28,45	70,51	68,11	93,48
9	$\text{Co}_{0,667}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	94,15	58,78	32,84	36,17	97,02	89,82	37,79
10	$\text{Co}_{0,333}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	91,79	46,89	74,71	26,19	79,17	91,84	94,87

В якості модельних речовин, що характеризують загальну фотокаталітичну активність, більш детально розглянуто кінетику деструкції 4-нітрофенолу та метиленового синього в присутності феритів з використанням УФ-спектроскопії. Водний розчин 4-НФ характеризується наявністю піка поглинання при 317 нм. При його деструкції відбувається послідовне згладжування піку, що вказує на утворення CO_2 і H_2O (рис. 7.1). В результаті

проведених експериментів було встановлено, що 4-НФ не піддається самовільному розкладанню.

Руйнування молекул 4-НФ значно прискорюється в присутності феритових каталізаторів. Кінетика фотодеградації похідних фенолу зазвичай підпорядковується псевдо-першого порядку реакції. Для з'ясування кінетичної моделі, яка описує реакцію руйнування 4-НФ, були побудовані залежності в координатах моделі першого порядку відповідно до формули:

$$\ln (A_t/A_0) = - kt$$

Для реакцій розкладання 4-НФ з використанням всіх гетерогенних каталізаторів визначені константи швидкості, і побудовані залежності складових властивості (рис. 7.2).

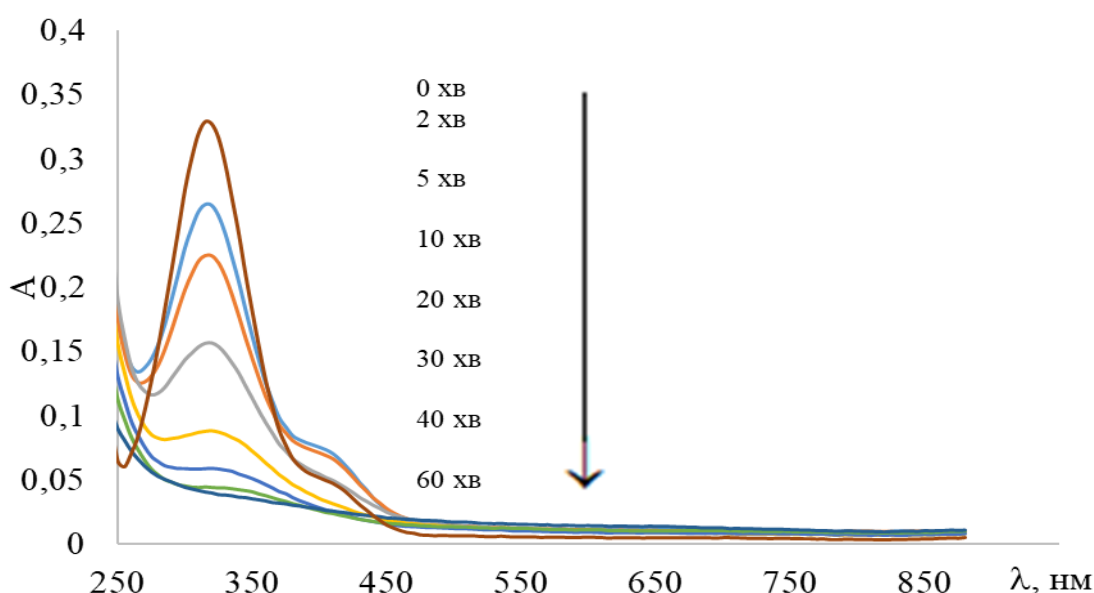


Рисунок 7.1 – УФ-спектри деструкції 4-НФ в присутності фотокаталізатору CoFe_2O_4

Залежність ступеню деструкції 4-НФ і константи швидкості цієї реакції від складу фотокаталізатору носить складний характер (рис. 7.2), що пов'язано з особливостями перебігу фотокаталітичних реакцій. Механізм гетерогенних реакцій, які відбуваються на поверхні феритів, описується багатьма авторами і включає в себе етапи поглинання фотона, збудження електрона з одночасною генерацією позитивної діри, подальше окиснення молекул води з утворенням

радикалів OH^* і відновлення молекулярного кисню з утворенням аніонів супероксидних радикалів, гідропероксидних радикалів і перекису водню [545]. Всі ці активні оксигенвмісні речовини можуть сприяти окислювальним процесам, таким як деградація похідних фенолів.

Однак, важливим є з'ясування впливу природи катіона в фериті. Багато авторів пояснюють цю тенденцію високою складовою різноманітністю феритного наноматеріалу, який викликає значний транспорт електронів, створюючи велику кількість окисно-відновних пар $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, $\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$, $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$. Однак, якщо виходити зі значень окисно-відновного потенціалу, враховуючи постійний вміст катіонів феруму, можна різницю властивостей пояснити з точки зору вмісту катіонів кобальту, нікелю та мангану [545,547].

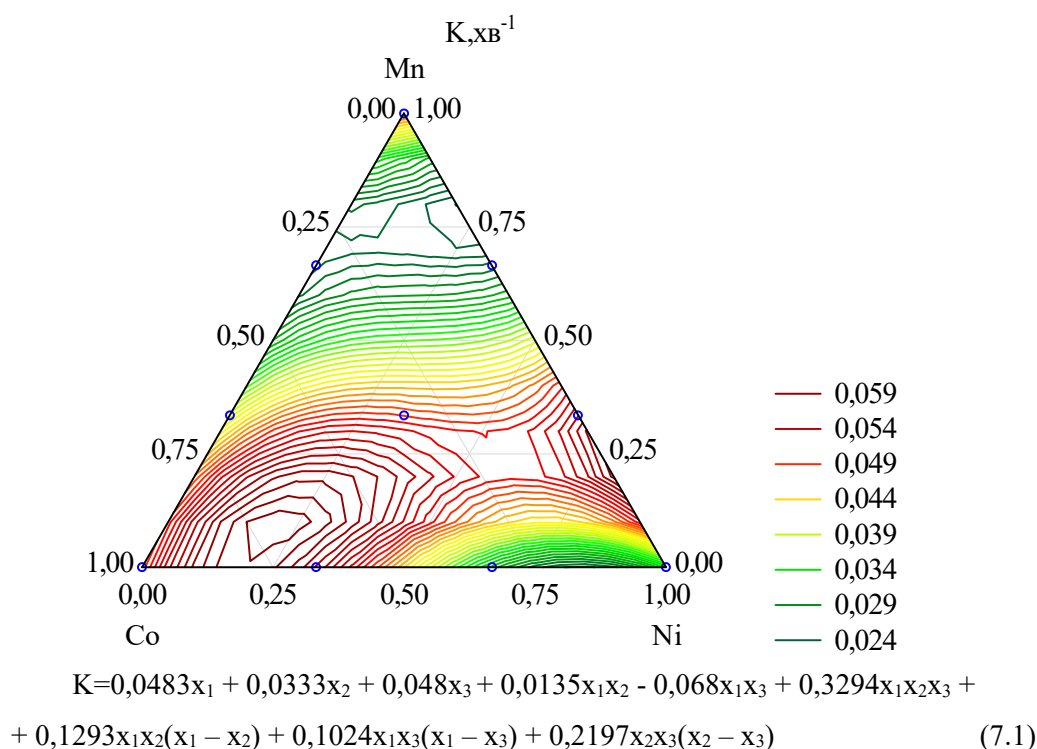
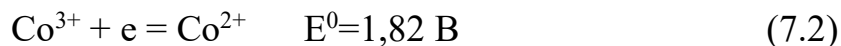
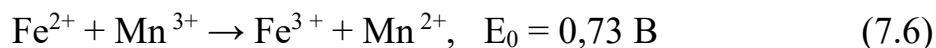


Рисунок 7.2 – Залежність константи швидкості реакції розкладання 4-НФ від складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

Наприклад, Ni^{2+} стабільний в нейтральному середовищі і складно окислюється до Ni^{3+} . Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} утворюють редокс-пари:



Таким чином, припускають, що найбільшою фотокаталітичною активністю володіють ферити мангану тому, що відновлення Mn^{3+} є найбільш термодинамічно вигідним, як показують наступні рівняння:



Однак отримані експериментальні дані не узгоджуються з цими припущеннями. Дані таблиці 7.1 показують, що найбільш ефективними є композиції феритів кобальту та нікелю. Ферити марганцю демонструють нижчу швидкість розкладання 4-НФ. Цей факт добре пояснюється, якщо виходити з перебігу окисно-відновних реакцій. Таким чином, різницю у властивостях можна пояснити з точки зору вмісту катіонів кобальту, нікелю та мангану:



Також була виявлена кореляція між фотокаталітичними властивостями та інтенсивністю сигналу в спектрах ЕПР (рис. 7.2).

Метод ЕПР заснований на резонансному поглинанні електромагнітного випромінювання зразком, поміщеним в магнітне поле. В результаті дії електромагнітного випромінювання індуються резонансні переходи між

двома рівнями, при яких електрон змінює своє спіновий стан. Оскільки рівні відрізняються кількістю електронів, то сумарно цей ефект буде виражатися у вигляді поглинання енергії електромагнітного поля системою [544]. Поглинання випромінювання стає можливим внаслідок виникнення так званих зєєманівських підрівнів енергії в результаті взаємодії магнітного поля зі спіном вільного (неспареного) електрона S і подальшого зняття виродження за величиною квантового числа (ефект Зєємана). Число таких підрівнів дорівнює [544]:

$$N = 2S + 1, \text{ для одного електрона } N = 2 \quad (7.12)$$

При цьому переходи між ними відбуваються тільки при співпадінні величини енергії розщеплення з енергією випромінювання:

$$h\nu = g\mu_B H, \quad (7.13)$$

де h - постійна Планка, Дж с,

ν - частота поглинається електромагнітного випромінювання, Гц,

g - безрозмірний фактор Ланде,

μ_B - магнетон Бора,

H - напруженість зовнішнього магнітного поля, Тл.

Таким чином, інтенсивність ліній поглинання на ЕПР спектрі залежить від потенційно можливої кількості неспарених електронів в зразку. Тобто інтенсивність сигналу ЕПР визначається імовірністю переходів між спіновими станами 3_v і 3_n , індукованих радіочастотним полем, поляризованим перпендикулярно зовнішньому постійному магнітному полю H .

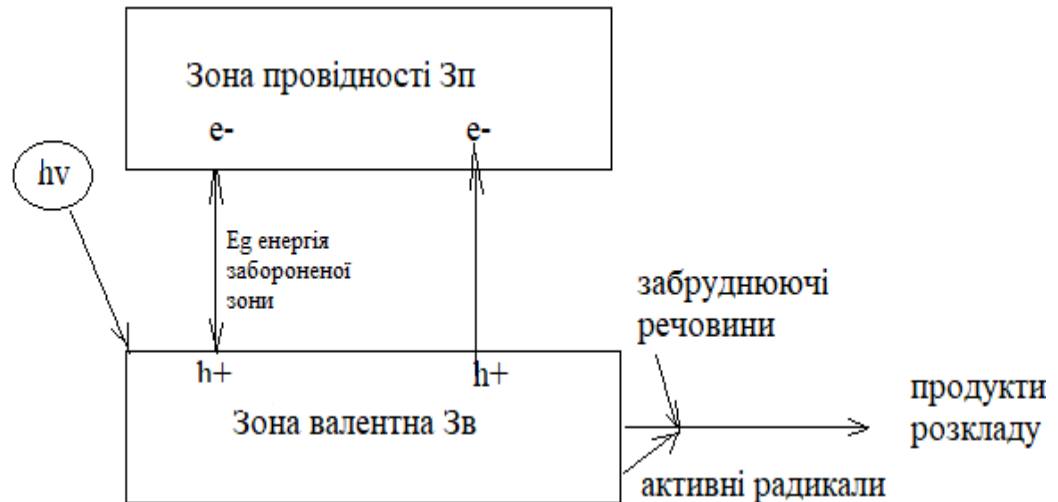


Рисунок 7.3 – Схема реакцій, що відбуваються при фотокатализі з використанням фериту [531]

При збудженому стані атомів електрони набувають велику енергію, відбувається перехід електронів з нижчих енергетичних підрівнів на вищі. При цьому можлива кількість виникаючих в результаті цього в другому збудженому стані електронів найбільше у атомів кобальту.

Таким чином, величина електромагнітної енергії, що поглинається, прямо пропорційна кількості неспарених електронів. Різниця між Z_B і Z_n є обернено пропорційною довжині хвилі світла:

$$E = hc / \lambda = 1240 \text{ eV нм} / \lambda, \quad (7.14)$$

де: E - енергія забороненої зони, eВ.

Оскільки для всіх електромагнітних хвиль швидкість в вакуумі (c) однакова, по частоті легко визначити довжину хвилі λ :

$$\lambda = c / \nu \quad (7.15)$$

Тобто значення резонансної частоти обернено пропорційне довжині хвилі, при якій ефективно перебігають фотокаталітичні реакції.

Фотокаталітична активність по відношенню до реакції деструкції органічних сполук, корелює з інтенсивністю піку ЕПР спектру.

Для підтвердження висунутих припущень виконували подальше дослідження фотокаталітичної реакції розкладання МС шляхом вимірювання швидкості деградації водного розчину МС у присутності різних композицій феритів при опроміненні УФ-світлом. УФ-видимий спектр МС містив 4 піки поглинання при 665 нм, 615 нм, 295 нм та 246 нм. Значний пік за 665 нм спостерігався у видимій частині електромагнітного спектру з плечем за 615 нм, а інші два піки знаходились в УФ області. Типові результати для CoFe_2O_4 наведені на рисунку 7.4.

Результати деградації МС у присутності всіх феритів наведені на рис. 7.5.

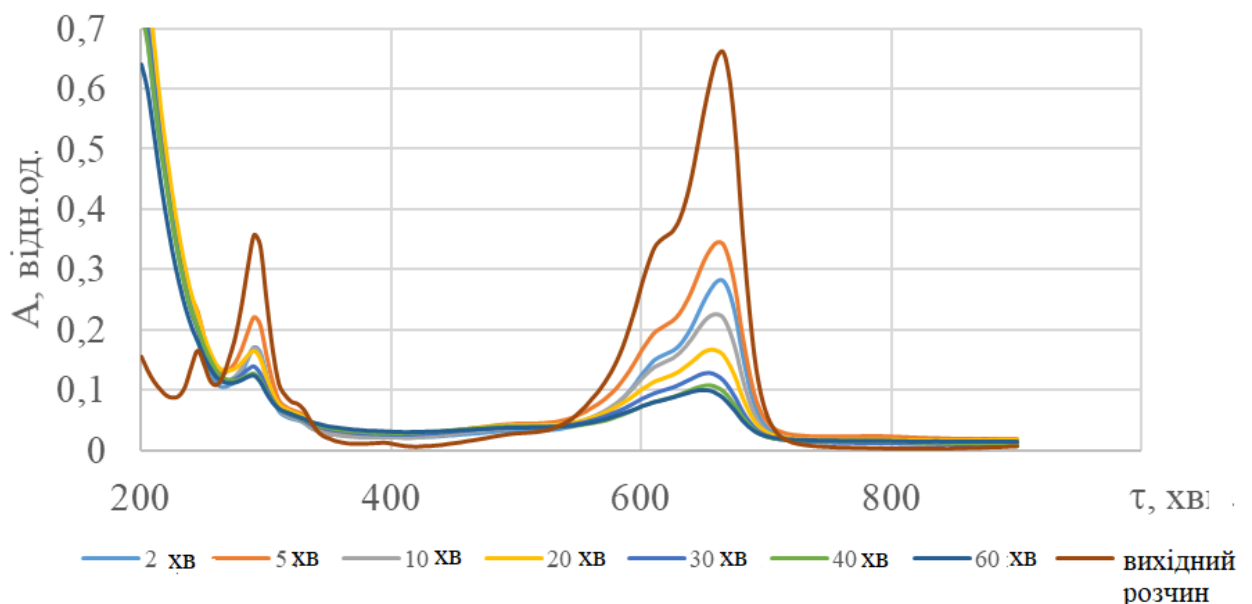


Рисунок 7.4 – Спектри поглинання розчинів метиленового синього в присутності фотокаталізатора CoFe_2O_4

Очевидно, що основний пік поглинання молекул МС при 665 нм зменшується зі збільшенням часу опромінення. Кінетичні залежності фотодеградації МС у досліджуваній системі наведені на рисунку 7.4. Досліджували деградацію МС у водному розчині в присутності феритових каталізаторів усіх композицій.

З рис. 7.5 видно, що фотокаталітична активність феритів збільшується зі збільшенням кількості іонів кобальту та нікелю. Деградація МС збільшується з 44% для MnFe_2O_4 до 98% для $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ після 60 хвилин впливу УФ-світла.

Для визначення порядку реакції використовується кілька методів. Найбільш точним є інтегральний графічний метод. Кінетичні криві оброблялися в координатах $\ln(C)=f(\tau)$, $1/C=f(\tau)$, $1/C^2=f(\tau)$. Константа швидкості розкладання МС розраховувалася за допомогою усіх трьох рівнянь. Критерієм відбору був коефіцієнт кореляції, близький до 1.

Рівняння, що відповідає першому порядку, найкращим чином описувало отримані експериментальні дані:

$$\ln(A_t/A_0) = -kt \quad (7.16)$$

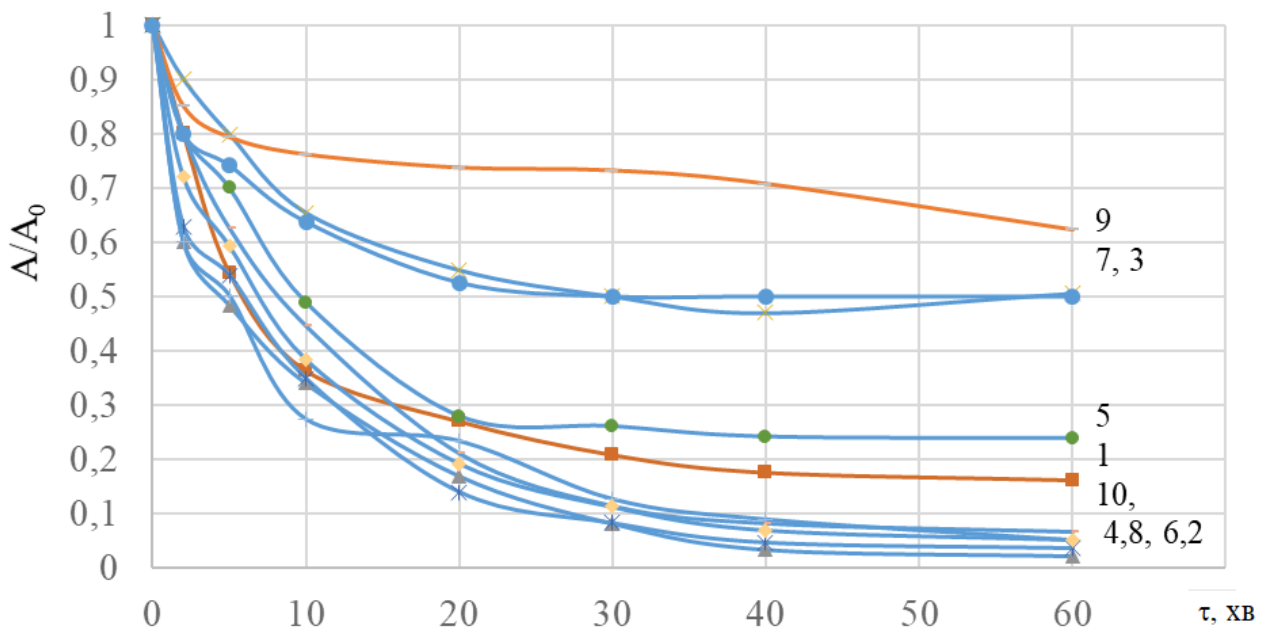


Рисунок 7.5 - Кінетичні криві деградації МС за наявності фотокаталізаторів (таблиця 7.2)

Графік залежності (A) від t для всіх складів фериту, показаний на рис. 7.5, і константи швидкості реакції, отримані з тангенсу куту нахилу прямої, наведені на рис. 7.6.

Послідовність зменшення реакційної здатності індивідуальних феритів, що відповідає значенням константи швидкості, наступна: $\text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{MnFe}_2\text{O}_4$ (рис. 7.6).

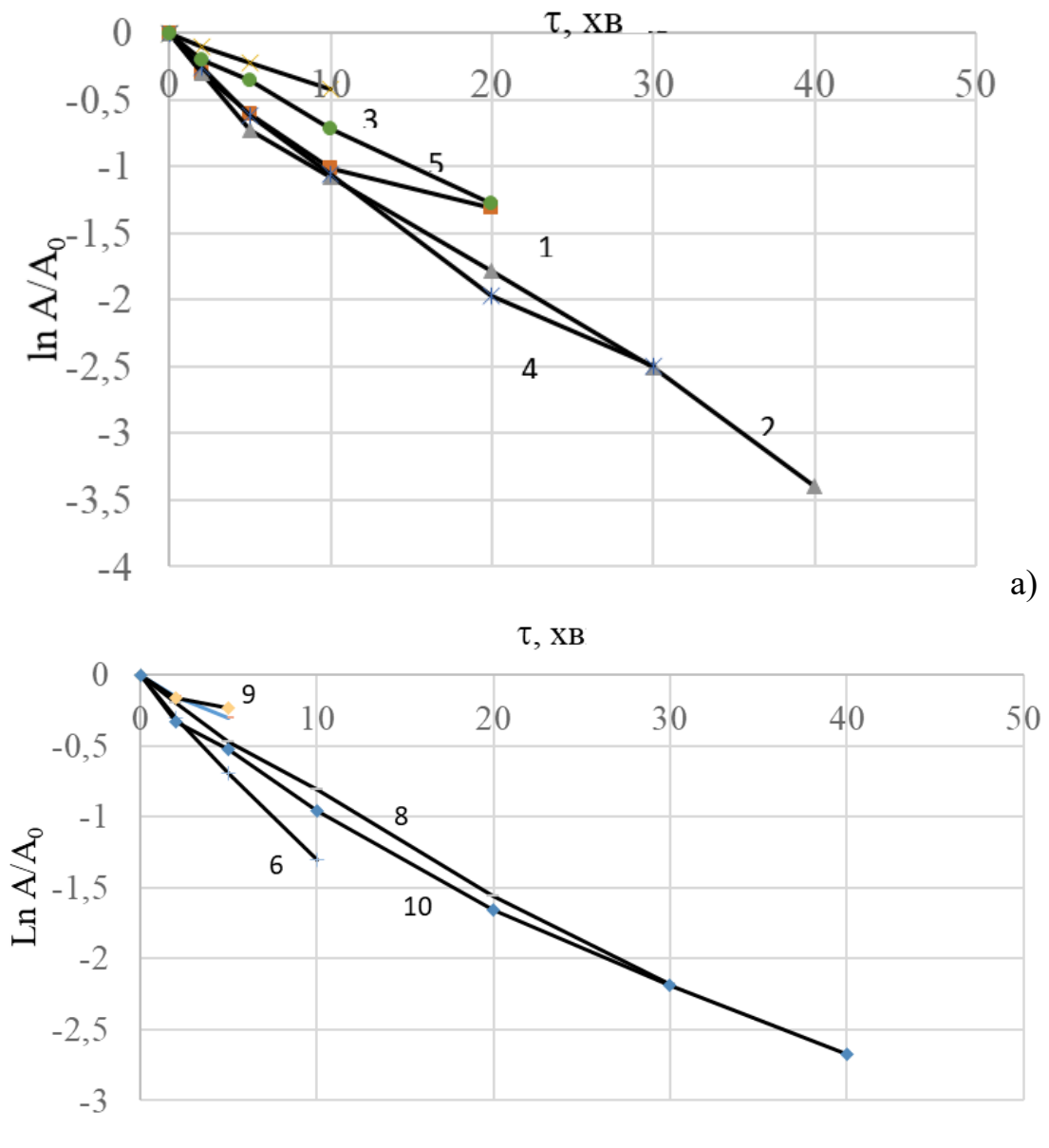


Рисунок 7.6 - Лінеаризовані кінетичні криві деградації МС (нумерація фотокаталізаторів згідно таблиці 7.2)

Для пояснення такої закономірності можна припустити, що фотокаталітична ефективність значно залежить перш за все від електронної конфігурації атомів. Крім того, залежно від заряду та розміру іона металу вони займають тетраедричні або октаедричні позиції феритової підрешітки, тобто каталітична активність феритів зумовлена також розташуванням різних за своєю природою катіонів у октаедричних ділянках.

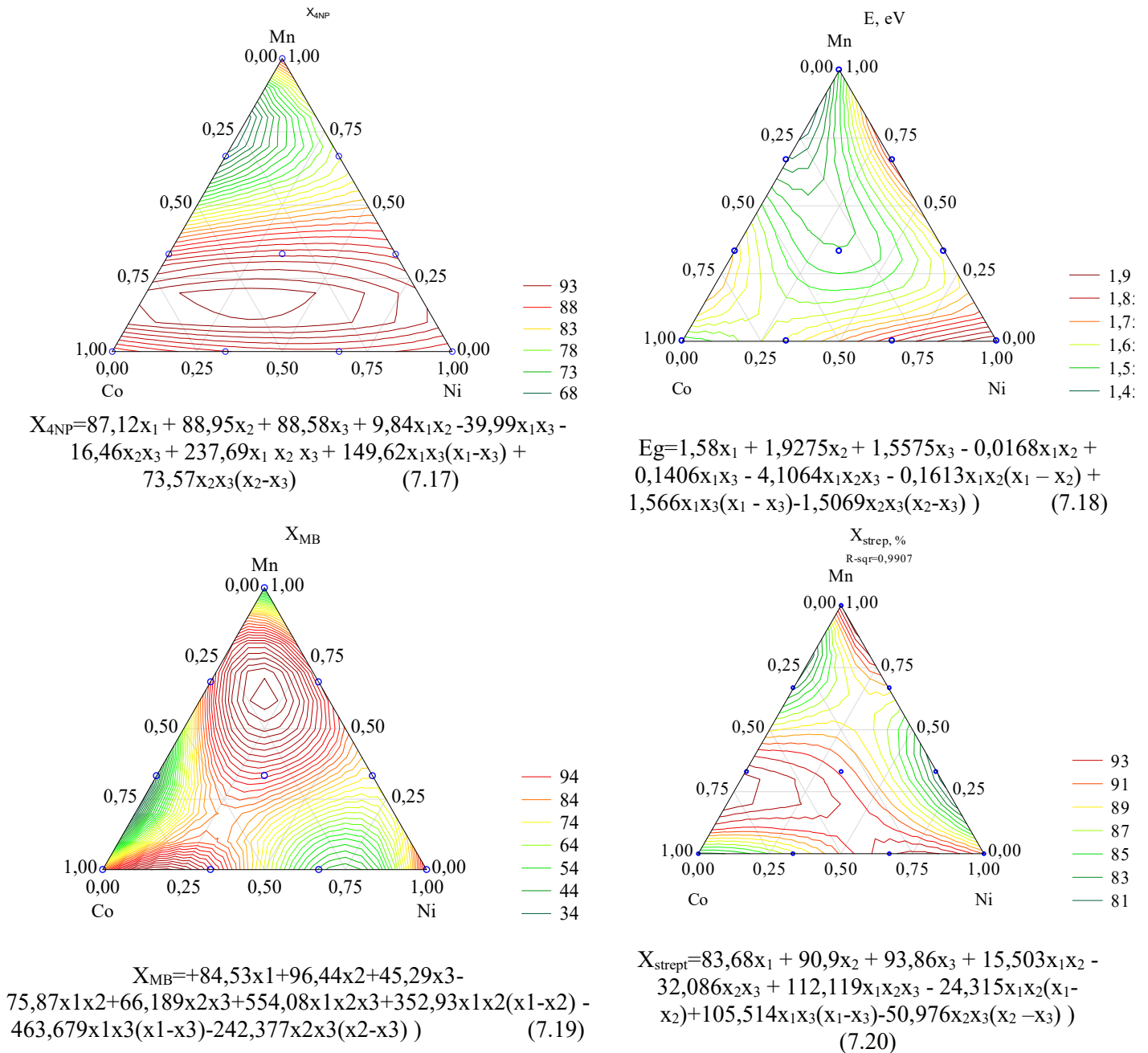


Рисунок 7.7 - Залежності фотокаталітичних властивостей феритів

$\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) від складу

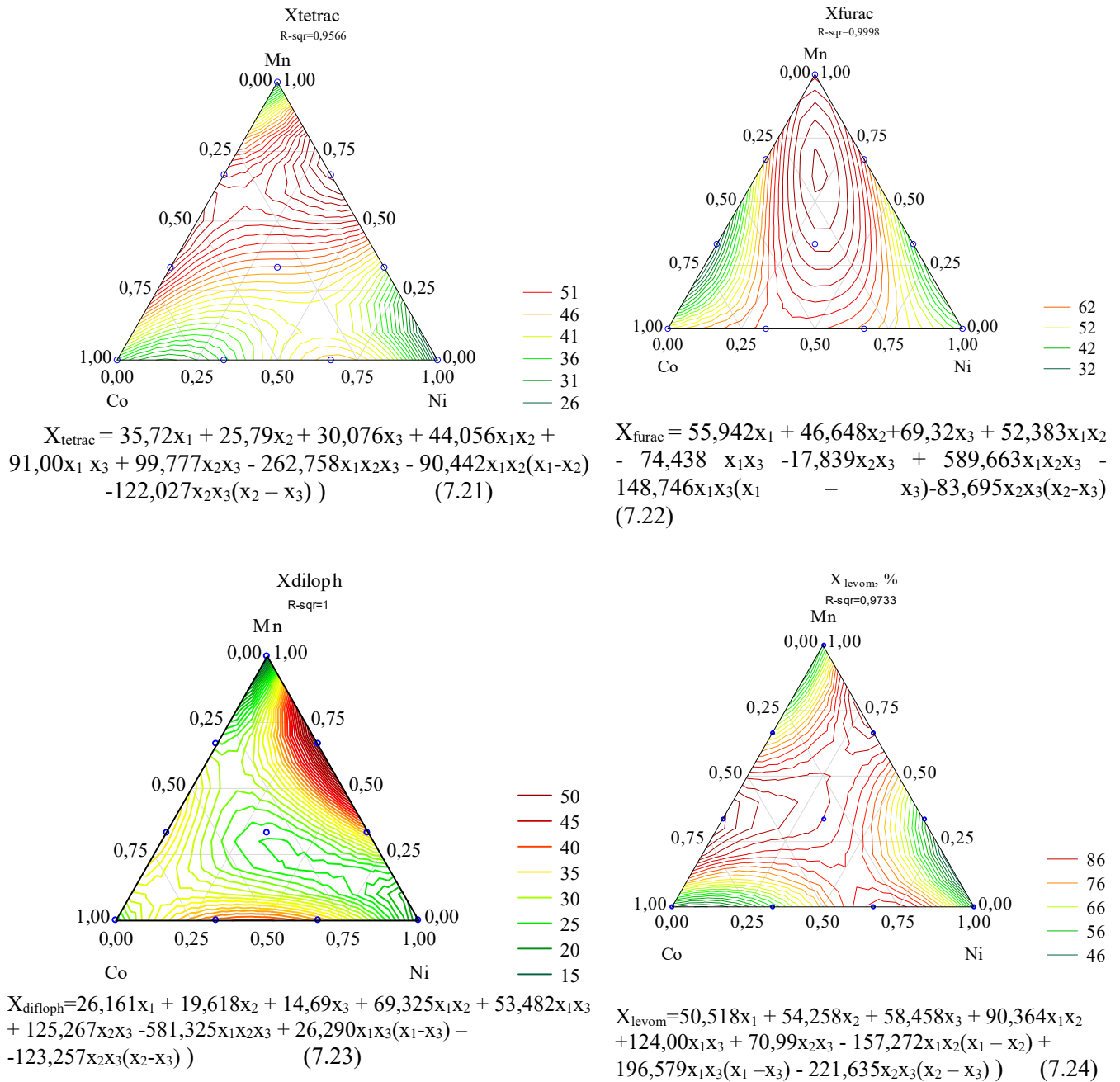


Рисунок 7.8 – Залежності фотокаталітичних властивостей феритів

$Co_xNi_yMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) від складу

Як відомо, ферити нікелю та кобальту мають обернену шпінельну структуру. Ферит марганцю - змішана шпінель (ступінь оберненості - 20%) тому його фотокаталітична активність нижча, внаслідок меншої кількості катіонів мангану в окта-позиціях.

Тобто каталітична активність феритів також може бути співвіднесена зі значенням намагніченості у випадках, коли магнітні моменти двовалентних іонів та іонів ферум(III) відрізняються. У цьому випадку ферити з високими значеннями намагніченості насичення повинні мати найвищі значення константи швидкості при розкладанні органічних сполук.

Формула оберненої шпінелі з урахуванням розподілу катіонів може бути записана у вигляді: $[\text{Fe}^{3+}][\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Тому більш високий ступінь деградації у присутності феритів, що заміщені катіонами Ni та Co, можна віднести до октаедричного розташування іонів, оскільки октаедричні ділянки мають важливий внесок у каталітичну активність, тоді як тетраедричні центри є каталітично неактивними.

Однак така закономірність спостерігається не завжди. Відомо, що для фериту мангану обидва катіони мають однакову електронну конфігурацію і загальний магнітний момент не залежить від ступеня інверсії. Магнітний момент Fe^{3+} і Mn^{2+} дорівнює 5μ . Тобто загальний магнітний момент не залежить від ступеню оберненості шпінелі, на відміну від фотокалітичної активності. Крім того, простежується взаємозв'язок між фотокаталітичною активністю та шириною забороненої зони.

Подібні твердження пояснюють залежності, що спостерігаються в процесах деградації розчинів всіх розглянутих органічних речовин (фурацилін, стрептоцид, левоміцетин, тетрациклін, диклофенак натрію). Ступінь розкладання органічних речовин коливається від 32-98% в залежності від їх хімічної стійкості. Для диклофенаку натрію залежності мають інший вигляд, що пов'язано з утворенням проміжного комплексу. Тобто найефективнішими каталізаторами, які синтезовані згідно з матрицею планування, були багатокомпонентні ферити $\text{Co}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (розкладання МС $\sim 98\%$ за 60 хвилин), $\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (91%). Дослідження кінетики процесу показало, що реакції відповідають псевдо першому порядку. Синтезовані феритові каталізатори мають також високі магнітні властивості.

7.2 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх фотокаталітичні властивості

Фотокаталітичну активність феритів даної системи досліджували по відношенню до певного переліку органічних сполук (таблиця 7.3)

Для оцінювання оптичних властивостей феритів були отримані спектри дифузного відбиття. Всі 10 зразків показали інтенсивну смугу поглинання в УФ області електромагнітного спектру. Ширина забороненої зони в зразках визначалася за рівнянням 2.10.

Таблиця 7.3 – Залежність ступеню розкладання забруднювачів від складу феритів в системі $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

№	склад	забруднювач						
		СТ	ТТ	ФР	ДФ	ЛВ	4НФ	МС
1	CoFe_2O_4	84,41	34,147	55,83	26,124	49,36	87,75	83,82
2	$\text{Co}_{0,667}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	94,16	58,28	32,84	36,17	97,02	89,82	37,79
3	$\text{Co}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	81,92	47,47	59,34	28,45	70,51	68,11	93,48
4	MnFe_2O_4	94,59	31,65	69,32	14,69	57,35	88,58	44,58
5	$\text{Mn}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	83,33	42,08	24,44	32,63	49,78	71,08	81,75
6	$\text{Mn}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	92,58	63,3	83,95	42,62	83,6	88,9	91,32
7	ZnFe_2O_4	84,61	36,69	47,29	21,81	76,21	83,49	24,43
8	$\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	90,74	41,95	67,02	37,39	71,02	90,35	87,36
9	$\text{Co}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	92,07	60,16	71,23	26,87	82,38	83,45	74,36
10	$\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	89,12	43,61	46,59	33,31	50,38	87,75	83,82

Значення ширини забороненої зони, розраховані для CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 становили відповідно 1,58 еВ, 1,55 еВ, 1,9 еВ, і були дещо нижчими, ніж ті, про які повідомляється іншими авторами (таблиця 7.1). Енергія забороненої зони феритів збільшується зі збільшенням вмісту катіонів Zn (табл. 7.3). Оскільки значна зміна значень енергії забороненої зони може

спостерігатися завдяки розбіжності в середньому розмірі кристалітів, постійній решітці, фазовому складі, концентрації носія заряду та деформації кристалічної решітки важливо з використанням математичного моделювання встановити впливові фактори.

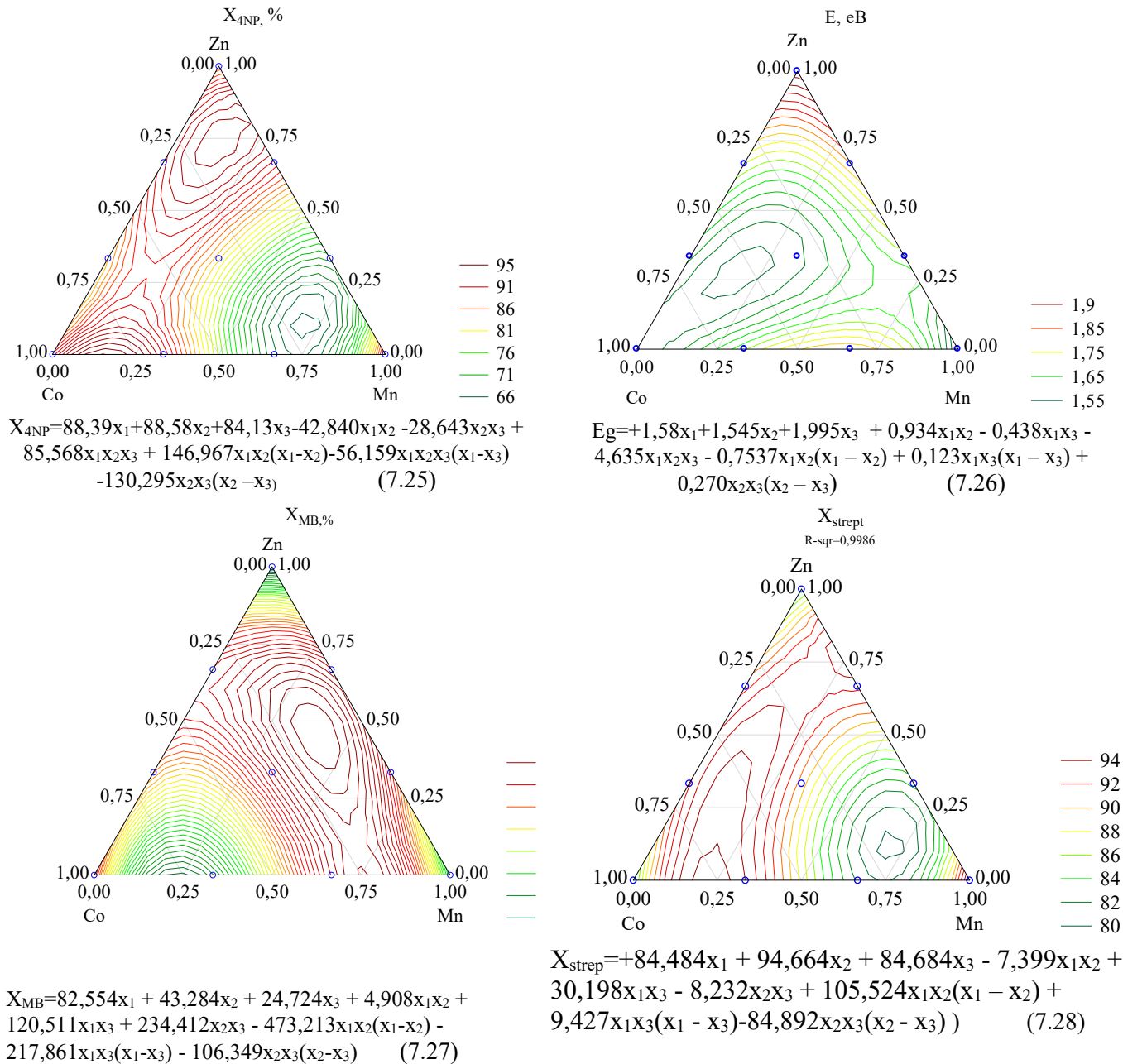


Рисунок 7.9 – Залежність фотокаталітичних властивостей феритів $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) від складу

Співставлення діаграм залежностей енергії забороненої зони від складу та інтенсивністю піку ЕПР спектру дає змогу визначити вплив кількості носіїв заряду.

Результати обробки ЕПР спектрів фотокаталізаторів показані на рис. 6.9.

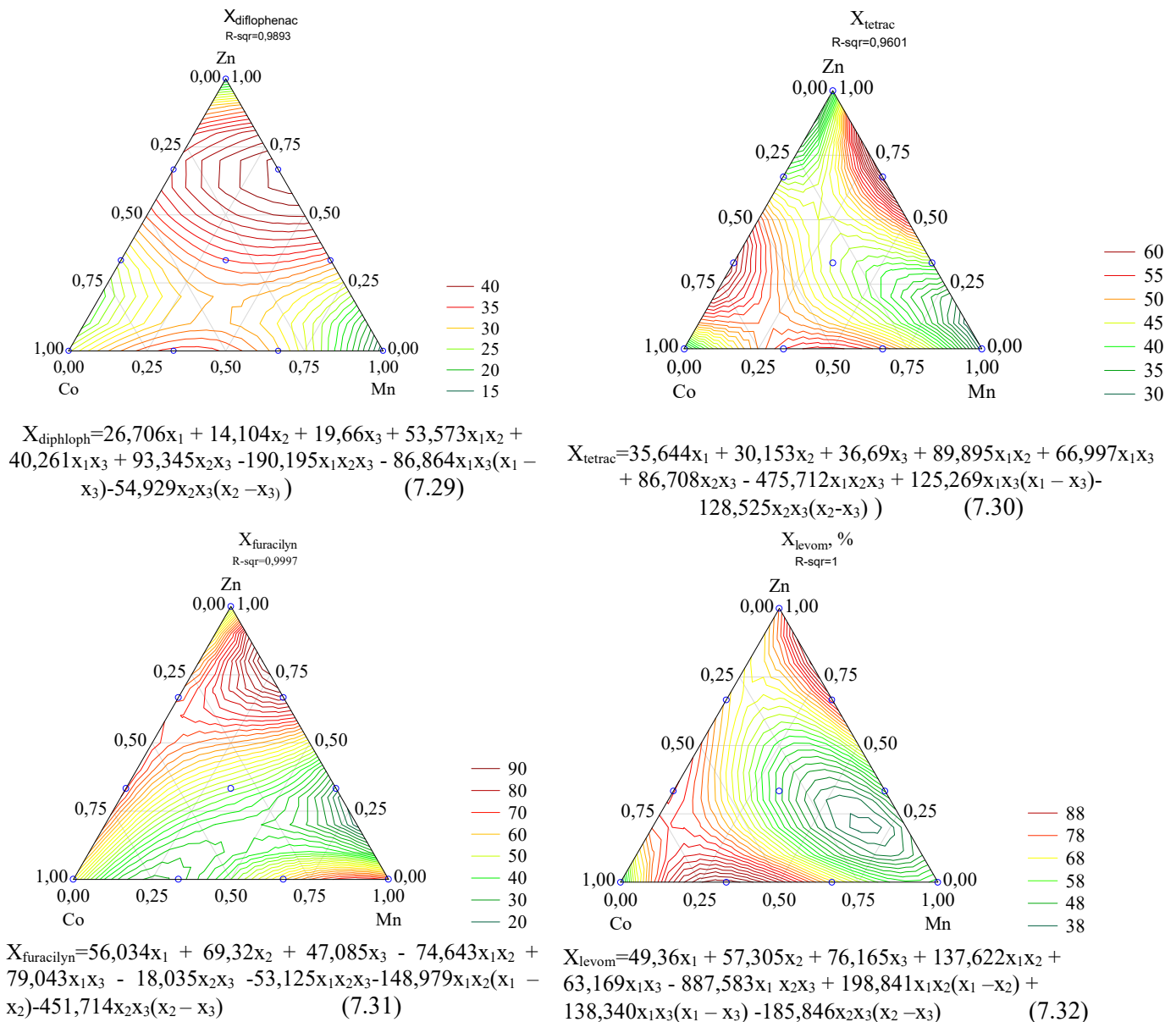


Рисунок 7.10 – Залежність фотокаталітичних властивостей феритів

$\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) від складу

В якості критерію оцінювання були обрано показник інтенсивності піку ЕПР спектра. Іони Zn^{2+} з повністю заповненою d орбіталлю вносять вклад в сигнал ЕПР спектра у випадку збудженого стану. Чітко простежується залежність інтенсивності піку від кількостей електронів на останній орбіталі. Для кобальту кількість d електронів становить 7, цинку 10, марганцю 5.

Дослідження фотокаталітичної активності феритів показали, що ступінь розкладання 4-НФ в присутності феритових фотокаталізаторів складав 70-90%

при обробці УФ-випромінюванням протягом 60 хв. Фотокаталітична активність найвища для кобальт-цинкових феритів та кобальт-цинк марганцевих феритів, при цьому вміст мангану не повинен перевищувати 0,66. Результати реакційної здатності індивідуальних феритів, нижче подвійних та потрійних складів (таблиця 7.3).

7.3 Дослідження впливу складу феритів $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх фотокаталітичні властивості

Для оцінки оптичних властивостей феритів були отримані спектри дифузного відбиття. Всі 10 зразків показали інтенсивну смугу поглинання в УФ області електромагнітного спектру (рис. 7.11).

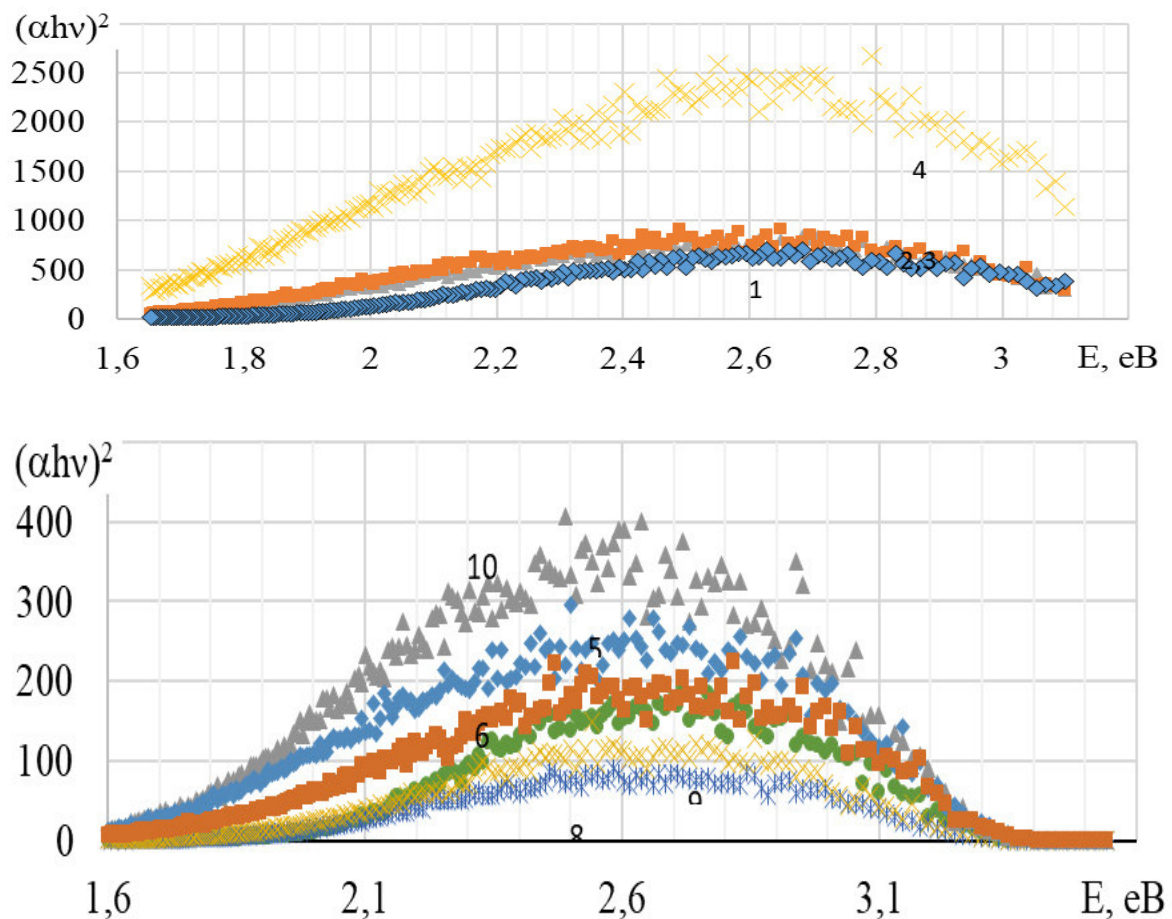


Рисунок 7.11 – Спектри дифузного відбиття для феритів складів $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

Ширина забороненої зони, розрахована для NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 становила відповідно 1,92 еВ, 1,59 еВ, 2,2 еВ.

Ширина забороненої зони, розрахована для складів $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($0 < x < 1$) змінювалась відповідно в діапазоні 1,92 еВ, 1,7 еВ, 1,8 еВ, 1,55 еВ. Для складу $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 1,55 еВ, 1,71 еВ, 1,82 еВ, 2,2 еВ.

Для складу $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 2,2 еВ, 1,88 еВ, 1,82 еВ, 1,92 еВ.

У всіх складах енергія забороненої зони феритів збільшується зі збільшенням вмісту катіонів Zn та Mn. Результати для реакції деградації органічних сполук в присутності композитних феритів представлені в таблиці 7.4.

Таблиця 7.4 – Залежність фотокаталітичних властивостей від складу феритів $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

№	склад	забруднювач						
		СТ	ТТ	ФР	ДФ	ЛВ	МС	4НФ
1	CoFe_2O_4	84,41	34,147	55,83	26,124	49,36	96,44	88,32
2	$\text{Co}_{0,667}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	94,16	58,28	32,84	36,17	97,02	76,13	90,63
3	$\text{Co}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	81,92	47,47	59,34	28,45	70,51	97,83	79,59
4	MnFe_2O_4	94,59	31,65	69,32	14,69	57,35	44,58	88,58
5	$\text{Mn}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	83,33	42,08	24,44	32,63	49,78	81,75	71,08
6	$\text{Mn}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	92,58	63,3	83,95	42,62	83,6	91,32	88,9
7	ZnFe_2O_4	84,61	36,69	47,29	21,81	76,21	24,43	83,49
8	$\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	90,74	41,95	67,02	37,39	71,02	95,31	88,78
9	$\text{Co}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	92,07	60,16	71,23	26,87	82,38	74,47	89,32
10	$\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	89,12	43,61	46,59	33,31	50,38	81,81	

Дослідження фотокаталітичної активності феритів показали, що ступінь розкладання МС в присутності феритових фотокаталізаторів складала 90-96% протягом 60 хв після УФ.

З таблиці 7.4 видно, що фотокаталітична активність феритів збільшується зі збільшенням кількості іонів нікелю. Деградація МС

збільшується з 44% для MnFe_2O_4 до 96% для $\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Ni}_{0,33}\text{Zn}_{0,66}\text{Fe}_2\text{O}_4$ після 60-хвилинного опромінення в УФ-світлі.

Результати реакційної здатності індивідуальних феритів, значно нижче подвійних та потрійних складів (таблиця 7.5).

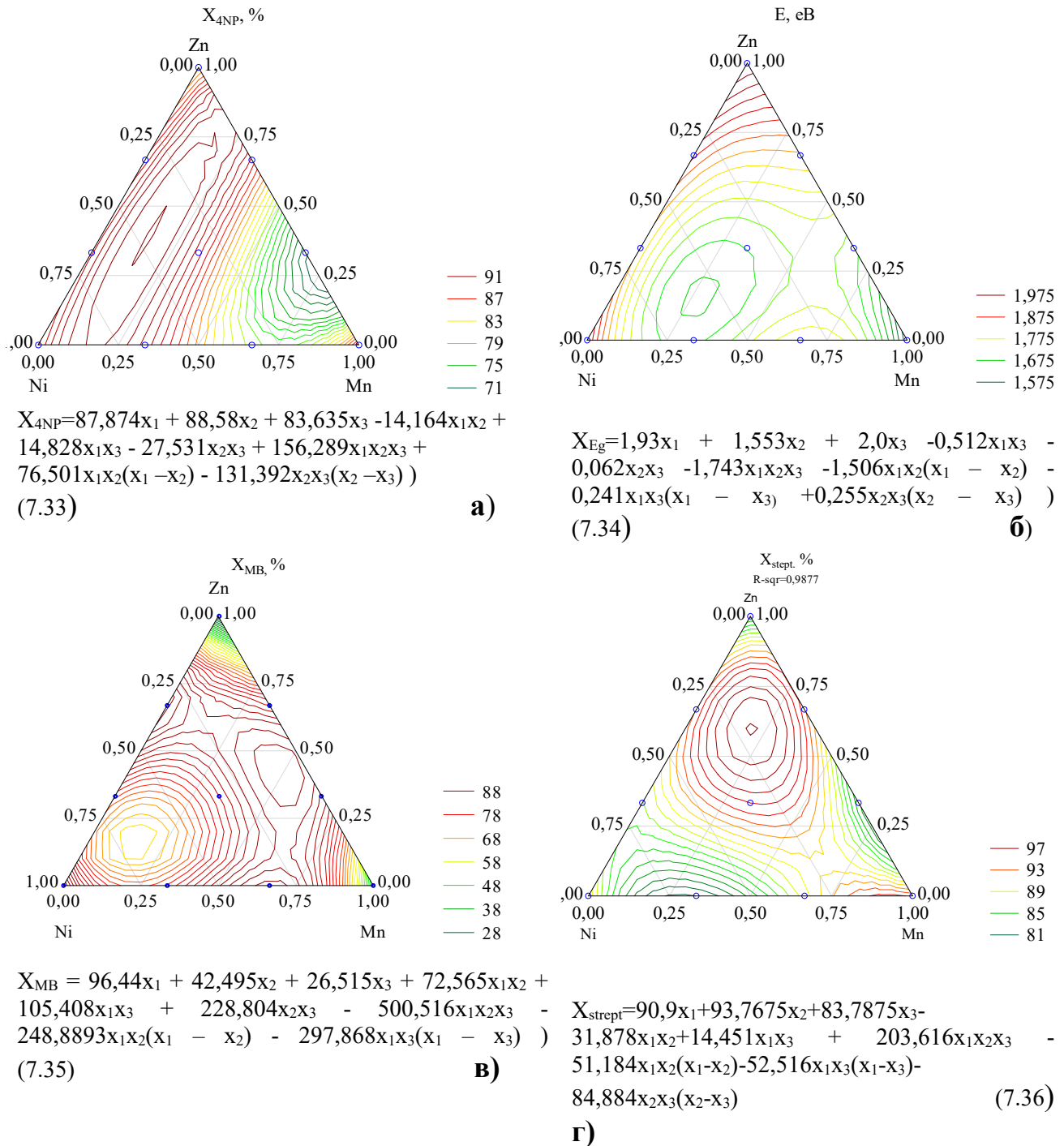


Рисунок 7.12 – Залежності фотокаталітичних властивостей феритів

$\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) від складу

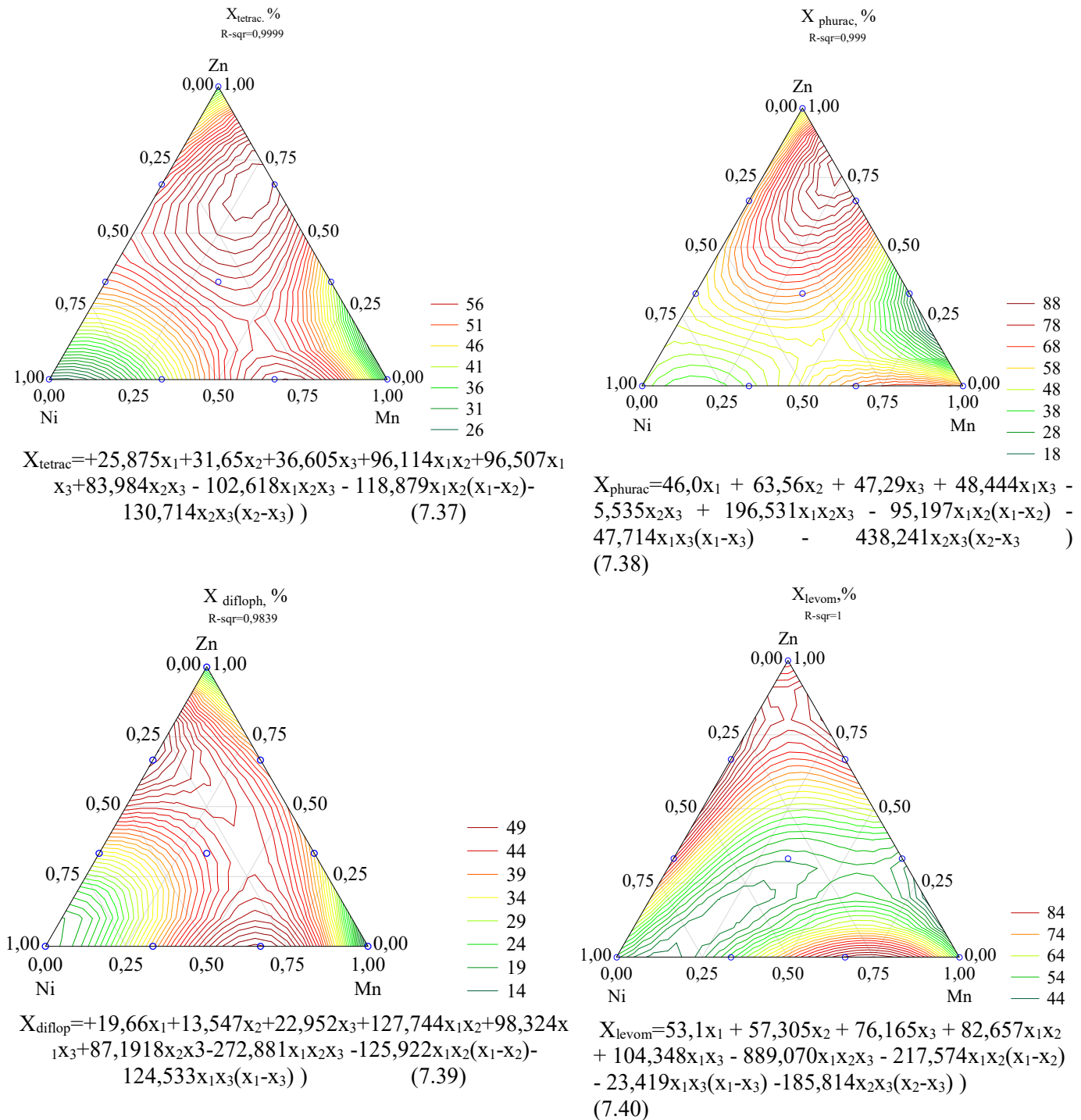


Рисунок 7.13 – Залежності фотокаталітичних властивостей феритів

$Ni_xMn_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) від складу

Кінетика розкладання 4-НФ у присутності феритів представлена на рисунку 7.15. Дослідження фотокаталітичної активності феритів показали, що ступінь розкладання 4-НФ в присутності феритових фотокаталізаторів складав 70-90 % при обробці протягом 60 хв УФ-випромінюванням.

З рис. 7.13, 7.14 видно, що фотокаталітична активність феритів значна для всіх складів, що вміщують катіони нікелю та цинку. Чітко відокремлюється трапеція, що вміщує катіони нікелю, цинку та мангану до 66%. Подальше збільшення кількості мангану зменшує каталітичну активність зразків.

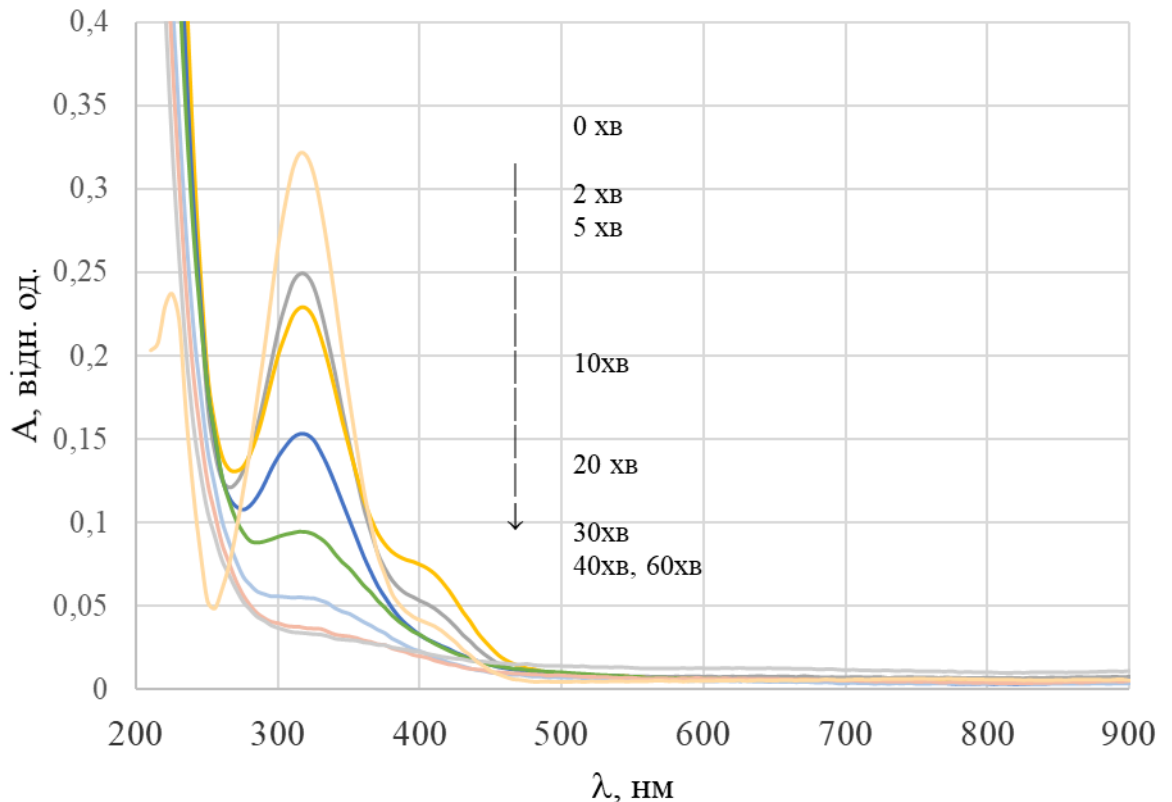


Рисунок 7.14 – Спектри поглинання розчинів 4-НФ в присутності фотокаталізатора $\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Всі зразки показали високу фотокаталітичну активність (ступінь розкладання 4-НФ складав 70-92%). Найбільш ефективним каталізаторами були Ni-Zn ферити та Ni-Zn-Mn ферити (ступінь деградації 4-НФ 88-92%). При підвищенні вмісту катіонів мангану більше 66% каталітичні властивості зменшувались. Інтенсивність піку ЕПР спектру та ступінь деградації МС корелюють.

7.4 Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на фотокаталітичні властивості

Оптичні властивості є ключовим фактором оцінювання ефективності фотокаталізаторів. З спектрів дифузного відбиття феритів складів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$), що представлені на рисунку 7.9, видно, що граничне поглинання відбувається від 650-730 нм, що свідчить про придатність феритів до фотокаталізу в широкому інтервалі довжини світла. Визначення ширини забороненої зони дає змогу оцінити величину енергії необхідної для переходу електрона з валентної зони в зону провідності.

Значення E_g варіюються в діапазоні 1,58 і 2,2 еВ. Це можна пояснити переходом електронів як від O_{2p} до орбіталей Fe_{3d} , так і переходом електронів O_{2p} до Me_{3d} (Me- Ni, Co, Zn) через різницю в енергії орбіталей Fe_{3d} і Ni_{3d} , Fe_{3d} і Co_{3d} , Fe_{3d} і Zn_{3d} .

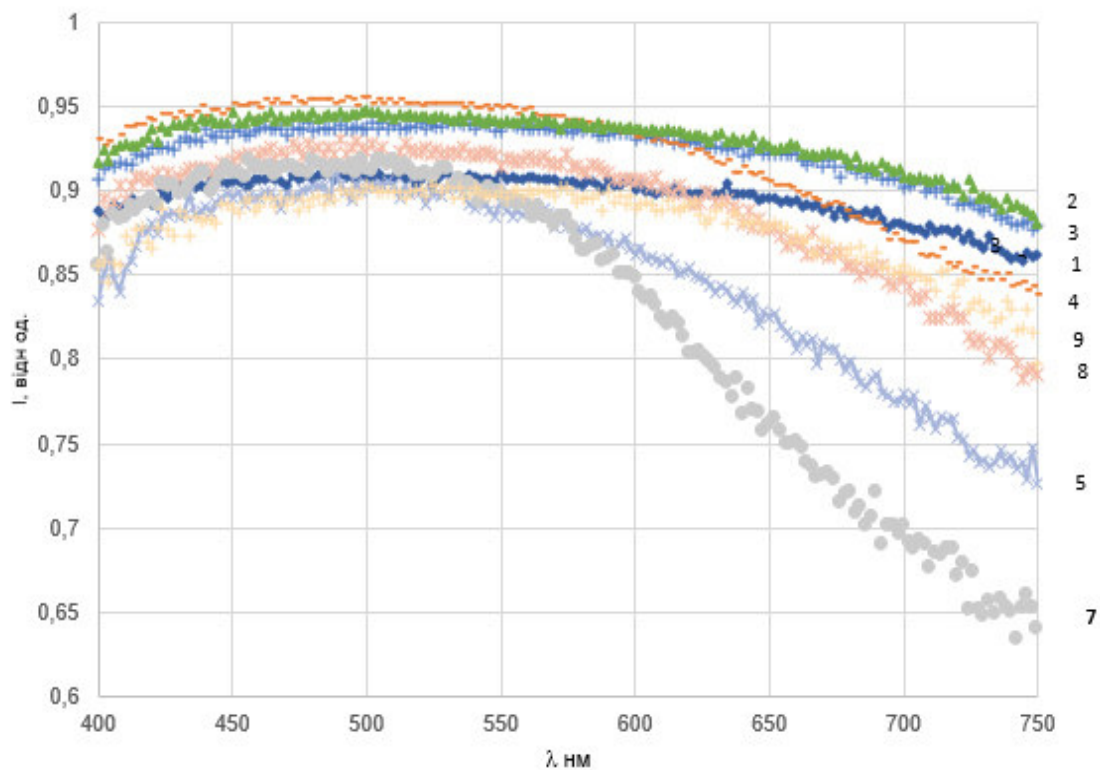


Рисунок 7.15 – Спектри дифузного відбиття феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$)

Фотокаталітичну активність феритів досліджували шляхом вимірювання ступеню деградації водних розчинів відповідних речовин у присутності феритів різних композицій при опроміненні УФ-світлом.

Таблиця 7.6 – Дослідження впливу складу феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) на їх фотокаталітичні властивості

№	склад	забруднювач						
		СТ	ТТ	ФР	ДФ	ЛВ	4НФ	МС
1	CoFe_2O_4	84,41	34,14	55,83	26,124	49,35	87,75	82,76
2	$\text{Co}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	87,73	35,5	64,82	39,51	61,93	88,02	97,38
3	$\text{Co}_{0,333}\text{Ni}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	93,74	45,59	61,05	37,08	86,48	92,42	48,28
4	NiFe_2O_4	90,90	25,79	46,76	19,66	53,10	88,32	96,44
5	$\text{Ni}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	87,85	51,15	53,66	33,38	82,24	89,32	74,47
6	$\text{Ni}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	93,26	54,22	61,16	52,93	93,4	88,78	95,31
7	ZnFe_2O_4	84,61	36,69	47,29	21,81	76,21	83,49	24,43
8	$\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,667}\text{Fe}_2\text{O}_4$	90,74	41,95	67,02	37,39	71,02	90,35	87,36
9	$\text{Co}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	92,07	60,16	71,23	26,87	82,58	83,45	74,36
10	$\text{Ni}_{0,333}\text{Co}_{0,333}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$	89,26	30,21	79,01	18,81	72,38	84,01	95,34

Типові залежність оптичної густини розчину МС від довжини хвилі для складу $\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ наведені на рис. 7.17.

Очевидно, що основний пік поглинання молекул МС при 664 нм зменшується зі збільшенням часу опромінення. З рис. 7.17 видно, що фотокаталітична активність феритів збільшується для потрійних складів (95,34%). Деградація МС збільшується з 24% для ZnFe_2O_4 до 74,47% для $\text{Ni}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$ після 60 хвилин впливу УФ-світла.

Процес розкладання МС в залежності від складу фериту адекватно описується рівнянням (7.43). Позитивні значення при всіх змінних вказують на каталітичну дію всіх складів, але найбільше впливають катіони нікелю і кобальту, а цинку втричі менше, але подвійні склади з цинком збільшують каталітичну активність фотокаталізаторів.

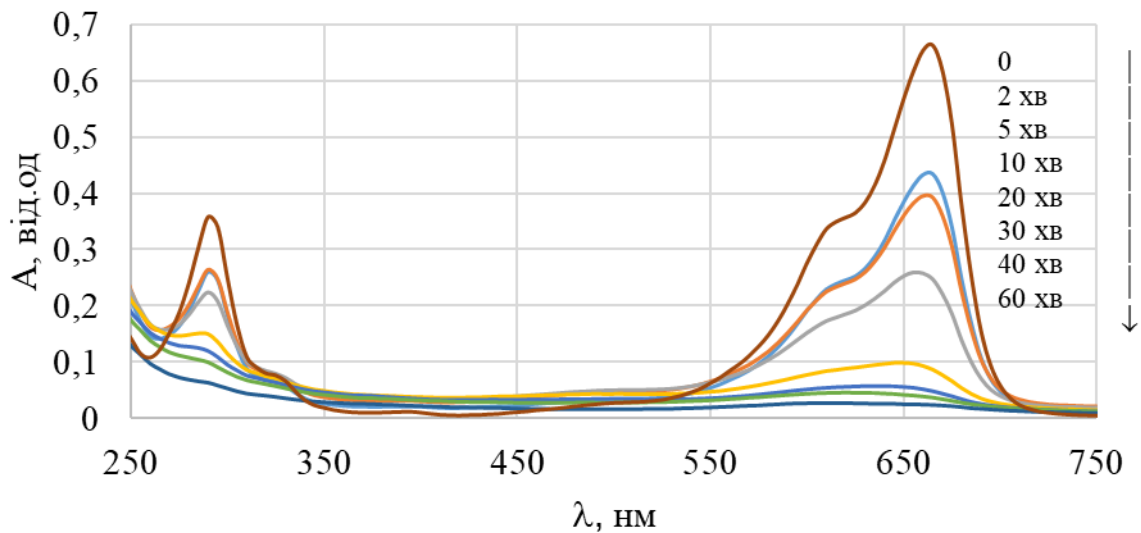


Рисунок 7.16 – УФ-спектри деградації МС в присутності фериту $\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (зразок 10)

Результати фотокаталітичної здатності однокомпонентних феритів, оцінені за ступенем розкладання МС (табл. 7.6) наступні: $\text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4$.

Особливістю цієї системи є наявність як прямої шпінелі (ферит цинку), так і повністю оберненої (ферит нікелю і ферит кобальту). Оскільки катіони цинку безпосередньо не приймають участь у окисно-відновних процесах. Крім того, в складних феритах знаходяться в октаедричних позиціях, то відповідно будуть впливати на фотокаталітичну ефективність оберненої шпінелі кобальту та нікелю відповідно $[\text{Fe}^{3+}][\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ і $[\text{Fe}^{3+}][\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Тому більш високий ступінь деградації у присутності феритів, що заміщені Ni та Co, можна віднести до наповнення катіонами октаедричних позицій, оскільки октаедричні ділянки мають важливий внесок у каталітичну активність, тоді як тетраедричні центри є каталітично неактивними. Оскільки ферит цинку має нормальну структуру шпінелі, його фотокаталітична активність нижча.

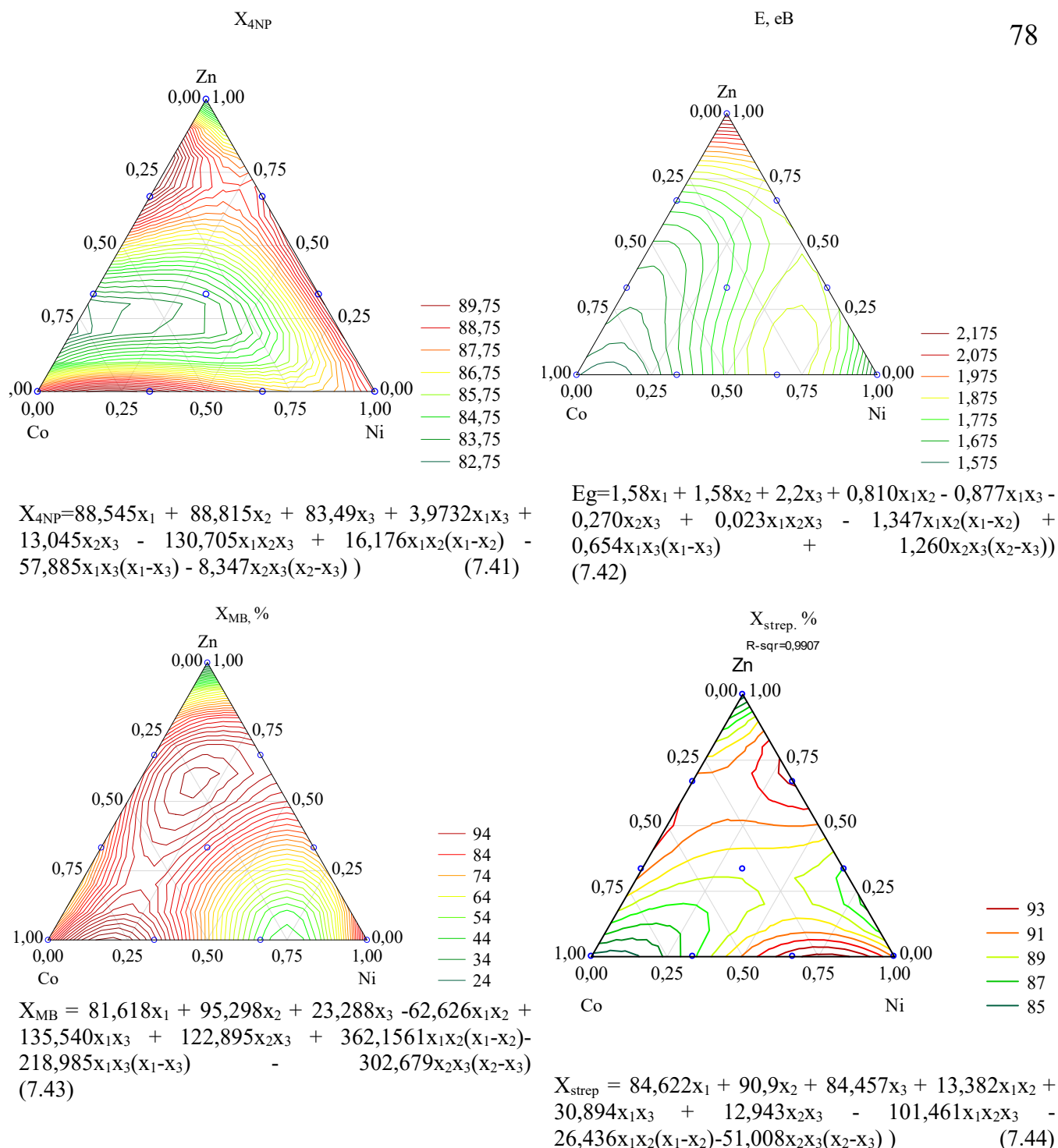
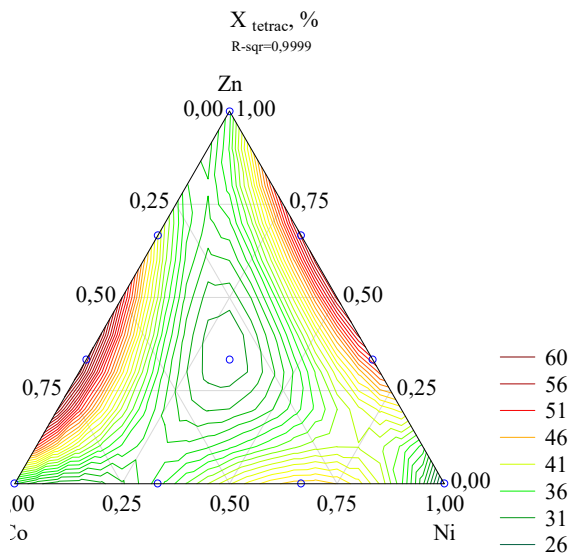


Рисунок 7.17 – Залежності фотокаталітичних властивостей феритів

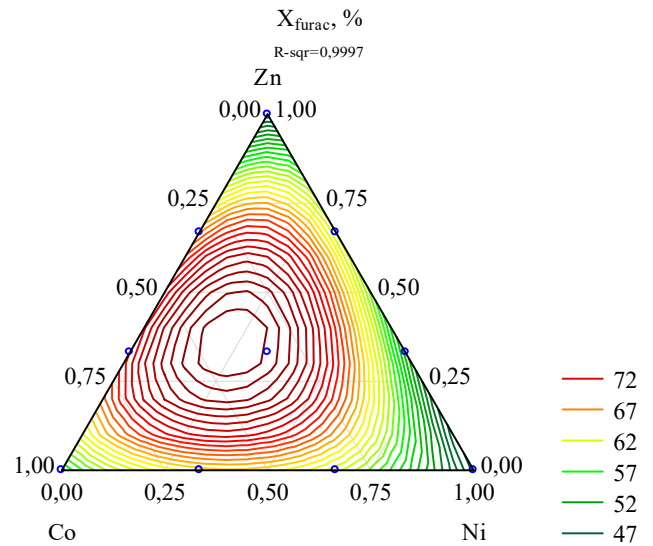
$\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) від складу

Процес розкладання органічних сполук в залежності від складу фериту зображені на рисунках 7.18, 7.19 і адекватно описується рівнянням (7.51-7.58).

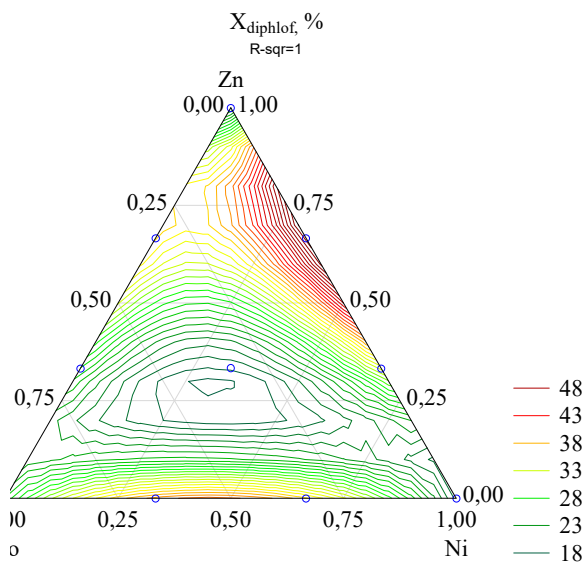
Позитивні значення коефіцієнтів при всіх трьох змінних вказують, що збільшення вмісту всіх компонентів покращує фотокаталітичні властивості феритів. Крім того, саме двокомпонентні ферити мають найкращі властивості.



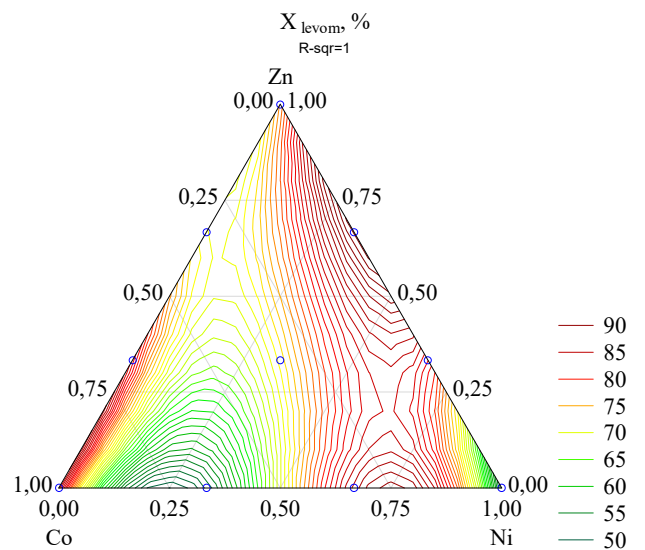
$$X_{\text{tetrac}} = 34,15x_1 + 25,874x_2 + 36,605x_3 + 47,399x_1x_2 + 70,551x_1x_3 + 96,507x_2x_3 - 697,374x_1x_2x_3 - 86,717x_1x_2(x_1 - x_2) + 128,424x_1x_3(x_1 - x_3) \quad (7.45)$$



$$X_{\text{furac}} = 55,943x_1 + 46,647x_2 + 47,29x_3 + 52,398x_1x_2 + 78,792x_1x_3 + 46,989x_2x_3 + 249,811x_1x_2x_3 + 8,943x_1x_3(x_1 - x_3) - 49,1714x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (7.46)$$



$$X_{\text{diphlof}} = 26,164x_1 + 19,615x_2 + 21,81x_3 + 69,281x_1x_2 + 36,644x_1x_3 + 100,99504x_2x_3 - 721,201x_1x_2x_3 - 80,797x_1x_3(x_1 - x_3) - 127,004x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (7.47)$$



$$X_{\text{levom}} = 86,48x_1 + 53,1x_2 + 76,21x_3 - 20,453x_1x_3 + 104,247x_2x_3 - 239,232x_1x_2x_3 - 300,389x_2(x_1 - x_2) + 54,909x_1x_3(x_1 - x_3) - 23,318x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (7.48)$$

Рисунок 7.18 – Залежності фотокаталітичних властивостей феритів

$\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) від складу

Аналізуючи рисунки 7.20, 7.21, можна сказати, що для всіх органічних сполук вони мають схожий вид. Спостерігаються закономірності в зміні фотокаталітичної активності. Низькі значення для фериту виду MFe_2O_4 і значно більші для подвійних і потрійних складів. Для органічних сполук, що

розкладаються легше такі закономірності менше виражені. Максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу $M_{0,67}^{I}M_{0,33}^{II}Fe_2O_4$. Граничне значення $x=0,67$ відповідає максимальним значенням ступеню деградації забруднюючих речовин. Особливо для складів $Mn_{0,67}^{I}M_{0,33}^{II}Fe_2O_4$ $Zn_{0,67}^{I}M_{0,33}^{II}Fe_2O_4$.

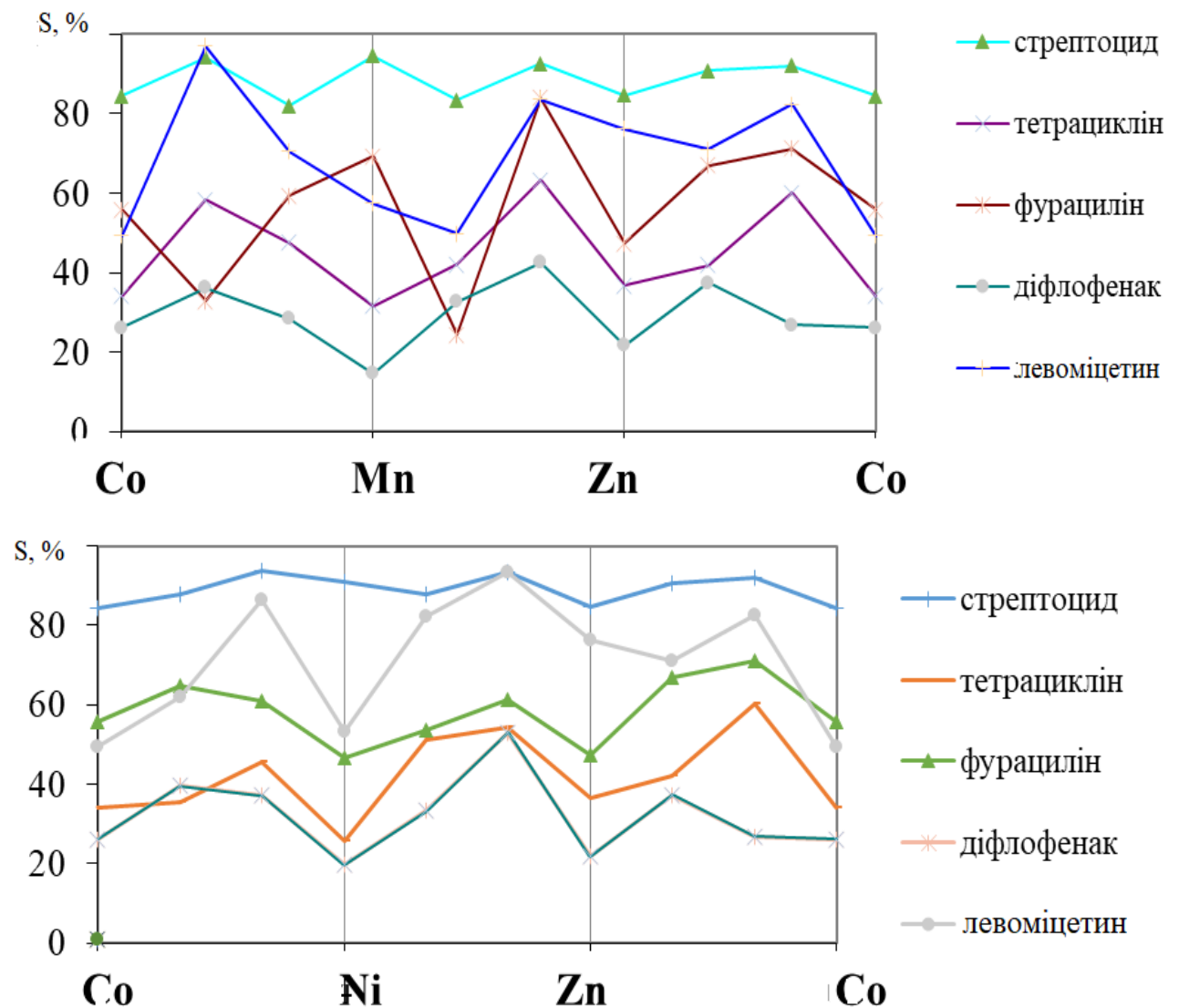


Рисунок 7.19 – Узагальнені залежності фотокаталітичної активності феритів в реакціях розкладання органічних сполук від складу

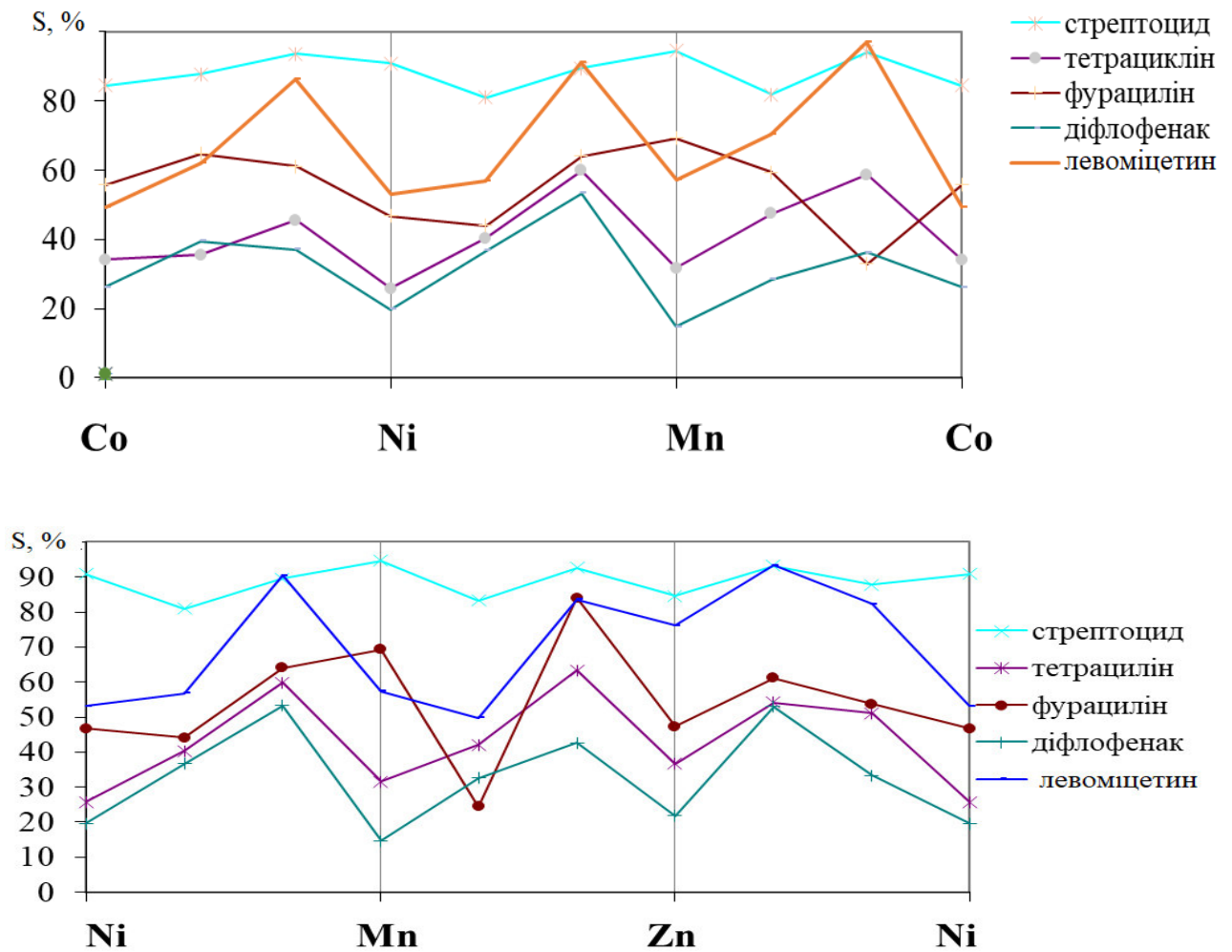


Рисунок 7.20 – Узагальнені залежності фотокаталітичної активності феритів в реакціях розкладання органічних сполук від складу

7.5 Оптимізація умов фотокаталітичного окислення 4-нітрофенолу

Важливим є встановлення оптимальних умов проведення фотокаталітичного процесу, визначення впливових незалежних факторів. Використання можливостей метода планування експерименту дає змогу встановити параметри процесу деструкції органічних сполук для ефективного їх видалення.

Таким чином, необхідно скласти статистичну модель для опису деградації 4-нітрофенолу (4-НФ).

Для оцінки впливу обраних факторів використовувався метод центрального композиційного планування експерименту. Визначали вплив таких параметрів, як концентрація фотокаталізатора (x_1), об'єм H_2O_2 (x_2) і час

обробки УФ опроміненням (t) на деградацію 4-нітрофенолу. Ядро центрального композиційного плану становив повний факторний експеримент (ПФЕ) типу 2^n за $n=3$.

План ПФЕ доповнювали деякою кількістю зоряних точок, координати яких залежать від прийнятого принципу оптимальності. Загальна кількість дослідів при такому плануванні визначається формулою

$$N = 2^n + 2n + n_0, \quad (7.49)$$

Де доданки – відповідно число дослідів ПФЕ, зоряні точки та нульові точки.

Натуральні та кодовані значення рівнів для кожного з факторів наведені в таблиці 7.7.

Таблиця 7.7 – Натуральні та кодовані значення рівнів факторів

Фактор	Натуральні значення			Кодовані		
	максимум	мінімум	центр	максимум	мінімум	центр
Маса, г/100мл	1,5	0,5	1	+1	-1	0
Об'єм H_2O_2 , мл/100мл	1	0,5	0,75	+1	-1	0
Час, хвилин	80	40	60	+1	-1	0

Регресійна модель другого порядку була використана для опису експериментальних даних, згідно з рівнянням:

$$Y_i = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (7.50)$$

де $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}$ – коефіцієнти при змінних

ε - величина, що враховує вплив випадкових факторів.

Аналіз результатів розрахунку функції відгуку проводили застосовуючи дисперсійний аналіз результатів.

В якості функції відгуку використовували ступінь розкладання 4-НФ.

Ідентифікацію та визначення концентрації сполук, проводили спектрофотометричним аналізом за допомогою спектрофотометра UV 5800 PC.

План експерименту складався з 8 основних точок, 6 зіркових точок і 3 повторень у центральній точці, що налічує 17 експериментів, як показано в таблиці 7.8. Репліки в центральній точці дозволили оцінити експериментальну помилку та адекватність моделі [448]. Експериментальні значення функції відгуку (ступень розкладання 4-НФ) для кожної комбінації факторів, представлено в таблиці 7.8 і 7.9.

Таблиця 7.8 – План проведення та результати експерименту

№	$m_{\text{кат}}$	$t_{\text{об}}$	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$	S, %
1	0	0	1,673	74,81
2	1,673	0	0	70,6
3	1	1	1	76,39
4	-1	1	-1	51,37
5	0	0	0	79,6
6	0	0	0	79,8
7	1	-1	1	57,97
8	-1,673	0	0	77,5
9	1	1	-1	76,2
10	0	0	0	79,8
11	0	0	-1,673	53,35
12	1	-1	-1	66,82
13	0	1,673	0	90,95
14	-1	-1	1	70,85
15	-1	1	1	89,26
16	0	-1,673	0	63,85
17	-1	-1	-1	45,22

Статистична модель, отримана для квадратичного рівняння регресії, мала вигляд:

$$S(\%)=80,07+0,67x_1+7,18x_2+6,67x_3-3,05x_1^2-1,86x_2^2-6,62x_3^2+0,405x_1x_2-9,02x_1x_3+2,66x_2x_3 \quad (7.51)$$

Таблиця 7.9 – Результати дисперсійного аналізу для трьох факторів

Фактор	Ефект	Стандартне відхилення	t(7)	P	-95%	+95%
Головний	80,07	2,623	30,524	0	73,86	86,27
x_1	1,34	2,470	0,543	0,603	-4,49	7,185
x_1^2	-6,11	2,731	-2,238	0,060	-12,57	0,344
x_2	14,36	2,470	5,815	0,000653	8,526	20,210
x_2^2	-3,72	2,731	-1,362	0,215	-10,17	2,73
x_3	13,34	2,470	5,402	0,001	7,506	19,190
x_3^2	-13,23	2,731	-4,845	0,0018	-19,69	-6,776
x_1x_2	0,81	3,221	0,251	0,8086	-6,807	8,427
x_1x_3	-18,04	3,221	-5,601	0,000815	-25,66	-10,427
x_2x_3	5,325	3,22	1,6530	0,1423	-2,292	12,942

Високі значення коефіцієнтів в лінійних доданках (x_2 , x_3) в порівнянні з іншими коефіцієнтами означають, що вони є найбільш впливовими у рівнянні (7.51).

Коефіцієнт при змінній x_2 не тільки має найвище значення зі всіх ефектів (7,18), але є також приблизно в 10,71 рази більшим, ніж x_1 . Коефіцієнти при парних взаємодіях факторів x_1x_2 (0,405) і x_2x_3 (2,66) мають відповідно, значення, що в 17,8 і в 2,7 рази поступаються по відношенню до коефіцієнта при x_2 .

На рис. 7.21 показано співвідношення між значеннями функції відгуку, визначеними за математичною моделлю та експериментально.

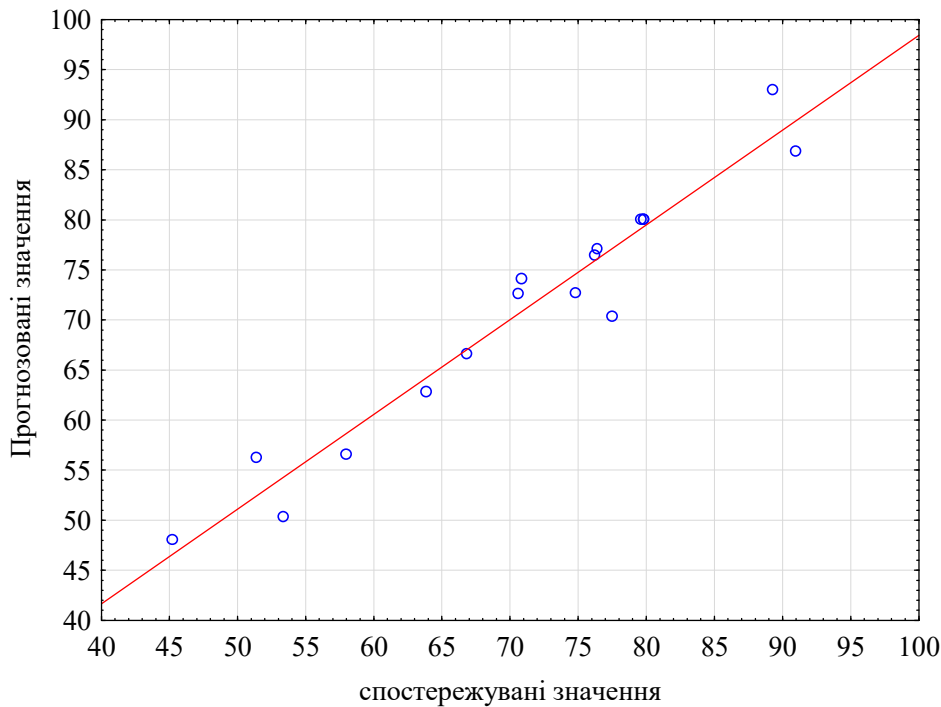


Рисунок 7.21 – Значення, визначені за моделлю, в порівнянні з отриманими експериментально

Залишки, отримані за квадратичною моделлю, випадковим чином розподіляються навколо експериментальних значень. Графік на рисунку 7.21 є типовим для моделі, яка добре описує експериментальні дані.

Значущість факторів, що оцінювали за допомогою аналізу діаграми Парето, показана на рисунку 7.22. Результати дисперсійного аналізу для всіх факторів, наведено в таблиці 7.9. На рис. 7.22 у вигляді гістограми представлені коефіцієнти при впливових факторах, через які проходить червона вертикальна лінія ($p = 0,05$), що визначає значущість коефіцієнту і відповідно вплив у системі, який є як позитивним так і негативним. Рівень значущості коефіцієнтів в порядку зменшення має вигляд: $x_2 > x_3 > x_1$.



Рисунок 7.22 – Діаграма Парето

Позитивні значення коефіцієнтів при x_2 , x_3 та x_1 вказують на те, що зі збільшенням часу обробки, об'єму перекису водню та маси каталізатору значення функції відгуку також збільшуються. Протилежний вплив чинять доданки при x_1^2 , x_2^2 , x_3^2 , x_1x_3 , що вказує на наявність екстремуму функції.

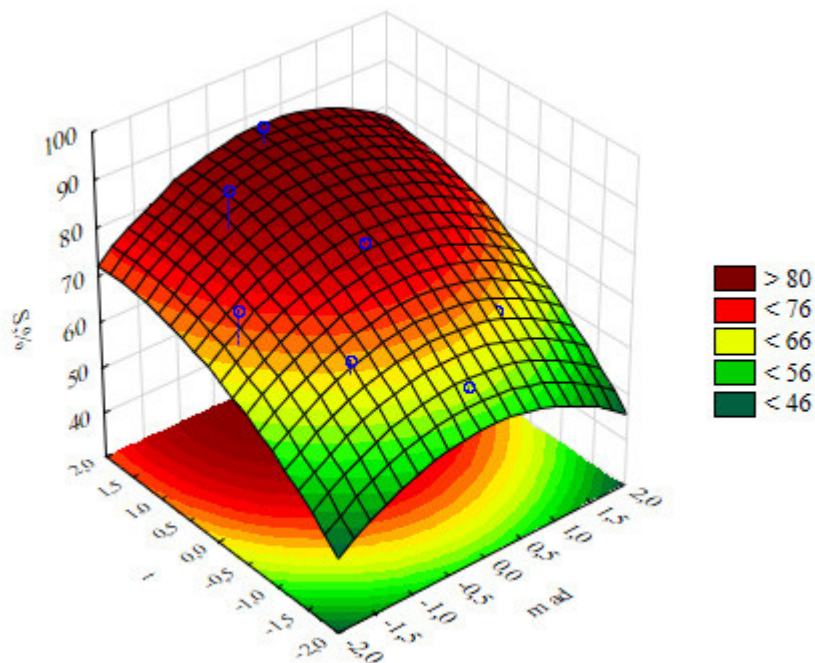


Рисунок 7.23 – Залежність ступеню деградації 4-НФ від часу обробки та маси каталізатору

Значення, що вважаються оптимальними, були обрані з урахуванням впливу кожного фактору на ступінь деградації 4-НФ, як показано на рис. 7.23-7.25. Високий ступінь розкладання 4-НФ (близько 90%) відповідає кодованим значенням часу обробки, що наближаються до 1,0 та більше. Причому ступінь розкладання практично не залежить від маси фотокаталізатора $m_{\text{кат}}$. Крайові значення концентрації фотокаталізатору відповідають низьким значенням ступеню перетворення. Оптимальне значення відповідає точці з координатами (0;1) (рис. 7.23).

Зелені напівкола у нижній площині графіку $S=f(t, m_{\text{ад}})$ на рис. 7.23 показують області, де $S = 46-66 \%$, що відповідають від'ємним значенням фактору x_2 .

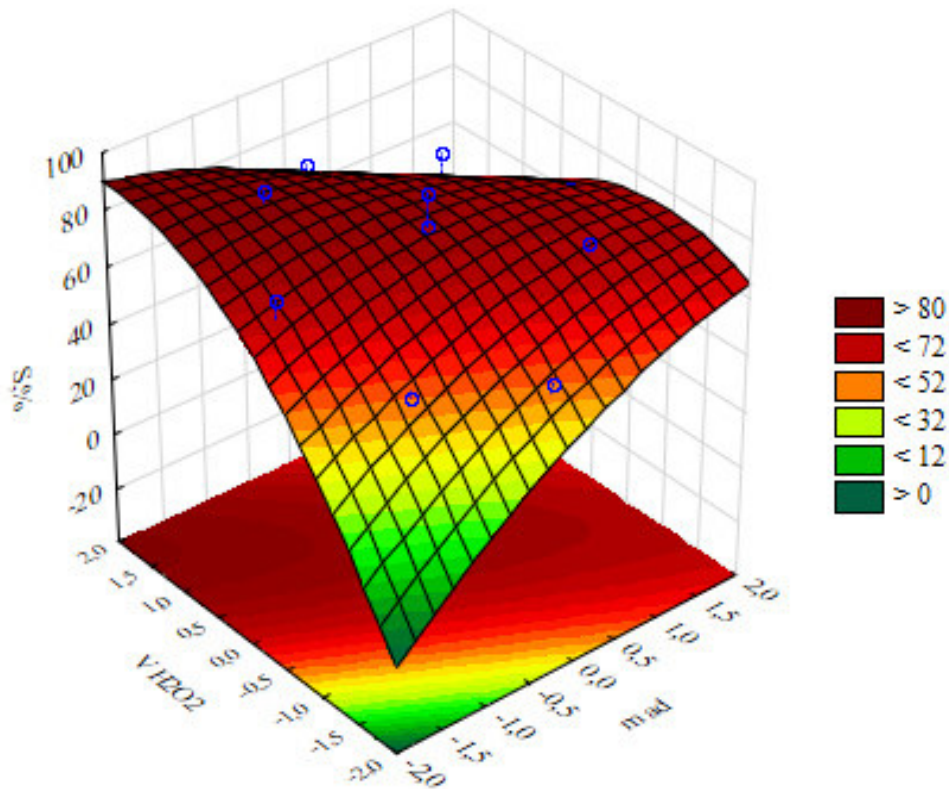


Рисунок 7.24 – Залежність ступеню деградації 4-НФ від об'єму перекису водню та маси каталізатору

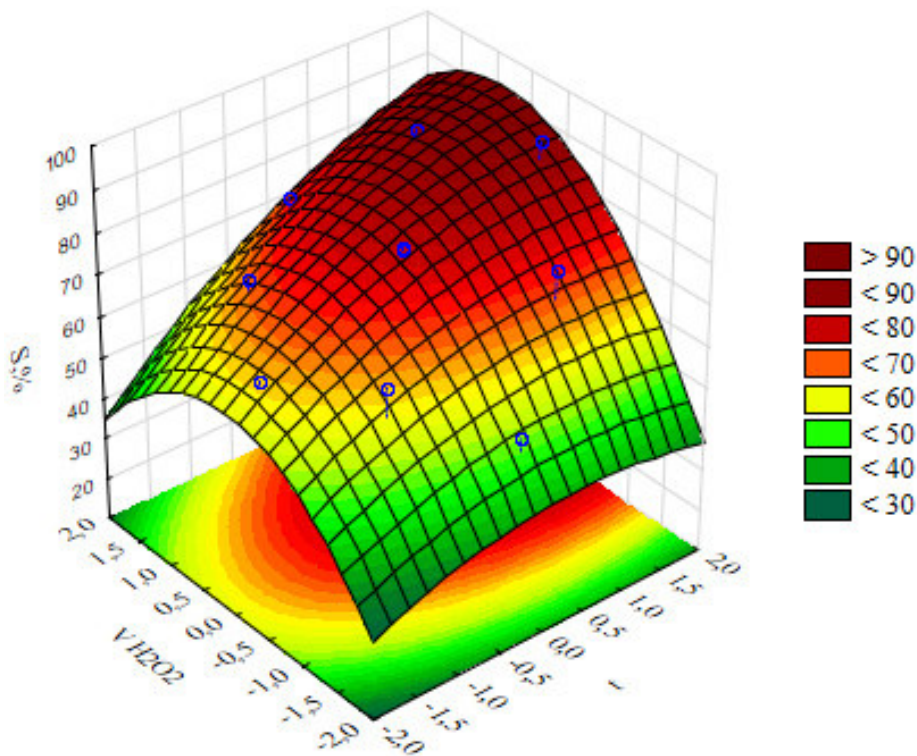


Рисунок 7.25 – Залежність ступеню деградації 4-НФ від об'єму перекису водню та часу обробки

Аналізуючи залежність ступеню перетворення від маси каталізатору та об'єму перекису водню можна відзначити, що низькі значення ступеню розкладання 0-12% відповідають низьким концентраціям як перекису водню, так і каталізатору. Ступінь деградації близько 91 % співпадає з координатами точок на діагоналі квадрату. Тобто функція S чітко зростає лише тоді, коли один з двох факторів позитивний, а другий негативний. Залежності, що показані на рис. 7.23-7.25 (зокрема області, що позначені помаранчево-червоними колами) вказують, що високий ступінь деградації 4-НФ відповідає наступним експериментальним умовам:

- концентрації H_2O_2 0,75мл/на 100 мл розчину та каталізатору 1г/100 мл розчину $NiFe_2O_4$;
- час обробки УФ випромінюванням необхідно підтримувати на рівні, близькому до його максимального значення 60 хвилин.

7.6 Визначення пігментних властивостей феритів

Оскільки область застосування дуже широка, важливим є визначення їх пігментних характеристик. Візуально колір феритів варіюється від чорного для магнетиту до коричневого для фериту нікелю, кобальту і цинку. Колірний тон феритів в комбінаціях феруму з кобальтом складає 500-510 нм. Чистота кольору збільшується для ферум оксидів, збільшення вмісту кобальту зменшує як значення дзеркального відбиття, так і чистоту кольору. Довжина хвилі, що відповідає певному кольору при цьому збільшується.

Таблиця 7.10 – Колірні характеристики складних оксидів

№ п/п	Склад	КДВ, %	X	Y	Z	x	y	λ , нм	P, %	pH	z, %
1	FeFe ₂ O ₄	12,76	18,49	15,15	4,935	0,4792	0,3928	630	10	4,95	63,21
2	CoFe ₂ O ₄	9,48	13,91	12,49	4,435	0,4510	0,4051	510'	0		
3	FeCo ₂ O ₄	9,34	13,76	12,19	4,548	0,4511	0,3996	560'	1		
4	Co ₂ O ₃	10,61	14,56	13,39	4,867	0,4436	0,4080	500'	0		

X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати колірності; КДВ – коефіцієнт дзеркального відбиття, %; λ – довжина хвилі, нм; P – чистота кольору, %. pH- pH водної витяжки, z – ступінь захисту від корозії, %

Шпінельні пігменти відносять до анодних інгібіторів, що утрудняє процес іонізації металу, які утворюють на поверхні анодних ділянок пасивуючі плівки, які ізолюють поверхню. Процес, який інгібує корозію, в присутності шпінельних сполук, пов'язаний з їх гідролізом, що приводить до підвищення pH. Крім того, ферити підсилюють бар'єр для дифузії води і кисню за рахунок утворення комплексів і знижують швидкість корозії.

Висновки за розділом 7

1. Розроблено рекомендації щодо вибору перспективних складів для отримання ефективних каталізаторів розкладання органічних забруднювачів різної природи. Розроблені фотокаталізатори поєднують властивості магнітом'яких та магнітожорстких і каталітично активних матеріалів.

2. Виявлена та досліджена каталітична активність феритів складів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$) в процесах розкладання 4- нітрофенолу, метиленового синього, левоміцетину, диклофенаку натрію, тетрацикліну, що дозволило розробити рекомендації до їх промислового використання в якості матеріалу для очищення води від органічних домішок.
3. Визначено, що значення енергії забороненої зони для CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 становило відповідно 1,58 eВ, 1,55 eВ, 1,9 eВ. Зі збільшенням вмісту Zn воно збільшується з 1,63 до 1,9 eВ. Встановлено, що всі $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ферити та $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) мають високу каталітичну активність. Найбільш ефективним каталізаторами були композиційні кобальт цинкманганвміщуючі ферити, при цьому вміст мангану не повинен перевищувати 0,67.
4. Аналіз математичних моделей дозволив встановити вплив природи катіонів на фотокаталітичні властивості отриманих феритів. Каталітична активність феритів в реакціях розкладання органічних сполук залежить від окислювально-відновних потенціалів катіонів, що входять до октаедричних позицій. і корелюється з інтенсивністю ліній ЕПР спектрів та енергією забороненої зони. Визначені закономірності дозволили сформулювати рекомендації по хімічному і фазовому складу фотокаталізаторів. Промислові випробування підтвердили наукові рекомендації.
5. Використання методу планування експерименту з варіюванням факторів (концентрація H_2O_2 , концентрація NiFe_2O_4 , час обробки) дозволило визначити, які саме змінні найбільш впливові в процесі деградації 4-НФ. Підвищення часу обробки призвело до збільшення ступеню деградації 4-НФ. Вплив концентрації перекису водню та каталізатору має екстремальний характер. Встановлена наступна значимість факторів: $t_{об} > V_{\text{H}_2\text{O}_2} > m_{\text{кат}}$

Основні результати розділу опубліковані в роботах [546-551].

ГЛАВА 8

ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ФЕРИТНИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ

На підставі проведених досліджень сформульовані фізико-хімічні і технологічні основи керування властивостями дисперсних матеріалів на основі феритів d-металів.

Отримані результати дозволили розробити основи технології виробництва фотокаталітично активних матеріалів зі структурою шпінелі. Використання гідрофазної плазмової технології дозволяє знизити температуру ведення процесу, скоротити час синтезу. Синтез композиційних феритів дозволяє отримувати фотокаталітично активні матеріали в реакціях деструкції органічних сполук.

Розроблені наукові положення стали підґрунтям для розробки технологічної схеми отримання каталітично активних шпінельних феритів і проведення дослідно-промислових випробувань, результати яких представлені в додатках Б-Ж.

Основні стадії отримання феритів 3d-металів:

1. Підготовка вихідних розчинів ферум(II) сульфату та кобальт сульфату, нікель сульфату, цинк сульфату, манган сульфату.
2. Синтез гетерополігідроксидів феруму(II) та кобальте(II), нікелю(II), мангану(II) з мольним співвідношенням $Me: Fe = 1:2,2$.
3. Обробка гетерополігідроксидів феруму(II) та кобальту(II), нікелю(II), мангану(II) з мольним співвідношенням $Me:Fe = 1:2,2$ контактною неравноважною плазмою в плазмохімічному газо-рідинному реакторі.
4. Промивання та відокремлення осаду від маточного розчину.
5. Сушка.
6. Подрібнення.
9. Регенерація маточного розчину і кристалізація натрій сульфату.

8.1 Технологічна схема дослідно-промислової установки

В даний час в Україні потужним джерелом ферум(II) сульфат гептагідрату є відходи металургійної промисловості, підприємства хімічної промисловості з виробництва титан(IV) оксиду. Травильні розчини прокатних та метизних виробництв, можна використовувати після попередньої кристалізації, що значно здешевлює собівартість кінцевого продукту.

Принципова технологічна схема установки для отримання фотокаталізатору представлена на рисунку 8.1.

Попередньо здрібнений ферум(II) сульфат гептагідрат розчиняють у циліндричних апаратах місткістю 8-10 м³, виконаних з нержавіючої сталі і обладнаних лопатевою мішалкою зі змійовиком для обігріву паром. В апарат подається необхідна кількість підготовленої води, нагрітої до 25°C.

При працюючій мішалці через дозувальний мірник вводять сульфатну кислоту, яка попереджає окиснення ферум(II) сульфатів і утворення тривалентних солей та основних солей феруму. Перевіряють концентрацію розчину, що утворився і доводять її до необхідної. Потім при перемішуванні протягом 40 хвилин в апарат завантажують розрахункову кількість ферум(II) сульфату. Після повного розчинення, для чого потрібно 20-30 хвилин, визначають його концентрацію в розчині і додають необхідну кількість ферум(II) сульфату або води.

Сумарна концентрація в розчині повинна бути в межах 120-130 г/л. Готовий розчин перекачують у відстійник, де витримують 2-3 години, після чого подають на фільтрування на рамний фільтр-прес. Як фільтрувальний матеріал застосовують бельтинг. Відфільтрований розчин перекачують в мірник. Таким же чином готують розчин кобальт(II) сульфату.

Розчин їдкого натру готують в окремому апараті, куди подають необхідний об'єм підготовленої води, температуру якої підтримують

приблизно близько 22°C і додають луг з концентрацією (400 г/л). Готовий розчин зливають в збірник і перекачують в видатковий мірник.

Для збільшення продуктивності передбачається використання реакційних апаратів великої місткості (18-25 м³), що забезпечує також усереднення властивостей утвореного напівпродукту. Реактор обладнаний, барботером, мішалкою і обігрівом.

Для приготування вихідної суспензії гетерополігідроксидів в реактор через мірник заливають в необхідній кількості відфільтровані розчини кобальт(II) сульфату та ферум(II) сульфату в співвідношенні 1:2,2, потім при працюючій мішалці в реактор доливають розчин лугу до рН=12. Утворену суспензію продувають азотом для запобігання передчасного окислення проміжних сполук. Азот подається через барботер.

Після чого суспензію перекачують в плазмовий реактор. Для отримання плазмового розряду спочатку закривають вентилі, за допомогою вакуумного насоса знижують тиск в системі, і на електроди реакторів за допомогою живильника електроенергії подають необхідну напругу. Напруга підпалу складає 12000÷14000 В, тривалість імпульсу – 1.0÷1.5 мс.

Після утворення плазмового розряду тиск в реакторі підтримують на рівні 0,08 МПа. Вхідна напруга складає 220 В, вихідна - 700÷1000 В. Струм навантаження 0,3 А.

Для забезпечення постійної циркуляції повітря в системі, під час плазмової обробки суспензії, вакуум насос не відключається, також не зачиняються вентилі. Для підтримки постійної температури і запобігання закіпання розчину в плазмових реакторах в охолоджуючу сорочку подається вода, яка циркулює по замкнутому контуру за допомогою насоса. Тепло від підігрітої води відводиться за допомогою холодильника. Після плазмової обробки суспензію витримують в реакторі протягом 1 год і перекачують в збірники. Зі збірників суспензію відцентровим насосом подають на автоматичний камерний фільтр-прес, на якому здійснюють фільтрування,

відмивання від сульфат-іонів, віджимання, просушку і вивантаження. Після фільтрування ферит у вигляді пасти з вологістю 50+5% стрічковим транспортером подається в барабанну сушарку. Сушарка складається з кільцеподібних полиць, укріплених на стійках, які обертаються навколо центральної осі. Полиці розділені на окремі сектори. Підсушений ферит після подрібнення надходить через живильник у бункер.

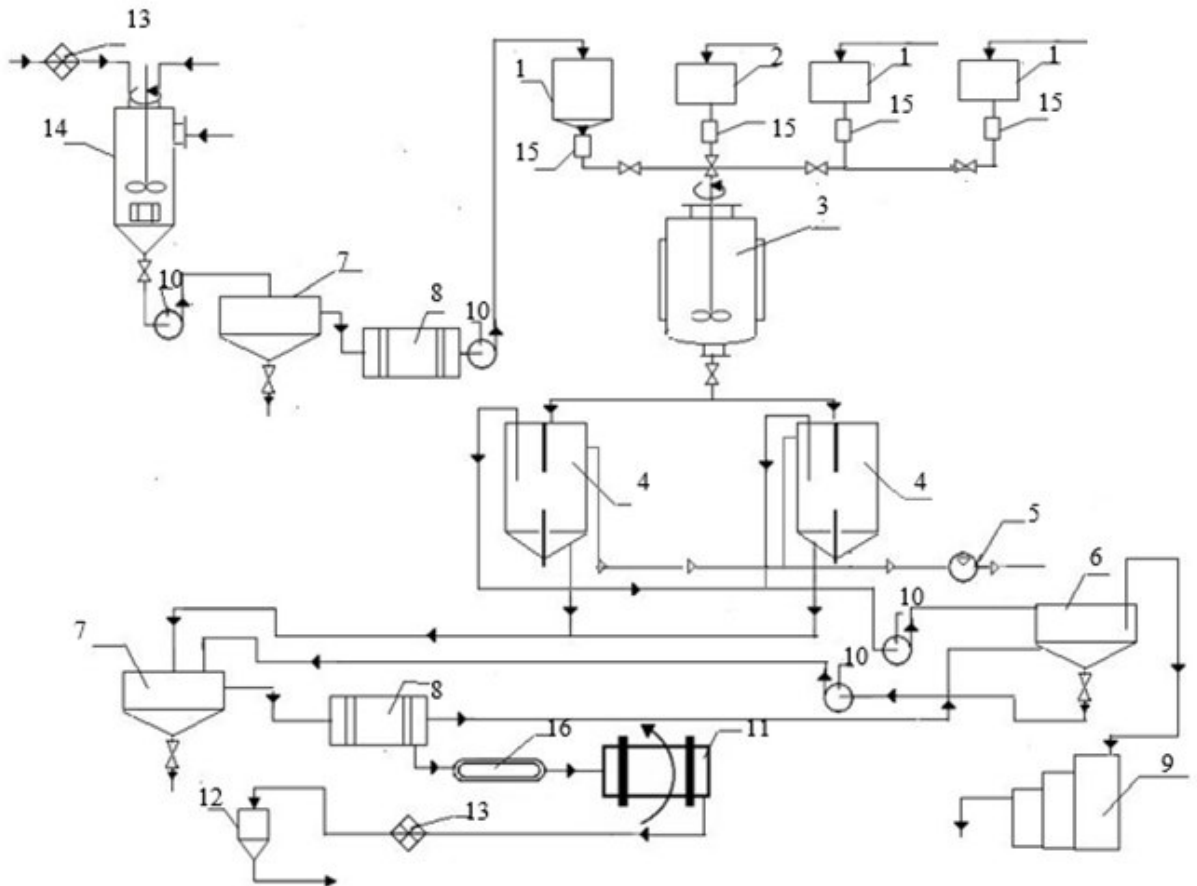
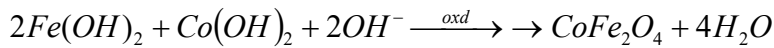
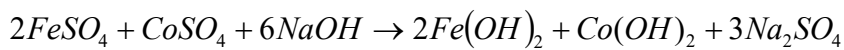


Рисунок 8.1 – Технологічна схема отримання феритів

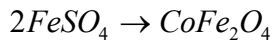
1-бак з розчином солей металів; 2-бак з натрій гідроксидом; 3-реактор-осаджувач; 4-плазмохімічні реактори, 5-вакуум насос; 6- фільтратозбірник; 7-збірник; 8- магнітний фільтр; 9- каскадний відстійник; 10-відцентровий насос. 11- барабанна сушарка, 12-бункер готового продукту, 13 – подрібнювач, 14 – апарат з обігрівом та мішалкою, 15 - видатковий мірник, 16 – стрічковий транспортер

8.2 Розрахунок матеріального балансу процесу. Витратні коефіцієнти по сировині і допоміжних матеріалів

Виробництво феритів включає стадії осадження гетерополігідроксидів натрій гідроксидом з розчину ферум(II) сульфату та кобальт сульфату, окиснення $CoFe_2(OH)_6$ до $CoFe_2O_4 \cdot H_2O$, подальшу дегідратацію до $CoFe_2O_4$ при прожарюванні. Процес можна представити наступними реакціями:



Визначимо кількість сировини:



$$2 \cdot 152 \quad 235$$

Для отримання 1 т фериту потрібно:

$$\frac{2 \cdot 152 \cdot 1000}{235} = 1293,68 \text{ кг } FeSO_4.$$

$$\frac{155 \cdot 1000}{235} = 659,57 \text{ кг } CoSO_4.$$

Для осадження $Fe(OH)_2$ і $Co(OH)_2$ необхідно:

$$\frac{6 \cdot 40 \cdot 1000}{235} = 1021,2 \text{ кг } NaOH.$$

Визначимо витрату продуктів реакції та витрачені реагенти. Утворилось:



$$3 \cdot 142 \quad 235$$

На 1 т $CoFe_2O_4$ приходитьсья:

$$\frac{3 \cdot 142 \cdot 1000}{235} = 1812,76 \text{ кг } Na_2SO_4.$$

Води утворюється за реакцією сумарної реакції:

$$\frac{4 \cdot 18 \cdot 1000}{235} = 306,38 \text{ кг } H_2O$$

Таблиця 8.1– Матеріальний баланс одержання 1 т фериту $CoFe_2O_4$

ПРИХІД			ВИТРАТА		
№	Стаття приходу	Кількість кг/т	№	Стаття витрати	Кількість, кг/т
1	$FeSO_4$	1293,68	1	$CoFe_2O_4$	1000
	$CoSO_4$	659,57			
2	$NaOH$	1021,2	2	H_2O	306,38
3	OH^-	144,68	3	Na_2SO_4	1812,76
4					
	Ітого	3119,14		Ітого	3119,14

Таблиця 8.2 – Витратні коефіцієнти за основними видами сировини при виробництві фериту

Найменування сировини та матеріалів	Стандарт або технічні умови	Витрата, кг на 1 т фотокаталізатора
Ферум(II) сульфат	ДСТУ 2463-94	1293,68
Кобальт сульфат	ГОСТ 4462-78	659,57
Натрій гідроксид	ГОСТ 4328-77	1145,6
Манган сульфат	ГОСТ 435-77	
Нікель сульфат	ГОСТ 4465-74	

8.3 Розрахунок собівартості продукції і очікуваного економічного ефекту

Основною сировиною в пропонованому виробництві феритного фотокаталізатора є ферум(II) сульфат і натрій гідроксид, реалізовані, наприклад, МПП «Хемел».

Таблиця 8.3 – Калькуляція собівартості продукції

Найменування продукції CoFe_2O_4 (ферит кобальту)

Обсяг виробництва за рік 100 тонн

Калькуляційна одиниця 1 тонна

№ п/п	Найменування статей затрат	Од. вим.	Ціна за одиницю ресурсів, грн	Витрати			
				На одиницю продукції		На річний випуск	
				у натуральному вираженні	сума, грн	у натуральному вираженні	сума, грн.
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Сировина та матеріали				139666,23		13966623,00
	Сульфат ферум (II)	тонн	4000,00	1,29368	5174,72	129,368	517472,00
	Сульфат кобальта (II)	тонн	200000,00	0,65957	131914,00	65,9570	13191400,00
	Гідроксид натрію	тонн	2228,00	1,1456	2553,00	102,120	255300,00
	Азот	тонн	360,00	0,068085	24,51	6,8085	2451,00
2	Допоміжні матеріали		0,00	0	0,00		0
3	Напівфабрикати		0	0	0,00	0	0,00
	Разом (статті 1÷3)				139666,23		13966623,00
4	Електроенергія	кВт·год	3,168	17,30	54,81	1730	5480,64
5	Паливо	м ²	9,918	0	0,00	0	0
6	Вода	м ³	13,32	2,16	28,77	216	2877,12
7	Пара	Гкал	2127,98	0	0,00	0	0

№ п/п	Найменування статей затрат	Од. вим.	Ціна за одиницю ресурсів, грн	Витрати			
				На одиницю продукції		На річний випуск	
				у натуральному вираженні	сума, грн	у натуральному вираженні	сума, грн.
1	2	3	4	5	6	7	8
	Разом (статті 4÷7)				83,58		8357,76
	Всього прямих матеріальних витрат				139749,81		13974980,76
8	Заробітна плата основних виробничих робітників (прямі витрати на оплату праці)				9900,00		990000,00
9	Інші прямі витрати				4273,85		427385,00
9.1	Відрахування від заробітної плати основних виробничих робітників				2178		217800,00
9.2	Амортизація активної частини основних засобів				2095,85		209585,00
10	Загальновиробничі витрати, в тому числі:				22724,26		2272426
10.1	Витрати на підготовку та освоєння виробництва				750		75000,00
10.2	Витрати на утримання та експлуатацію обладнання				2236		223600,00
10.3	Витрати на управління виробництвом				10687,8		1068780,00
10.4	Витрати на обслуговування виробничого процесу				3806,40		380640,00
10.5	Інші загальновиробничі витрати				5244,06		524406,00
	Виробнича собівартість				176647,92		17664791,76
11	Адміністративні витрати				9900,00		990000,00
12	Витрати на збут				19800,00		1980000,00
13	Інші операційні витрати				14850,00		1485000,00
	умовно-постійні витрати				62201,86		6220186,00
	Повна собівартість				221197,92		22119791,76

Висновки за розділом 8

1. Запропоновано принципову технологічну схему процесу отримання фотокаталізаторів, з використанням в якості вихідної сировини ферум(II) сульфату та сульфатів 3d-металів.

2. Проведено розрахунок матеріального балансу процесу отримання фотокаталізатору. Розраховані витратні коефіцієнти по сировині і допоміжних матеріалів на отримання 1 т продукту.

3. На підставі результатів теоретичних та експериментальних досліджень виконана техніко-економічна оцінка використання фотокаталізатору.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних та експериментальних досліджень вирішено важливу науково-практичну проблему з визначення фізико-хімічних основ гідрофазної технології одержання феритів 3d-металів різного складу, принципів регулювання та прогнозування їх магнітних, фотокаталітичних властивостей.

Основні висновки роботи:

1. Встановлено, що процес співосадження гідроксидів ферум(II) та кобальт(II), нікель(II), манган(II), цинк, купрум(II) гідроксидів пов'язаний зі стійкістю утворених полігідроксокомплексів ферум(II) та M(II), що утворені за рахунок оксигенових або олових зв'язків. Процес спільного осадження ферум(II) гідроксиду з гідроксидами розглянутих 3d-металів можна представити наступним чином:

- співосадження, в результаті якого утворюються стійкі проміжні полігідроксокомплекси: цинк і ферум(II), нікель(II) і ферум(II), кобальт(II) і ферум(II);
- спільне осадження манган(II) і ферум(II) гідроксидів, які утворюють полігідроксокомплекси, що легко руйнуються;
- спільне осадження ферум(II) і купрум(II) гідроксидів – проміжні полігідроксокомплекси не утворюються, і осадження відбувається окремо. Ступінь співосадження гідроксидів зменшується відповідно до наступного порядку: $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

2. На основі побудованих діаграм Пурбе встановлені теоретично розраховані області існування феритів в системах $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$. В ряді розглянутих катіонів область існування оксидних сполук зменшується наступним чином: $\text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

3. Показана можливість отримання шпінельних феритів гідрофазним методом під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Встановлено, що процес феритизації та фазовий склад кінцевих продуктів в системах, що містять декілька катіонів металів $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, визначається стійкістю утворених гетерополігідроксидів. Методом залишкових концентрацій, потенціометричного титрування, рН-метрії встановлено загальний механізм феритизації, що вміщує стадію утворення проміжних сполук та гідроферитів за рахунок утворення подвійних зв'язків.

4. Визначені оптимальні умови синтезу феритів під дією КНП. Застосування математичного моделювання дозволило встановити, що вихідне рН необхідно обирати виходячи зі стійкості утворених комплексних сполук. Вивчення феритизації в системі $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ та $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ показало, що коерцитивна сила максимальна для магнітожорстких кобальтових феритів. Результати експериментального дослідження показують, що магнітні властивості варіюються в основному в залежності від вихідного рН для CoFe_2O_4 при $\text{pH}=8$ – $M_s=8,1 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, при $\text{pH}=12$ – $M_s=118,1 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, для NiFe_2O_4 намагніченість насичення змінюється від $10,12 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=8$) до $108 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=11$) та $51,25 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ ($\text{pH}=12$). Тобто для утворення шпінельної структури необхідно оптимальне значення рН, що забезпечує гальмування швидкості окиснення на першому етапі формування проміжної сполуки.

5. Встановлено вплив складу феритів на структурні та магнітні властивості феритів $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$). Запропоновані кристалохімічні моделі дали змогу визначити ступінь оберненості структури феритів для різного мольного співвідношення катіонів. Встановлено, що утворюється змішана структура шпінелі, зі збільшенням вмісту відповідного катіона ступінь оберненості структури шпінелі збільшується. Найбільші

магнітні характеристики для феритів нікелю, кобальту та мангану відповідають співвідношенню $x=0,75-0,8$.

6. Встановлено вплив вмісту катіонів на фазовий склад та структурні характеристики, магнітні властивості феритів в потрійних системах $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$). Встановлено, що середній розмір кристалітів становить 25–60 нм. Параметри решітки визначаються радіусом іона-замісника. Для феритів, що вміщують магнітні катіони, експериментально визначені значення намагніченості насичення узгоджуються з переважним впливом на магнітні властивості взаємодії тетра- та октаедричних підґраток. Спостерігається зменшення намагніченості насичення зі збільшенням вмісту катіонів цинку у системах Mn-Zn (111,7-3,75 А·м²/кг), Co-Zn (105,41 -3,75 А·м²/кг). Значення коерцитивної сили найбільше для CoFe_2O_4 – 1124 Ерстед. Практично повний збіг ізолій для графіків $M_s = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$ і $H_r = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$ підтверджує, що основним фактором, що визначає магнітні властивості фериту, є розподіл катіонів по підґратках.

7. Встановлено високу фотокаталітичну активність синтезованих плазмовим методом феритів, які можна використовувати як в діапазоні довжин хвиль, що відповідає сонячному випромінюванню, так і в УФ-випромінюванні. Значення ширини забороненої зони для CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 становило, відповідно, 1,58 еВ, 1,55 еВ, 1,9 еВ. Зі збільшенням вмісту катіонів цинку вона збільшується з 1,63 до 1,9 еВ. Найбільш ефективними каталізаторами були композитні ферити. Встановлено, що каталітична активність феритів в реакціях деструкції органічних сполук залежить від окислювально-відновних потенціалів катіонів, що входять до октаедричних позицій. Фотокаталітична активність визначається перш за все енергією забороненої зони фериту.

8. Було визначено роль катіона в процесі деструкції органічних сполук (4-нітрофенол, метиленовий синій, левоміцетин, стрептоцид, диклофенак

натрію, тетрациклін). Найбільш ефективні каталізатори – композиційні кобальт-цинк-манганвмісні ферити, при цьому вміст мангану не повинен перевищувати 0,67. Спостерігаються закономірності у зміні фотокаталітичної активності: низькі значення для одиночних феритів виду MFe_2O_4 і значно більші для подвійних і потрійних складів. Для органічних сполук, що розкладаються легше, такі закономірності менш виражені. Максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу $M_{0,33}^I M_{0,67}^{II} Fe_2O_4$. Граничне значення $x=0,67$ відповідає максимальним значенням ступеня деструкції забруднюючих речовин для складів $M_{0,33}^I Mn_{0,67} Fe_2O_4$, $M_{0,33}^I Zn_{0,67} Fe_2O_4$, де $M^I=Ni, Co$. Визначені оптимальні умови проведення деструкції органічних сполук.

9. Розроблено узагальнену технологічну схему одержання поліфункціональних феритів 3d-металів зі структурою шпінелі, яка дозволяє реалізувати розроблені технологічні процеси для виробництва каталітично активних матеріалів.

10. Розроблені магнітні фотокаталізатори пройшли апробацію в промислових умовах на ТОВ «ЛЕКОПРО», ТОВ «КПД», ПрАТ «ІНТЕРКОРН КОРН ПРОСЕССІНГ ІНДАСТРІ», КП «Дніпроводоканал». Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ при підготовці фахівців за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Szotek, Z. et al. Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles. *Physical Review B*. **2006**, 74(17), p 174431.
2. Sickafus, K. E.; Wills, J. M.; Grimes, N. W. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*. **1999**, 82(12), pp 3279-3292.
3. Gorter, E. W. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. I. II. Theory of ferrimagnetism. *Philips Research Reports*. **1954**, 9, pp 295-320, 321-365.
4. Смит, Я.; Вейн, Х. *Ферриты. Физические свойства и практическое применение, Монография*. Издательство иностранной литературы: М., 1962, 504 с.
5. Tolani, S. C.; Golhar, A. R.; Rewatkar, K. G. A review of morphological, structural behaviour and technological applications of ferrites. *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, **2019**, 2104(1), p 030032.
6. Крупичка, С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. В 2-х т. Т.1. Мир: М., 1976, 353 с.
7. Бляссе, Ж. *Кристаллохимия феррошпинелей*; Металлургия: М., 1968; 184 с.
8. Kustov, E.F.; Serebryannikov, S.V.; Cheparin, V.P.; Novotortsev, V.M. Sizes and properties of clusters of magnetic ferrite structures *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2011**, 56(4), pp 591-596.
9. Chinnasamy, C. N.; Narayanasamy, A.; Ponpandian, N.; Chattopadhyay, K., Shinoda; K., Jeyadevan; B., Nakatani, I. et al. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe_2O_4 . *Physical Review B*. **2001**, 63(18), p 184108.
10. Muhich, C. L.; Aston, V. J.; Trottier, R. M.; Weimer, A. W.; Musgrave, C. B. First-principles analysis of cation diffusion in mixed metal ferrite spinels. *Chemistry of Materials*. **2016**, 28(1), pp 214-226.
11. Tatarchuk, T. et al. Structural, optical, and magnetic properties of Zn-doped CoFe_2O_4 nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*. **2017**, 12(1), p 141.

12. Prasad, B. V.; Babu, B. R.; Prasad, M. S. R. Structural and dielectric studies of Mg^{2+} substituted Ni–Zn ferrite. *Materials Science-Poland*. **2015**, 33(4), pp 806-815.
13. Kumar, A. et al. Effect of Gd^{3+} ion distribution on structural and magnetic properties in nano-sized Mn–Zn ferrite particles. *Ceramics International*. **2015**, 41(1), pp 1297-1302.
14. Журавлев, Г. И. *Химия в технология ферритов*;:Химия: Л., 1970, 192 с.
15. Ситидзе, Ю.; Сато, Х. *Ферриты* / Под ред. И. И. Петрова. Мир: М., 1964, 408 с.
16. Wolf, W. P. Ferrimagnetism. *Reports on Progress in Physics*. **1961**, 24(1), p 212.
17. Гречихин, Л. И.; Куць, Н. Г. Ферриты: структура, свойства, применение. *Прогресивні технології і системи машинобудування*. **2012**, (2), с 74-88.
18. Carta, D. et al. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe_2O_4 (M= Mn, Co, Ni). *The Journal of Physical Chemistry C*. **2009**, 113(20) pp 8606-8615.
19. Kane, S. N.; Satalkar, M. Correlation between magnetic properties and cationic distribution of $\text{Zn}_{0.85-x}\text{Ni}_x\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano spinel ferrite: effect of Ni doping. *Journal of Materials Science*. **2017**, 52(6), pp 3467-3477.
20. Liu, J.; Bin, Y.; Matsuo, M. Magnetic behavior of Zn-doped Fe_3O_4 nanoparticles estimated in terms of crystal domain size. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2011**, 116(1), pp 134-143.
21. Dippong, T. et al. Effect of Zn content on structural, morphological and magnetic behavior of $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*. **2019**, 792, pp 432-443.
22. Anjum, S.; Hameed, S.; Bashir, F. Microstructural, structural, magnetic and optical properties of antimony doped cobalt spinel ferrites. *Materials Today: Proceedings*. **2015**, 2(10), pp 5329-5336.

23. Satalkar, M. et al. On the role of cationic distribution in determining magnetic properties of $\text{Zn}_{0.7-x}\text{Ni}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrite. *Materials Research Bulletin*. **2017**, 91, pp 14-21.

24. Song, Q.; Zhang, Z. J. Correlation between spin– orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2006**, 110(23), pp 11205-11209.

25. Dwibedi, D. From cation flexibility to multifaceted industrial adoptability: a voyage to the resourceful spinel. *Advances in Applied Ceramics*. **2018**, 117(2), pp 85-99.

26. Pošković, E.; Luca F.; Bianchi N. Two Approaches in the Use of Ferrites in Assisted Reluctance Machines. *2020 International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion (SPEEDAM)*. IEEE, (Sorrento, Italy) **2020**.

27. Guzmán Mínguez, Jesús Carlos, et al. FeCo Nanowire-Strontium Ferrite Powder Composites For Permanent Magnets with High Energy Products. *ACS Applied Nano Materials*. **2020**, 3(10), pp 9842-9851.

28. Chang, Tsun-Hsu. Ferrite materials and applications. *Electromagnetic Materials and Devices*. Books on Demand. **2020**, p 137.

29. Ильин, А. А. и др. Синтез и каталитические свойства феррита кобальта в реакции разложения оксида азота (I). *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2012, 55(10), с 62-64.

30. Кониченко Т. С. и др. Катализаторы окисления СО на основе ферритов. *Успехи в химии и химической технологии*. **2015**, 29(3)(162), с 125-127.

31. Семченко, В. В.; Шабельская, Н. П.; Кузьмина, Я. Синтез и каталитические свойства наноразмерного феррита цинка. *Успехи современного естествознания*. **2018**, (4), с 36-41.

32. Dolgikh, L.Y.; Stolyarchuk, I.L.; Staraya, L.A.; Pyatnitsky, Y.I. Steam Reforming of Ethanol on Ferrites. *Theoretical and Experimental Chemistry*. **2018**, 54(5), pp 349-357.

33. Miszczyk, A.; Darowicki, K. Study of anticorrosion and microwave absorption properties of NiZn ferrite pigments. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. **2011**, 58(1), pp 13-21.
34. Grigoriev, D. O.; Vakhitov, T.; Stepin, S. N. Ferrites as Non-toxic Pigments for Eco-friendly Corrosion Protection Coatings. *Biobased and Environmental Benign Coatings*. UK: Wiley. **2016**, pp 71-86.
35. Nechvílová, K.; Kalendová, A. Influencing the anticorrosion efficiency of pigments based on zinc ferrite by conductive polymers. *Koroze a ochrana materialu*. **2018**, 62(3), pp 83-86.
36. Liu, Y. L. et al. Simple synthesis of MgFe_2O_4 nanoparticles as gas sensing materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2005**, 107(2), pp 600-604.
37. Matatagui, D. et al. Magnonic sensor array based on magnetic nanoparticles to detect, discriminate and classify toxic gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2017**, 240, pp 497-502.
38. Jeseentharani, V. et al. Synthesis of metal ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) nanoparticles as humidity sensor materials. *Journal of Experimental Nanoscience*. **2013**, 8(3), pp 358-370.
39. Сторожук, Л. П.; Хуторной, С. В.; Мудрак, И. М. Синтез и свойства магнитных сорбентов на основе ферритов переходных металлов. *Неорганические материалы*. **2013**, 49(4), с 410-415.
40. Tesh, S. J.; Scott, T. B. Nano-Composites for Water Remediation: A Review. *Advanced Materials*. **2014**, 26(35), pp 6056-6068.
41. Liu, M. et al. Synthesis of porous Fe_3O_4 hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr(VI) removal. *Dalton Transactions*. **2013**, 42(41), pp 14710-14717.
42. Gómez-Pastora, J.; Bringas, E.; Ortiz, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 256, pp 187-204.

43. Parsons, J. G. et al. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , and MnFe_2O_4 nanoadsorbents. *Microchemical Journal*. **2009**, 91(1), pp 100-106.

44. Xu, W. H. et al. Superparamagnetic mesoporous ferrite nanocrystal clusters for efficient removal of arsenite from water. *CrystEngComm*. **2013**, 15(39), pp 7895-7903.

45. Li, J. et al. Bio-inspired synthesis and characterization of mesoporous ZnFe_2O_4 hollow fibers with enhancement of adsorption capacity for acid dye. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2015**, 23, pp 290-298.

46. Karcioğlu, Karakaş Z.; Boncukcuoğlu, R.; Karakaş, İ. H. Adsorptive properties of As(III) from aqueous solution using magnetic nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles: Isotherm and kinetic studies. *Separation Science and Technology*. **2017**, 52(1), pp 21-34.

47. Jia, Z. et al. Effective removal of phosphate from aqueous solution using mesoporous rodlike NiFe_2O_4 as magnetically separable adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2013**, 436, pp 495-503.

48. Fardood, S. T.; Atrak, K.; Ramazani, A. Green synthesis using tragacanth gum and characterization of Ni–Cu–Zn ferrite nanoparticles as a magnetically separable photocatalyst for organic dyes degradation from aqueous solution under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2017**, 28(14), pp 10739-10746.

49. Garcia-Munoz, P.; Fresno, F.; Victor, A.; Keller, N. Ferrite materials for photoassisted environmental and solar fuels applications. *Topics in Current Chemistry*. **2020**, 378(1), pp 107-162.

50. Плетнев, П. М.; Непочатов, Ю. К. Радиопоглощающие ферриты, структурные и технологические их особенности. *Огнеупоры и техническая керамика*. **2015**, (3), с 3-10.

51. Гасеми, А.; Хейрманд, М.; Хели, Х. Синтез новых наносфер NiFe_2O_4 для применения в высокоэффективных псевдоконденсаторах. *Электрохимия*. **2019**, 55(3), с 341-349.

52. Peng, T. et al. Preparation of NiFe_2O_4 nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production. *Catalysis Communications*. **2012**, 28, pp 116-119.
53. Kumar, P. R. et al. Enhanced properties of porous CoFe_2O_4 -reduced graphene oxide composites with alginate binders for Li-ion battery applications. *New Journal of Chemistry*. **2014**, 38(8), pp 3654-3661.
54. Jin, R. et al. MFe_2O_4 (M=Ni, Co) nanoparticles anchored on amorphous carbon coated multiwalled carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion batteries. *Carbon*. **2017**, 123, pp 448-459.
55. Klenushkin, A. et al. Iron oxide materials for positive electrodes of lithium and lithium-ion batteries. *Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications*. **2013**, 705, pp 46-51.
56. Zhou, J. et al. Enhanced electrochemical performance of hierarchical $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2/\text{C}$ nanotubes as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. **2015**, 3(23), pp 12328-12333.
57. Kefeni, K. K.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering: B*. **2017**, 215, pp 37-55.
58. Karimi, Z.; Karimi, L.; Shokrollahi, H. Nano-magnetic particles used in biomedicine: core and coating materials. *Materials Science and Engineering: C*. **2013**, 33(5), pp 2465-2475.
59. Sharifi, I.; Shokrollahi, H.; Amiri, S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2012**, 324(6), pp 903-915.
60. Горбик, П. П.; Дубровін, І. В.; Абрамов, М. В. Синтез, структура і магнітні характеристики одномоментних наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Поверхня*. **2015**, (7)(22), С. 186-195.
61. Angelakeris, M. et al. Enhanced biomedical heat-triggered carriers via nanomagnetism tuning in ferrite-based nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2015**, 381, pp 179-187.

62. Li, F. et al. Magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2007**, 309(2), pp 295-299.
63. Mozaffari, M.; Arani, M. E.; Amighian, J. The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2010**, 322(21), pp 3240-3244.
64. Ovejero, J. G.; Mayoral, A.; Cañete, M.; García, M.; Hernando, A.; Herrasti, P. Electrochemical synthesis and magnetic properties of MFe_2O_4 (M= Fe, Mn, Co, Ni) nanoparticles for potential biomedical applications. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. **2019**, 19(4), pp 2008-2015.
65. Zalite, I.; Heidemane, G.; Grabis, J.; Maiorov, M. The synthesis and characterization of nickel and cobalt ferrite nanopowders obtained by different methods. *Powder Technology*. **2018**, p 97.
66. Demirci, Ç. E.; Manna, P. K.; Wroczynskyj, Y.; Aktürk, S.; van Lierop, J. A comparison of the magnetism of cobalt-, manganese-, and nickel-ferrite nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2017**, 51(2), p 025003.
67. Yao, C.; Zeng, Q.; Goya, G. F.; Torres, T.; Liu, J.; Wu, H. et al. ZnFe_2O_4 nanocrystals: synthesis and magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2007**, 111(33), pp 12274-12278.
68. Mendonça, E. C.; Jesus, C. B. R.; Folly, W. S. D.; Meneses, C. T.; Duque, J. G. S.; Coelho, A. A. Temperature dependence of coercive field of ZnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. **2012**, 111(5), p 053917.
69. El Hiti, M. A. Dielectric behaviour in Mg–Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **1999**, 192(2), pp 305-313.
70. Liu, C.; Zhang, Z. J. Size-dependent superparamagnetic properties of Mn spinel ferrite nanoparticles synthesized from reverse micelles. *Chemistry of Materials*. **2001**, 13(6), pp 2092-2096.
71. Shokrollahi, H. Structure, synthetic methods, magnetic properties and biomedical applications of ferrofluids. *Materials Science and Engineering: C*. **2013**, 33(5), pp 2476-2487.

72. Amiri, M.; Salavati-Niasari, M.; Akbari, A. Magnetic nanocarriers: evolution of spinel ferrites for medical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2019**, 265, pp 29-44.

73. Joshi, H. M.; Lin, Y. P.; Aslam, M.; Prasad, P. V.; Schultz-Sikma, E. A.; Edelman, R.; Dravid, V. P., et al. Effects of shape and size of cobalt ferrite nanostructures on their MRI contrast and thermal activation. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2009**, 113(41), pp 17761-17767.

74. Amiri, S.; Shokrollahi, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering: C*. **2013**, 33(1), pp 1-8.

75. Manikandan, A.; Vijaya, J. J.; Kennedy, L. J.; ; Bououdina, M. Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *Ceramics International*. **2013**, 39(5), pp 5909-5917.

76. Baykal, A.; Eryiğit, Ş.; Topkaya, R.; Güngüneş, H.; Amir, M.; Yıldız, A., Shirsath, S. E. et al. Magnetic properties and hyperfine interactions of $\text{Co}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *Ceramics International*. **2017**, 43(6), pp 4746-4752.

77. Liu, C.; Zou, B.; Rondinone, A. J.; Zhang, Z. J. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings. *Journal of the American Chemical Society*. **2000**, 122(26), pp 6263-6267.

78. Lakhani, V. K.; Pathak, T. K.; Vasoya, N. H.; Modi, K. B. Structural parameters and X-ray Debye temperature determination study on copper-ferrite-aluminates. *Solid State Sciences*. **2011**, 13(3), pp 539-547.

79. Tatarchuk, T. R.; Bououdina, M.; Paliychuk, N. D.; Yaremiy, I. P.; Moklyak, V. V. Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. **2017**, 694, pp 777-791.

80. El-Fadl, A. A.; Hassan, A. M.; Mahmoud, M. H.; Tatarchuk, T.; Yaremiy, I. P.; Gismelssed, A. M.; Ahmed, M. A. Synthesis and magnetic properties of spinel $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nanoparticles synthesized by microwave

combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2019**, 471, pp 192-199.

81. Burriesci, N.; Garbassi, F.; Pizzini, S. A comparison between the structural, magnetic and surface properties of cobalt ferrites prepared by wet and ceramic methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **1978**, 7(1-4), pp 52-57.

82. Sato, Toshihiko, et al. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **1987**, 65(2-3), pp 252-256.

83. Houshiar, Mahboubeh, et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2014**, 371, pp 43-48.

84. Kane, S. N. et al. Synthesis, characterization and antistructure modeling of Ni nano ferrite. *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, **2018**. 1953(1), p 030089.

85. Yadav, R. S. et al. Effects of annealing temperature variation on the evolution of structural and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2015**, 394, pp 439-447.

86. Lassoued, A. et al. Synthesis, structural, optical, morphological and magnetic characterization of copper substituted nickel ferrite ($\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) through co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2017**, 28(24), pp 18480-18488.

87. Ortiz-Quinonez, 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*. **2018**, 3(11), pp 14986-15001.

88. Thang, P. D.; Rijnders, G; Blank, D. H.; Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2005**, 295(3), pp 251-256.
89. Rafferty, A.; Prescott, T.; Brabazon, D. Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic. *Ceramics International*. **2008**, 34(1), pp 15-21.
90. Coey, J. M. D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Physical Review Letters*. 1971, 27, pp 1140-1142.
91. Singhal, S; Namgyal, T; Bansal, S; Chandra, K. Effect of Zn substitution on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles prepared via sol-gel route. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*. **2010**, 02(06), pp 376-381.
92. Yadav, R. S.; Havlica, J; Kur'itka, I; Kozakova, Z; Palou, M; Bartoníčková, E; Boháč, M; Frajkorová, F; Masilko, J; Kalina, L. Magnetic Properties of dysprosium-doped cobalt ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted Sol-Gel autocombustion method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2015**, 28, pp 2097-2107.
93. Dabagh, S. et al. Study of structural phase transformation and hysteresis behavior of inverse-spinel α -ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Results in Physics*. **2018**, 8, pp 93-98.
94. Tang, S. C. N.; Lo, I. M. C. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research*. **2013**, 47(8), pp 2613-2632.
95. Li, L. et al. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **2006**, 36(5), pp 405-431.
96. Zhu, J. et al. Magnetic nanocomposites for environmental remediation. *Advanced Powder Technology*. **2013**, 24(2), pp 459-467.
97. Ngomsik, A. F. et al. Magnetic nano-and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. *Comptes Rendus Chimie*. **2005**, 8(6-7), pp 963-970.

98. Kaur, R. et al. Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: a review. *Journal of Separation Science*. **2014**, 37(14), pp 1805-1825.

99. Ambashta, R. D.; Sillanpää, M. Water purification using magnetic assistance: a review. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 180(1-3), pp 38-49.

100. Mehta, D.; Mazumdar, S.; Singh, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-a review. *Journal of Water Process Engineering*. **2015**, 7, pp 244-265.

101. Sivashankar, R. et al. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration—A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. **2014**, 1, pp 36-49.

102. Santhosh, C. et al. CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 @ graphene adsorbents for heavy metal ions—kinetic and thermodynamic analysis. *RSC Advances*. **2015**, 5(37), pp 28965-28972.

103. Yavuz, C. T. et al. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe_3O_4 nanocrystals. *Science*. **2006**, 314(5801), pp 964-967.

104. Jiang, T.; Liang, Ya.-d.; He, Yo.-ju.; Wang, Q. Activated carbon/ NiFe_2O_4 magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2015**, 3, pp 1740-1751.

105. Li, T.; Su, X.; Yu, X.; Han, B.; Zhu, Y.; Zhang, Y. Preparation of cobalt-containing spinel oxides as novel adsorbents for efficient phosphate removal. *Environmental Science: Water Research & Technology*. **2018**, 4(10), pp. 1671-1684

106. Liu, F. et al. Comparative study on the synthesis of magnetic ferrite adsorbent for the removal of Cd (II) from wastewater. *Adsorption Science & Technology*. **2018**, 36(7-8), pp 1456-1469.

107. Penke, Y. K. et al. Arsenic surface complexation behavior in aqueous systems onto Al substituted Ni, Co, Mn, and Cu based ferrite nano adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. **2019**, 361, pp 383-393.

108. Jovanović, Sonja, et al. Cobalt Ferrite Nanospheres as a Potential Magnetic Adsorbent for Chromium (VI) Ions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2019**, 19(8) pp 5027-5034.

109. Sadighian, S.; et al. Dye removal from water by zinc ferrite-graphene oxide nanocomposite. *The Progress in Color, Colorants and Coatings*. **2018**, 11, pp 85-92.

110. Asri, N. S. et al. Removal study of Cu (II), Fe (II) and Ni (II) ions from wastewater using polymer-coated cobalt ferrite (CoFe_2O_4) magnetic nanoparticles adsorbent. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, **2018**, 1091(1), p 012016.

111. Gu, W. et al. Removal of phosphate from water by amine-functionalized copper ferrite chelated with La (III). *Science of the Total Environment*. **2018**, 619, pp 42-48.

112. Jain, P. et al. Comparative studies on spinal ferrite MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg/Co}$) nanoparticles as potential adsorbents for Pb(II) ions. *Bulletin of Materials Science*. **2019**, 42(2), p 77.

113. Ivanets, A. I. et al. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution. *Ceramics International*. **2018**, 44(8), pp 9097-9104.

114. Khoshkardar, I.; Esmaeili, H. Adsorption of Cr (III) and Cd (II) Ions using Mesoporous Cobalt-Ferrite Nanocomposite from Synthetic Wastewater. *Acta Chimica Slovenica*. **2019**, 66(1), pp 208-216.

115. Liu, F. et al. Application of magnetic ferrite nanoparticles for removal of Cu (II) from copper-ammonia wastewater. *Journal of Alloys and Compounds*. **2019**, 773, pp 140-149.

116. Liu, F. et al. Preparation of magnetic ferrite by optimizing the synthetic pH and its application for the removal of Cd (II) from $\text{Cd-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ system. *Journal of Molecular Liquids*. **2018**, 264, pp 215-222.

117. Putri, W. B. K. et al. Natural iron sand-based $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles as potential adsorbents for heavy metal removal synthesized by

coprecipitation method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, **2019**, 277(1), p 012031.

118. Setiadi, E. A. et al. The effect of NH_4OH pH on the synthesis of MnFe_2O_4 as heavy metal adsorbent by using co-precipitation method. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, **2019**, 1191(1), p 012040.

119. Singh, N. B. et al. Water purification by using adsorbents: a review. *Environmental Technology & Innovation*. **2018**, 11, pp 187-240.

120. Kumar, M.; Dosanjh, H. S.; Singh, H. Biopolymer modified transition metal spinel ferrites for removal of fluoride ions from water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. **2019**, 12, p 100237.

121. Лесникович, А. И.; Воробьева, С. А.; Карпенко, Н. В. Адсорбция Cr (VI) из водных растворов ферритами кобальта, марганца и железа. *Журнал прикладной химии*. **1994**, 67(3), с 500-502.

122. Sun, W. et al. Removal of Se (IV) and Se (VI) by MFe_2O_4 nanoparticles from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 273, pp 353-362.

123. Aji, W. W.; Suharyadi, E. D. I. Study of Heavy Metal Ions Mn (II), Zn (II), Fe (II), Ni (II), Cu (II), and Co (II) Adsorption Using MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Ni^{2+}) Magnetic Nanoparticles as Adsorbent. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, **2017**, 901, pp 142-148.

124. Jacob, N. M. et al. Purifying water containing both anionic and cationic species using a (Zn, Cu)O, ZnO, and Cobalt Ferrite based multiphase adsorbent system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2013**, 52(46), pp 16384-16395.

125. Meng, Y. et al. Adsorption of Cu^{2+} ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Applied Surface Science*. **2015**, 324, pp 745-750.

126. Glover, T. G. et al. Chemisorption of cyanogen chloride by spinel ferrite magnetic nanoparticles. *Langmuir*. **2013**, 29(18), pp 5500-5507.

127. Dey, A.; Singh, R.; Purkait, M. K. Cobalt ferrite nanoparticles aggregated schwertmannite: a novel adsorbent for the efficient removal of arsenic. *Journal of Water Process Engineering*. **2014**, 3, pp 1-9.

128. Kumar, M.; Dosanjh, H. S.; Singh, H. Removal of lead and copper metal ions in single and binary systems using biopolymer modified spinel ferrite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2018**, 6(5), pp 6194-6206.

129. Li, K. et al. Effective removal of Hg (II) ion from aqueous solutions by thiol functionalized cobalt ferrite magnetic mesoporous silica composite. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2019**, pp 1-7.

130. Ren, C. et al. Preparation of amino-functionalized $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ magnetic nanocomposites for potential application in absorbing heavy metal ions. *RSC Advances*. **2016**, 6(76), pp 72479-72486.

131. Odio, O. F. et al. Synthesis of a novel poly-thiolated magnetic nano-platform for heavy metal adsorption. Role of thiol and carboxyl functions. *Applied Surface Science*. **2016**, 386, pp 160-177.

132. Kumar, M.; Dosanjh, H. S.; Singh, H. Magnetic zinc ferrite–chitosan bio-composite: synthesis, characterization and adsorption behavior studies for cationic dyes in single and binary systems. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2018**, 28(3), pp 880-898.

133. Armand, R.; Rigi, G.; Alizadeh, R. Removal of Green 6 Direct Dye from Aqueous Solutions Using Immobilized Laccase Enzyme on Zinc Ferrite Nanoparticle. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. **2018**, 16(9), pp 857-868.

134. Xu, D., Zhang L. Adsorption behavior of three-dimensional magnetic hollow porous Ni-ferrites microsphere for dyes removal. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2018**, 39(3), pp 423-430.

135. Xu, Z. et al. Removal of anionic dyes from aqueous solution by adsorption onto amino-functionalized magnetic nanoadsorbent. *Desalination and Water Treatment*. **2016**, 57(15), pp 7054-7065.

136. Jauhar, S.; Singhal, S.; Dhiman, M. Manganese substituted cobalt ferrites as efficient catalysts for H_2O_2 assisted degradation of cationic and anionic dyes: Their synthesis and characterization. *Applied Catalysis A: General*. **2014**, 486, pp 210-218.
137. Reddy, D. H. K.; Lee, S. M. Three-dimensional porous spinel ferrite as an adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2013**, 52(45), pp 15789-15800.
138. Khan, M. A. et al. Sol-gel assisted synthesis of porous nanocrystalline CoFe_2O_4 composite and its application in the removal of brilliant blue-R from aqueous phase: An ecofriendly and economical approach. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 279, pp 416-424.
139. Xu, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*. **2012**, 424 pp 1-10.
140. Mandizadeh, S.; Sadri, M.; Salavati-Niasari, M. Mechano-synthesis and characterization AFe_2O_4 (A: Ni, Cu, Zn)-activated carbon nanocomposite as an effective adsorbent for removal dodecanethiol. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2018**, 262, pp 13-22.
141. Ayazi, Z.; Monsef Khoshhesab, Z.; Amani-Ghadim, A. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles as an efficient magnetic sorbent for removal of an azo-dye: Response surface methodology and neural network modeling. *Nanochemistry Research*. **2018**, 3(1), pp 109-123.
142. Darwish, M. et al. NiFe_2O_4 nanomagnets prepared through a microwave autocombustion route as an efficient recoverable adsorbent for 2-nitrophenol removal. *Particulate Science and Technology*. **2019**, 37(5), pp 528-537.
143. Mushtaq, M. W. et al. Synthesis of surfactant-coated cobalt ferrite nanoparticles for adsorptive removal of acid blue 45 dye. *Materials Research Express*. **2018**, 5(3), p 035058.
144. Liu, S. et al. Magnetic Nanocomposite Adsorbents. *Composite Nano-adsorbents*. Elsevier. **2019**, pp 295-316.

145. Amar, I. et al. Oil Spill Removal from Water by Absorption on Zinc-Doped Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles. *Advanced Journal of Chemistry, Section A: Theoretical, Engineering and Applied Chemistry*. **2019**, 2(4), pp 365-376.

146. Selima, S. S. et al. Influence of preparation method on structural, optical, magnetic, and adsorption properties of nano-NiFe₂O₄. *Environmental Science and Pollution Research*. **2019**, pp 1-11.

147. Sulaiman, A. F. et al. PEG-coated magnetite nanoparticles as adsorbents surface for remove methylene blue dye from aqueous solutions. *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, **2019**, 2190(1), p 020040.

148. Pervaiz, E. et al. Magnetic micro scavengers: highly porous Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄ microcubes for efficient disintegration of nitrophenol. *Nanotechnology*. **2018**, 29(21), p 215710.

149. Chen, R. et al. Rapid hydrothermal synthesis of magnetic Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticles and their application on removal of Congo red. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 242, pp 226-233.

150. Hu, J.; Lo, I. M. C.; Chen G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr (VI) removal. *Separation and Purification Technology*. **2007**, 56(3), pp 249-256.

151. Ai, L.; Li, M.; Li, L. Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **2011**, 56(8), pp 3475-3483.

152. Wang, J. et al. One-step fabrication of functionalized magnetic adsorbents with large surface area and their adsorption for dye and heavy metal ions. *Dalton Transactions*. **2014**, 43(30), pp 11637-11645.

153. Lingamdinne LP, Choi Y-L, Kim I-S et al. Preparation and characterization of porous reduced graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nanocomposite for adsorption removal of radionuclides. *Journal of Hazardous Materials*. **2017**, 326, pp 145–156.

154. Khan, MA; Otero, M; Kazi, M et al Unary and binary adsorption studies of lead and malachite green onto a nanomagnetic copper ferrite/drumstick pod biomass composite. *Journal of Hazardous Materials*. **2019**, 365, pp 759–770.
155. Lan Huong, P. T., Tu, N., Lan, H. et al Functional manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites: effects of graphene oxide on the adsorption mechanisms of organic MB dye and inorganic As(V) ions from aqueous solution. *RSC Advances*. **2018**, 8, pp 12376–12389.
156. Hassan, M. R.; Aly, M. I. Adsorptive removal of cesium ions from aqueous solutions using synthesized Prussian blue/magnetic cobalt ferrite nanoparticles. *Particulate Science and Technology*. **2019**, 38, pp 236-246.
157. Tatarchuk, Tetiana, et al. Synthesis, morphology, crystallite size and adsorption properties of nanostructured Mg–Zn ferrites with enhanced porous structure. *Journal of Alloys and Compounds*. **2020**, 819, p 152945.
158. Wang, Jia, et al. Pb (II) Removal from Acidic Wastewater by Magnetic Manganese Ferrites Synthesized from Ferromanganese Ores. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2020*. Springer, Cham, **2020**, pp 131-140.
159. Ren, Y. et al. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinell MnFe₂O₄. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2012**, 367(1), pp 415-421.
160. Asadi, Reza, et al. Effective removal of Zn(II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. *Advanced Powder Technology*. **2020**, 31(4).
161. Amar, I.; Sharif, A.; Ali, M.; Alshareef, S.; Altohami, F.; Abdulqadir, M.; Ahwidi, M. M. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Nano-Magnetic Adsorbent Based on Zinc-Doped Cobalt Ferrite. *Chemical Methodologies*. **2020**, 4(1), pp 1-18.

162. Li, M.; Liu, H.; Chen, T et al Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption. *Science of the Total Environment*. **2019**, 651, pp 1020-1028.

163. Kharazi, P.; Rahimi, R.; Rabbani, M. Copper ferrite-polyaniline nanocomposite: structural, thermal, magnetic and dye adsorption properties. *Solid State Sciences*. **2019**, 93, pp 95-100.

164. Tu, Y. J.; You, C. F.; Chang, C. K. Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on green manufactured nano-particles. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 235, pp 116-122.

165. Yang, L. X. et al. Fabrication and characterization of manganese ferrite nanospheres as a magnetic adsorbent of chromium. *Journal of Nanomaterials*. **2013**, 2013.

166. Wu, L. K. et al. Highly porous copper ferrite foam: a promising adsorbent for efficient removal of As(III) and As(V) from water. *Journal of Hazardous Materials*. **2018**, 347, pp 15-24.

167. Tu, Y. J. et al. Adsorption behavior of As (III) onto a copper ferrite generated from printed circuit board industry. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 225, pp 433-439.

168. Tu, Y. J. et al. Arsenate adsorption from water using a novel fabricated copper ferrite. *Chemical Engineering Journal*. **2012**, 198, pp 440-448.

169. Zhang, Y. et al. Preparation of novel cobalt ferrite/chitosan grafted with graphene composite as effective adsorbents for mercury ions. *Journal of Molecular Liquids*. **2014**, 198, pp 381-387.

170. Kumar, S. et al. Graphene oxide– MnFe_2O_4 magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2014**, 6(20), pp 17426-17436.

171. Afkhami, A. et al. Magnetic nickel zinc ferrite nanocomposite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2015**, 21, pp 920-924.

172. Chakma, S. et al. Investigation in sono-photocatalysis process using doped catalyst and ferrite nanoparticles for wastewater treatment. *Nanophotocatalysis and Environmental Applications*. Springer, Cham, **2020**, pp 171-194.

173. Ibrahim, I. et al. Photocatalysis as an advanced reduction process (ARP): The reduction of 4-nitrophenol using titania nanotubes-ferrite nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*. **2019**, 372, pp 37-44.

174. Zhou, L. et al. Development of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb (II). *Journal of Hazardous Materials*. **2014**, 265, pp 104-114.

175. Shpariy, M.; Starchevskyy, V.; Znak, Z.; Mnykh, R.; Poliuzhyn, I. Extraction of Iron-Containing Catalyst from Chlororganic Wastes Generated by Ethylene Chlorination. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **2020**, 2(10), 104.

176. Sukhatskiy, Y. V.; Znak, Z. O.; Zin, O. I. Cavitation and its combinations with other advanced oxidation processes in phenol wastewater treatment: a review. *Voprosy Khimii i khimicheskoi Tekhnologii*, **2020**, 4, pp. 16-30.

177. Rahimi-Nasrabadi, M. et al. Nanocrystalline Ce-doped copper ferrite: synthesis, characterization, and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2016**, 27(11), pp 11691-11697.

178. Liu, Y. et al. Preparation of Cu-Zn ferrite photocatalyst and it's application. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2016**, 41(35), pp 15696-15702.

179. Ren, B. et al. Ferrites as Photocatalysts for Water Splitting and Degradation of Contaminants *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*. American Chemical Society, **2016**, pp 79-112.

180. Sundararajan, M. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: kinetics and mechanism. *Ceramics International*. **2017**, 43(1), pp 540-548.

181. Charles Prabakar, A. et al. Photocatalytic dye degradation properties of Zinc Copper Ferrites nanoparticles. *Journal of Nanostructures*. **2019**, 9(4), pp 694-701.
182. Sundararajan, M. et al. Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2017**, 108, pp 61-75.
183. Arimi, A. et al. Visible-light photocatalytic activity of zinc ferrites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2018**, 366, pp 118-126.
184. Rashmi, S. K. et al. Solar light responsive Sm-Zn ferrite nanoparticle as efficient photocatalyst. *Materials Science and Engineering: B*. **2017**, 225, pp 86-97.
185. Mahmoodi, N. M. Manganese ferrite nanoparticle: Synthesis, characterization, and photocatalytic dye degradation ability. *Desalination and Water Treatment*. **2015**, 53(1), pp 84-90.
186. Naik, M. M. et al. Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies. *Nano-Structures & Nano-Objects*. **2019**, 19, p 100322.
187. Zaharieva, K. et al. Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation. *Materials Chemistry and Physics*. **2015**, 160, pp 271-278.
188. He, Y.; Dai, C.; Zhou, X. Magnetic cobalt ferrite composite as an efficient catalyst for photocatalytic oxidation of carbamazepine. *Environmental Science and Pollution Research*. **2017**, 24(2), pp 2065-2074.
189. Park, C. M. et al. Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. *Chemosphere*. **2019**.
190. Maksoud, M. I. A. A. et al. Antibacterial, antibiofilm, and photocatalytic activities of metals-substituted spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Microbial Pathogenesis*. **2019**, 127, pp 144-158.

191. Savunthari, K. V.; Shanmugam, S. Effect of co-doping of bismuth, copper and cerium in zinc ferrite on the photocatalytic degradation of bisphenol A. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2019**, 101, pp 105-118.
192. Padmapriya, G. et al. Spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nano-photocatalysts: synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Molecular Structure*. **2016**, 1119, pp 39-47.
193. Peymani-Motlagh, S. M. et al. Assessing the magnetic, cytotoxic and photocatalytic influence of incorporating Yb^{3+} or Pr^{3+} ions in cobalt–nickel ferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2019**, 30(7), pp 6902-6909.
194. Patil, R. P. et al. Investigation of Structural, Magnetic and Photocatalytic Properties of Al Substituted Cobalt Ferrites. *Materials Focus*. **2016**, 5(1), pp 11-16.
195. Pang, Y. et al. Combined microwave-induced and photocatalytic oxidation using zinc ferrite catalyst for efficient degradation of tetracycline hydrochloride in aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2018**, 93, pp 397-404.
196. Singh, S.; Singhal, S. Transition metal doped cobalt ferrite nanoparticles: Efficient photocatalyst for photodegradation of textile dye. *Materials Today: Proceedings*. **2019**, 14, pp 453-460.
197. Singh, C.; Goyal, A.; Singhal, S. Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes. *Nanoscale*. **2014**, 6(14), pp 7959-7970.
198. Garg, V. K.; Sharma, V. K.; Kuzmann, E. Purification of water by ferrites-mini review. *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*. American Chemical Society, **2016**, pp 137-143.
199. Sharma, V. K. et al. Water Depollution Using Ferrites Photocatalysts. *Green Materials for Energy, Products and Depollution*. Springer, Dordrecht, **2013**, pp 135-150.

200. Casbeer, E.; Sharma, V. K.; Li, X. Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*. **2012**, 87, pp 1-14.

201. Mathubala, G. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue dye and magneto-optical studies of magnetically recyclable spinel $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0-1.0$) nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*. **2016**, 1113, pp 79-87.

202. Hao, J. et al. Hierarchical flower-like $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ferrite hollow spheres: facile synthesis and catalysis in the degradation of methylene blue. *Nanoscale*. **2013**, 5(7), pp 3078-3082.

203. Kurian, M.; Nair, D. S. On the efficiency of cobalt zinc ferrite nanoparticles for catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2014**, 2, pp 63-69.

204. Vinosha, P. A.; Xavier, B.; Krishnan, S.; Das, S. J. Investigation on the Magnetically Separable Zn Substituted CoFe_2O_4 Nanoparticles with Enhanced Photo-Fenton Degradation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2018**, 18(8), pp 5354-5366.

205. Kirankumar, V. S.; Sumathi, S. Copper and cerium co-doped cobalt ferrite nanoparticles: structural, morphological, optical, magnetic, and photocatalytic properties. *Environmental Science and Pollution Research*. **2019**, pp 1-18.

206. Sharma, Rimi; Sonal Singhal. Spinel Ferrite Mediated Photo-Fenton Degradation of Phenolic Analogues: A Detailed Study Employing Two Distinct Inorganic Oxidants. *Clean-Soil Air Water*. **2018**, 46(1), p 1700605.

207. Sharma, R.; Bansal, S.; Singhal, S. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ and Co) in the structure. *RSC Advances*. **2015**, 5(8), pp 6006-6018.

208. Li, M.; Xiong, Y.; Liu, X.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. Facile synthesis of electrospun MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. *Nanoscale*. **2015**, 7(19), pp 8920-8930.

209. Reddy, D. H. K.; Yun, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**, 315, pp 90-111.

210. Pang, Y.; Lei, H. Degradation of p-nitrophenol through microwave-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulfate by manganese ferrite. *Chemical Engineering Journal*. **2016**, 287, pp 585-592.

211. Xu, W.; Chen, J.; Qiu, Y.; Peng, W.; Shi, N.; Zhou, J. Highly efficient microwave catalytic oxidation degradation of 4-nitrophenol over magnetically separable $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composite without adding oxidant. *Separation and Purification Technology*. **2019**, 213, pp 426-436.

212. Zeynolabedin, R.; Mahanpoor, K. Preparation and characterization of nano-spherical CoFe_2O_4 supported on copper slag as a catalyst for photocatalytic degradation of 2-nitrophenol in water. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. **2017**, 7(1), pp 67-74.

213. Hong, Y. et al. Sol-gel synthesis of visible-light-driven $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ photocatalysts for degradation of tetracycline. *Ceramics International*. **2015**, 41(1), pp 1477-1486.

214. Hema, E.; Manikandan, A.; Gayathri, M.; Durka, M.; Antony, S. A.; Venkatraman, B. R. (2016). The role of Mn^{2+} -doping on structural, morphological, optical, magnetic and catalytic properties of spinel ZnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2016**, 16(6), pp 5929-5943.

215. Manikandan, A.; Antony, S. A. Magnetically Separable $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; ($0.0 \leq x \leq 0.5$) Nanostructures: Structural, Morphological, Opto-Magnetic, and Photocatalytic Properties. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. **2016**, 46(9), pp 1277-1297.

216. Wang, L. L.; He, H. Y. Surface alkaline-acidic characteristics and photo catalytic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-particles synthesized by hydrothermal method. *Journal of Scientific Research and Reports*. **2014**, pp 263-274.

217. Dom, R. et al. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Communications*. **2011**, 151(6), pp 470-473.

218. Dom, R.; Borse, P. H. Photocatalytic and Photoelectro-Chemical Study of Ferrites for Water Splitting Applications: A Comparative Study. *Materials Science Forum. Trans Tech Publications*. **2013**, 734, pp 334-348.

219. Fan, G.; Tong, J.; Li, F. Visible-light-induced photocatalyst based on cobalt-doped zinc ferrite nanocrystals. *Industrial Engineering Chemistry Research*. **2012**, 51(42), pp 13639-13647.

220. Bhukal, S. et al. Magnetically separable copper substituted cobalt–zinc nano-ferrite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2014**, 26, pp 467-476.

221. Pang, Y. L. et al. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: synthesis techniques and photocatalytic applications. *Ceramics International*. **2016**, 42(1), pp 9-34.

222. Bhukal, S. et al. Substituted Co–Cu–Zn nanoferrites: synthesis, fundamental and redox catalytic properties for the degradation of methyl orange. *RSC Advances*. **2016**, 6(2), pp 1360-1375.

223. Jesudoss, S. K. et al. Studies on the efficient dual performance of $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles in photodegradation and antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **2016**, 165, pp 121-132.

224. Khalef, Heba Younis, et al. Evaluation the safety and synergistic effect of NiFe_2O_4 Nanoparticles with antibiotic against pseudomonas aeruginosa. *Iraqi Journal of Veterinary Sciences*. **2021**, 35(1), pp 71-77.

225. Taffa, D. H.; Dillert, R.; Ulpe, A. C.; Bauerfeind, K. C.; Bredow, T., Bahnemann, D. W.; Wark, M. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) for water splitting: a mini-review. *Journal of Photonics for Energy*. **2016**, 7(1), 012009.

226. Рабкин Л.И.; Соскин С.А.; Эпштейн Б.Ш. *Технология ферритов*. Госэнергоиздат: М.-Л. 1962, 360 с.

227. Миргород Ю. А. и др. Магнитные свойства наночастиц феррита никеля, полученных флотоэкстракционным методом. *Неорганические материалы*. **2012**, 48(12), с 1375-1375.
228. Hazra, S.; Ghosh, N. N. Preparation of nanoferrites and their applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2014**, 14(2), pp 1983-2000.
229. Misra, R. D. K.; Kale, A.; Srivastava, R. S.; Senkov, O. N. Synthesis of nanocrystalline nickel and zinc ferrites by microemulsion technique. *Materials Science and Technology*. **2003**, 19(6), pp 826-830.
230. Košak, A.; Makovec, D.; Drofenik, M.; Žnidaršič, A. In situ synthesis of magnetic MnZn-ferrite nanoparticles using reverse microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2004**, 272, pp 1542-1544.
231. Mathew, D. S.; Juang, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*. **2007**, 129(1-3), pp 51-65.
232. Uskoković, V.; Drofenik, M. A mechanism for the formation of nanostructured NiZn ferrites via a microemulsion-assisted precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2005**, 266(1-3), pp 168-174.
233. Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions. *International Journal of Nanotechnology*. **2004**, 1(1-2), pp 240-263.
234. Pulišová, P. et al. Structure and magnetic properties of Co and Ni nano-ferrites prepared by a two step direct microemulsions synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2013**, 341, pp 93-99.
235. Rodríguez-Rodríguez, A. A. et al. Spinel-type ferrite nanoparticles: synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2019**, 44(24), pp 12421-12429.

236. Hashim, M. et al. Manganese ferrite prepared using reverse micelle process: structural and magnetic properties characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**, 642, pp 70-77.

237. Gubbala, S.; Nathani, H.; Koizol, K.; Misra, R. D. K. Magnetic properties of nanocrystalline Ni–Zn, Zn–Mn, and Ni–Mn ferrites synthesized by reverse micelle technique. *Physica B: Condensed Matter*, **2004**, 348(1-4), pp 317-328.

238. Федосюк, В. М.; Миргород, Ю. А. Исследование структуры и магнитных свойств наночастиц феррита кобальта, никеля и марганца, синтезированных в системе прямых мицелл додецилсульфата натрия. *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук*. **2016**, (1), pp 93-98.

239. Singh, C. et al. Synthesis of zinc substituted cobalt ferrites via reverse micelle technique involving in situ template formation: a study on their structural, magnetic, optical and catalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*. **2015**, 156, pp 188-197.

240. Ghasemi, A.; Ghasemi, E. Structural and magnetic susceptibility characteristics of $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0-0.4$) nanoparticles synthesized by self-assembling confined media of reverse micelle. *Journal of Alloys and Compounds*. **2010**, 508(2), pp 565-569.

241. Liu, C. et al. Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic MnFe_2O_4 spinel ferrite nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2000**, 104(6), pp 1141-1145.

242. Kharissova, O. V.; Kharisov, B. I.; Gonzalez, C. M. O.; Mendez, Y. P.; Lopez, I. Greener synthesis of chemical compounds and materials. *Royal Society Open Science*. **2019**, 6(11), p 191378.

243. Yue, Zhenxing et al. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol–gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2000**, 208(1-2), pp 55-60.

244. Toksha, B. G. et al. Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol–gel auto combustion method. *Solid State Communications*. **2008**, 147(11-12), pp 479-483.

245. Samoila, P. et al. Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel auto-combustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2017**, 202, pp 21-32.

246. Shirtcliffe, N. J. et al. Highly aluminium doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis. *Materials Research Bulletin*. **2007**, 42(2), pp 281-287.

247. Zhang, W. et al. Structural and magnetic properties of Ni–Cu–Co ferrites prepared from sol-gel auto combustion method with different complexing agents. *Journal of Alloys and Compounds*. **2020**, 816, p 152501.

248. Mathew, D. S.; Juang, R. S. Structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **2007**, *ChemInform*, 38(34).

249. Okoroh, D. O. et al. Thermal treated synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) mediated zinc ferrite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*. **2019**, 16, pp 127-131.

250. Bhagwat, V. R. et al. Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach. *Materials Science and Engineering: B*. **2019**, 248, p 114388.

251. Rashad, M. M. et al. Controlling the composition, microstructure, electrical and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders synthesized by sol gel auto-combustion method using urea as a fuel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2015**, 374, pp 495-501.

252. Ahamad, H. S. et al. Structural properties of $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrites prepared by urea-gel microwave auto combustion method. *Ferroelectrics*. **2017**, 516(1), pp 67-73.

253. Jeong, D. W. et al. High temperature water–gas shift without pre-reduction over spinel ferrite catalysts synthesized by glycine assisted sol–gel

combustion method. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2016**, 41(6), pp 3870-3876.

254. Patil, J. Y. et al. Synthesis of glycine combusted NiFe_2O_4 spinel ferrite: A highly versatile gas sensor. *Materials Letters*. **2014**, 124, pp 144-147.

255. Kikukawa, N. et al. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2004**, 284, pp 206-214.

256. Deraz, N. M. Glycine-assisted fabrication of nanocrystalline cobalt ferrite system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2010**, 88(2), pp 103-109.

257. Koczur, K. M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*. **2015**, 44(41), pp 17883-17905.

258. Jaberolansar, E. et al. Synthesis and characterization of PVP-coated $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2016**, 404, pp 21-28.

259. Kurtan, U.; Topkaya, R.; Baykal, A. Sol–gel auto-combustion synthesis of PVP/ CoFe_2O_4 nanocomposite and its magnetic characterization. *Materials Research Bulletin*. **2013**, 48(11), pp 4889-4895.

260. Sivakumar, P. et al. Synthesis and study of magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles by PVA assisted auto-combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2012**, 23(5), pp 1011-1015.

261. Rao, K. S. et al. Controlled phase evolution and the occurrence of single domain CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2018**, 451, pp 602-608.

262. Jalalian, M.; Mirkazemi, S. M.; Alamolhoda, S. The effect of poly vinyl alcohol (PVA) surfactant on phase formation and magnetic properties of hydrothermally synthesized CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2016**, 419, pp 363-367.

263. Sivakumar, M. et al. Synthesis, characterization and effects of citric acid and PVA on magnetic properties of CoFe_2O_4 . *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2013**, 23(2), 439-445.
264. Stojanovic, B. D.; Dzunuzovic, A. S.; Ilic, N. I. Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. Elsevier. 2018, pp 333-359.
265. Gabal, M. A. et al. PSynthesis, characterization and electromagnetic properties of Zn-substituted CoFe_2O_4 via sucrose assisted combustion route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2017**, 426, pp 670-679.
266. Sun, J. et al. Synthesis of the nanocrystalline CoFe_2O_4 ferrite thin films by a novel sol–gel method using glucose as an additional agent. *Materials Science and Engineering: B*. **2012**, 177(2), pp 269-273.
267. Ognjanović, M. et al. Bifunctional $(\text{Zn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ nanoparticles: Tuning their efficiency for potential application in reagentless glucose biosensors and magnetic hyperthermia. *Journal of Alloys and Compounds*. **2019**, 777, pp 454-462.
268. Yadav, R. S. et al. Magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol–gel autocombustion method and its ball milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2015**, 378, pp 190-199.
269. Andjelković, L. et al. A study of the structural and morphological properties of Ni–ferrite, Zn–ferrite and Ni–Zn–ferrites functionalized with starch. *Ceramics International*. **2018**, 44(12), pp 14163-14168.
270. Udhaya, P. A.; Bessy, T. C.; Meena, M. Antibacterial activity of nickel and magnesium substituted ferrite nanoparticles synthesized via self-combustion method. *Materials Today: Proceedings*. **2019**, 8, pp 169-175.
271. Muthu, K. S.; Lakshminarasimhan, N.; Perumal, P. One-pot synthesis of LaFeO_3 - NiFe_2O_4 nanocomposite ceramic by egg-white method and its magnetic and dielectric properties. *Solid State Sciences*. **2017**, 72, pp 33-40.
272. Gabal, M. A. et al. Substitution Effect on the Structural, Magnetic, and Electrical Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanocrystalline Ferrites ($x=0-1$) Prepared

via Gelatin Auto-Combustion Method. *IEEE Transactions on Magnetism*. **2017**, 54(1), pp 1-12.

273. Dessai, Prajyoti P. Gauns; Sher Singh Meena; Verenkar, V. M. S. Influence of addition of Al^{3+} on the structural and solid state properties of nanosized Ni–Zn ferrites synthesized using malic acid as a novel fuel. *Journal of Alloys and Compounds*. **2020**, 842, p 155855.

274. Dhiman, M. et al. Impact of metal ions (Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) substitution on the structural, magnetic and catalytic properties of substituted Co–Mn ferrites synthesized by sol–gel route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2017**, 81(3), pp 831-843.

275. Hossain, Sk S.; Praveena, K.; Roy, P. K. Study the magnetic and dielectric properties of Sn substituted nickel–cobalt ferrite synthesized by auto combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2020**, 31, pp 15097-15107.

276. Rafienia, M.; Bigham, A.; Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. Solvothermal synthesis of magnetic spinel ferrites. *Journal of Medical Signals and Sensors*. **2018**, 8(2), pp 108-118.

277. Fernandesde Medeirosab V., Madigoua A.L. Lopes-Moriyamab C. Pereirade Souzab Ch. Leroux. Synthesis of CoFe_2O_4 nanocubes. *Nano-Structures & Nano-Objects*. **2020**, 21, p 100422.

278. Voorhees, P. W. The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*. **1985**, 38(1-2), pp 231-252.

279. Zhang, H. et al. Cobalt ferrite nanorings: Ostwald ripening dictated synthesis and magnetic properties. *Chemical Communications*. **2008**, (43), pp 5648-5650.

280. Baruwati, B.; Manorama, S. V. Monodispersed NiFe_2O_4 nanoparticles: Nonaqueous synthesis and characterization. *Materials Chemistry and Physics*. **2008**, 112(2), pp 631-636.

281. Yáñez Vilar, S. et al. A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 ($M=Mn, Co$ and Ni) nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*. **2009**, 182(10), pp 2685-2690.
282. Wang, Y. J. et al. Influence of temperature, ripening time, and cosurfactant on solvothermal synthesis of calcium phosphate nanobelts. *Materials Letters*. **2005**, 59(8-9), pp 1098-1104.
283. Ni, D. et al. Preparation and characterization of nickel-zinc ferrites by a solvothermal method. *Rare Metal Materials and Engineering*. **2015**, 44(9), pp 2126-2131.
284. Jiao, X.; Chen, D.; Hu, Y. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline $M_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($M= Ni, Mn, Co; x= 0.40-0.60$) powders. *Materials Research Bulletin*. **2002**, 37(9), pp 1583-1588.
285. Ni, X. et al. Ionic liquid-assisted solvothermal synthesis of hollow $CoFe_2O_4$ microspheres and their absorbing performances. *Materials Letters*. **2017**, 193, pp 232-235.
286. Surinwong, S.; Rujiwatra, A. Ultrasonic cavitation assisted solvothermal synthesis of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles. *Particuology*. **2013**, 11(5), pp 588-593.
287. Wang, G. et al. Solvothermal synthesis, characterization, and magnetorheological study of zinc ferrite nanocrystal clusters. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. **2017**, 28(17), pp 2331-2338.
288. Chen, G. et al. A facile solvothermal synthesis and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ spheres with tunable sizes. *Journal of the American Ceramic Society*. **2012**, 95(11), pp 3569-3576.
289. Zhang, W. et al. One-step facile solvothermal synthesis of copper ferrite-graphene composite as a high-performance supercapacitor material. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2015**, 7(4), pp 2404-2414.
290. Li, S. et al. Solvothermal synthesis and characterization of monodisperse superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2015**, 379, pp 226-231.

291. Yan, W. et al. Structure and magnetic properties of nickel–zinc ferrite microspheres synthesized by solvothermal method. *Materials Science and Engineering: B*. **2010**, 171(1-3), pp 144-148.

292. Lu, J. et al. Solvothermal synthesis and characterization of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoplates. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2009**, 113(10), pp 4012-4017.

293. Cara, C. et al. Dialkylamide as both capping agent and surfactant in a direct solvothermal synthesis of magnetite and titania nanoparticles. *Crystal Growth & Design*. **2015**, 15(5), pp 2364-2372.

294. Kar, S.; Patel, C.; Santra, S. Direct room temperature synthesis of valence state engineered ultra-small ceria nanoparticles: investigation on the role of ethylenediamine as a capping agent. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2009**, 113(12), pp 4862-4867.

295. Deng, H.; Li, X.; Peng, Q.; Wang, X.; Chen, J.; Li, Y. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angewandte Chemie*. **2005**, 117(18), pp 2842-2845.

296. Chen, Z.; Gao, L. Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles by using PEG as surfactant additive. *Materials Science and Engineering: B*. **2007**, 141(1-2), pp 82-86.

297. Xuan, S.; Wang, F.; Wang, Y. X. J.; Jimmy, C. Y.; Leung, K. C. F. Facile synthesis of size-controllable monodispersed ferrite nanospheres. *Journal of Materials Chemistry*. **2010**, 20(24), pp 5086-5094.

298. Zhao, B.; Hua, B.; Wang, H.; Nan, Z. Modified magnetic properties of $\text{ZnLa}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ clusters by anionic surfactant with solvothermal method. *Materials Letters*. **2013**, 92, pp 75-77.

299. Moumen, N.; Veillet, P.; Pileni, M. P. Controlled preparation of nanosize cobalt ferrite magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **1995**, 149(1-2), pp 67-71.

300. Gupta, M.; Das, A.; Mohapatra, S.; Das, D.; Datta, A. Surfactant based synthesis and magnetic studies of cobalt ferrite. *Applied Physics A*. **2020**, 126(8), pp 1-13.

301. Georgiadou, V.; Dendrinou-Samara, C. Impact of the Presence of Octadecylamine on the properties of Hydrothermally Prepared CoFe_2O_4 Nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2014**, 2014(23), pp 3645-3656.

302. Ramesh, R. et al. Synthesis of Fe_3O_4 nanoflowers by one pot surfactant assisted hydrothermal method and its properties. *Materials Letters*. **2012**, 70, pp 73-75.

303. Liu, R. et al. Solvothermal synthesis of size-tunable ZnFe_2O_4 colloidal nanocrystal assemblies and their electrocatalytic activity towards hydrogen peroxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2017**, 424, pp 155-160.

304. Lin, Z. et al. Preparation and Characterization of Manganese-Zinc Ferrites by a Solvothermal Method. *Rare Metal Materials and Engineering*. **2015**, 44(5), pp 1062-1066.

305. Song, Q. et al. Tuning the thermal stability of molecular precursors for the nonhydrolytic synthesis of magnetic MnFe_2O_4 spinel nanocrystals. *Chemistry of Materials*. **2007**, 19(19), pp 4633-4638.

306. Walton, R. I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chemical Society Reviews*. **2002**, 31(4), pp 230-238.

307. Kharisov, B. I. A review for synthesis of nanoflowers. *Recent Patents on Nanotechnology*. **2008**, 2(3), pp 190-200.

308. Mirzaee, S.; Azizian-Kalandaragh, Y.; Rahimzadeh, P. Modified co-precipitation process effect on the structural and magnetic properties of Mn-doped nickel ferrite nanoparticles. *Solid State Sciences*. **2020**, 99, p 106052.

309. Sagayaraj, R. et al. Tuning of ferrites ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) nanoparticles by co-precipitation technique. *SN Applied Sciences*. **2019**, 1(3), article № 271.

310. Olsson, R. T. et al. Controlled synthesis of near-stoichiometric cobalt ferrite nanoparticles. *Chemistry of Materials*. **2005**, 17(20), pp 5109-5118.

311. Gadkari, A. B.; Shinde, T. J.; Vasambekar, P. N. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Mg–Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2010**, 21(1), p 96.
312. Sarangi, P. P. et al. Synthesis and characterization of pure single phase Ni–Zn ferrite nanopowders by oxalate based precursor method. *Powder Technology*. **2010**, 203(2), pp 348-353.
313. Moye, V.; Rane, K. S.; Dalal, V. N. K. Optimization of synthesis of nickel-zinc-ferrite from oxalates and oxalato hydrazinate precursors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **1990**, 1(4), pp 212-218.
314. Sivagurunathan, P.; Gibin, S. R. Preparation and characterization of nickel ferrite nano particles by co-precipitation method with citrate as chelating agent. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2016**, 27(3), pp 2601-2607.
315. Ahn, Y. et al. Magnetization and Mössbauer study of cobalt ferrite particles from nanophase cobalt iron carbonate. *Materials Letters*. **2001**, 50(1), pp 47-52.
316. Kim, S. G. et al. Low-temperature crystallization of barium ferrite nanoparticles by a sodium citrate-aided synthetic process. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2007**, 111(28), pp 10175-10180.
317. Islam, M. U., Abbas, T., Niazi, S. B., Ahmad, Z., Sabeen, S., & Chaudhry, M. A. (). Electrical behaviour of fine particle, co-precipitation prepared Ni–Zn ferrites. *Solid State Communications*. **2004**, 130(5), 353-356.
318. Ati, A. A.; Othaman, Z.; Samavati, A.; Doust, F. Y. Structural and magnetic properties of Co–Al substituted Ni ferrites synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular Structure*. **2014**, 1058, 136-141.
319. Kundu, A.; Upadhyay, C.; Verma, H. C. Magnetic properties of a partially inverted zinc ferrite synthesized by a new coprecipitation technique using urea. *Physics Letters A*. **2003**, 311(4-5), pp 410-415.

320. Amighian, J.; Mozaffari, M.; Nasr, B. Preparation of nano-sized manganese ferrite (MnFe_2O_4) via coprecipitation method. *Physica Status Solidi C*. **2006**, 3(9), pp 3188-3192.

321. Zuwei, W. et al. Removal of Cupper and Zinc from Sludge Extract by Improved Ferrite Co-precipitation Process. *Journal Environmental Protection of Chemical Industry*. **2007**, 4.

322. Rupard, R. G.; Gallagher, P. K. The thermal decomposition of coprecipitates and physical mixtures of magnesium-iron oxalates. *Thermochimica Acta*. **1996**, 272, pp 11-26.

323. Li, F. et al. Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 (M= Mg, Co, and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors. *Chemistry of Materials*. **2004**, 16(8), pp 1597-1602.

324. El Maalam, K. et al. Magnetic properties of tin ferrites nanostructures doped with transition metal. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**, 622, pp 761-764.

325. Binu P. Jacob; Ashok Kumar; Pant, R. P.; Sukhvir Singh; Mohammed, E. M. Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*. **2011**, 34(7), pp 1345–1350.

326. Vigneswari, T.; Raji, P. Structural and magnetic properties of lead doped nickel ferrite nanoparticles using co-precipitation method. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. **2019**, 49(10), pp 354-362.

327. Umut, E. Magnetic Properties of Manganese Ferrite (MnFe_2O_4) Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method. *Hittite Journal of Science & Engineering*. **2019**, 6(4), pp 243-249.

328. Arteaga-Diaz, S. J. et al. Environmental Assessment of Large Scale Production of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles via Coprecipitation. *Applied Sciences*. **2019**, 9(8), p 1682.

329. Neto, N. F. A. et al. Characterization and photocatalytic application of Ce^{4+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} doped Fe_3O_4 magnetic nanoparticles obtained by the co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*. **2020**, 242, p 122489.

330. Venugopal, R. et al. Optical characterisation of cadmium doped Fe_3O_4 ferrofluids by co-precipitation method. *Materials Today: Proceedings*. **2020**, 25(2), pp A1-A5.

331. Pereira, C. et al. Superparamagnetic MFe_2O_4 (M= Fe, Co, Mn) nanoparticles: tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route. *Chemistry of Materials*. **2012**, 24(8), pp 1496-1504.

332. Hutamaningtyas, E. et al. Effects of the synthesis temperature on the crystalline structure and the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared via coprecipitation. *Journal of the Korean Physical Society*. **2016**, 69(4), pp 584-588.

333. Fkhar, L. et al. Cobalt substitution effect on the structure and magnetic proprieties of Fe_3O_4 nano-particles. *Advances in Materials and Processing Technologies*. **2020**, pp 1-7.

334. Maaz, K. et al. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2009**, 321(12), pp 1838-1842.

335. Akhtar, M. J.; Younas, M. Structural and transport properties of nanocrystalline MnFe_2O_4 synthesized by co-precipitation method. *Solid State Sciences*, **2012**, 14(10), pp 1536-1542.

336. Powar, R. R. et al. Structural, morphological, and magnetic properties of $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) prepared using a chemical co-precipitation method. *Ceramics International*. **2018**, 44(17), pp 20782-20789.

337. Iranmanesh, P.; Yazdi, S. T.; Mehran, M. Effect of Ni substitution on structural, optical and magnetic properties of ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation route. *Materials Science and Engineering: B*. **2019**, 251, p 114442.

338. Popovici, M. et al. Nanocrystalline Ni-Zn ferrites prepared by sol-gel method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. **2003**, 5(1), pp 251-256.

339. Gharibshahian, M.; Nourbakhsh, M. S.; Mirzaee, O. Evaluation of the superparamagnetic and biological properties of microwave assisted synthesized Zn&Cd doped CoFe_2O_4 nanoparticles via Pechinis sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2018**, 85(3), pp 684-692.

340. Liu, X.; Gao, W. L. Preparation and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles by modified pechini method. *Materials and Manufacturing Processes*. **2012**, 27(9), pp 905-909.

341. Sutka, A.; Mezinskis, G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*. **2012**, 6(2), pp 128-141.

342. Abbas, S. I.; John, H. T.; Fraih, A. J. Preparation of nano crystalline zinc-ferrite as material for micro waves absorption by sol-gel methods. *Indian Journal Science Technology*. **2017**, 10(21), pp 1-6.

343. Al Maashani, M. S. et al. The structural and magnetic properties of the nano- CoFe_2O_4 ferrite prepared by sol-gel auto-combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*. **2019**, 817, p 152786.

344. Prasad, B. V.; Ramesh, K. V.; Srinivas, A. Structural and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4) synthesized in sol-gel and combustion routes. *Solid State Sciences*. **2018**, 86, pp 86-97.

345. Pawae, D. B.; Rathod, S. M. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Ce^{3+} Substituted Cu Nanoferrite by Sol-gel Autocombustion Technique. *Synthesis*. **2015**, 4(8), pp 7556-7561.

346. Parmar, C. et al. Sol-gel auto-combustion synthesis of magnetite and its characterization via x-ray diffraction. *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing. **2019**, 2142(1), p 160014.

347. Chinnaraj, K. et al. Comparative studies of microwave-and sol-gel-assisted combustion methods of Fe_3O_4 nanostructures: structural, morphological,

optical, magnetic, and catalytic properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2015**, 28(1), pp 179-190.

348. Venturini, J. et al. The influence of solvent composition in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4): A route to tuning its magnetic and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. **2019**, 39(12), pp 3442-3449.

349. Yadav, R. S. et al. Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2017**, 110, pp 87-99.

350. Bhandare, S. V. et al. Mechanistic insights into the sol-gel synthesis of complex (quaternary) Co–Mn–Zn-spinel ferrites: An annealing dependent study. *Ceramics International*. **2020**, 46(11), pp 17400-17415.

351. Maksoud, M. A.; El-ghandour, A.; El-Sayyad, G. S.; Awed, A. S.; Ashour, A. H.; El-Batal, A. I. et al. Incorporation of Mn^{2+} into cobalt ferrite via sol–gel method: insights on induced changes in the structural, thermal, dielectric, and magnetic properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2019**, 90(3), pp 631-642.

352. Venturini, J. et al. Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4): A pathway to switching the inversion degree of spinels. **2019**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 482, 1-8.

353. Rehman, A. U.; Morley, N. A.; Amin, N.; Arshad, M. I.; un Nabi, M. A.; Mahmood, K. et al. Controllable synthesis of La^{3+} doped $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.0125, 0.025, 0.0375, 0.05$) nano-ferrites by sol-gel auto-combustion route. *Ceramics International*. **2020**, 46(18), pp 29297-29308.

354. Yasmin, N.; Iqbal, M. Z.; Zahid, M.; Gillani, S. F.; Ashiq, M. N.; Inam, I. et al. Structural and magnetic studies of Ce-Zn doped M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite synthesized by sol-gel auto-combustion method. *Ceramics International*. **2019**, 45(1), pp 462-467.

355. Chattopadhyay, A. et al. Elemental substitution tuned magneto-elastoviscous behavior of nanoscale ferrite MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) based complex fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2019**, 491, p 165622.
356. Long, N. V. et al. Polyol-Mediated Synthesis, Microstructure and Magnetic Properties of Hierarchical Sphere, Rod, and Polyhedral $\alpha-Fe_2O_3$ Oxide Particles. *Journal of Electronic Materials*. **2017**, 46(6), pp 3615-3621.
357. Iacovita, C. et al. Saturation of Specific Absorption Rate for Soft and Hard Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized by Polyol Process. *Magnetochemistry*. **2020**, 6(2), p 23.
358. Mahmoud, W. E.; Al-Ghamdi, A. A.; Bronstein, L. M. Development of a new family of spinel nano-ceramic ferrites based on $Ni_{1-x}Ho_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.07$) via a 1, 4-dithioerythritol assisted polyol technique. *Materials Letters*. **2020**, 269, p 127677
359. Mnasri, W. et al. Evaluation of polyol-made Gd^{3+} -substituted $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ nanoparticles as high magnetization MRI negative contrast agents. *Journal of Inter disciplinary Nanomedicine*. **2019**, 4(1), pp 4-23.
360. Beji, Z. et al. Spray deposition of nanocrystalline $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x \leq 0.6$) films from polyol-mediated sol: Microstructure and magnetic properties. *Journal of Applied Physics*. **2008**, 103(7), p 07E744.
361. Solano, E. et al. New approach towards the polyol route to fabricate MFe_2O_4 magnetic nanoparticles: The use of MCl_2 and $Fe(acac)_3$ as chemical precursors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2015**, 382, pp 380-385.
362. Dippong, T. et al. Microstructure, porosity and magnetic properties of $Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4/SiO_2$ nanocomposites prepared by sol-gel method using different polyols. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2020**, 498, p 166168.
363. Mazario, E. et al. Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$ ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *Nanotechnology*. **2012**, 23(35), p 355708.

364. Rivero, M. et al. Synthesis and structural characterization of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *RSC Advances*. **2016**, 6(46), pp 40067-40076.

365. Qi, J. Q. et al. Fabrication of copper ferrite nanowalls on ceramic surfaces by an electrochemical method. *Nanotechnology*. **2005**, 16(12), p 3097.

366. Mazario, E. et al. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles obtained by electrochemical/chemical method. *Materials & Design*. **2016**, 111, pp 646-650.

367. Galindo, R. et al. Electrochemical synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles: Characterization and their catalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. **2012**, 536, pp S241-S244.

368. Jaime-Gonzalez, J.; Mazario, E.; Menendez, N. et al. Comparison of ferrite nanoparticles obtained electrochemically for catalytical reduction of hydrogen peroxide. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2016**, 20(4), pp 1191–1198.

369. Fagundes, D. A.; Leonel, L. V.; Fernandez-Outon, L. E.; Ardisson, J. D.; Dos Santos, R. G. Radiosensitizing effects of citrate-coated cobalt and nickel ferrite nanoparticles on breast cancer cells. *Nanomedicine*. **15**(29), **2020**, pp 2823-2836.

370. Huang, G.; Dou, P.; Zhang, Z. et al. Removal of cobalt from liquid radioactive waste by in situ electrochemical synthesis of ferrite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **2018**, 316, pp 61–70.

371. Cabrera, L. et al. Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization. *Electrochimica Acta*. **2008**, 53(8), pp 3436-3441.

372. Ying, T. Y.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. An electrochemical method for the formation of magnetite particles. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2002**, 23(4), pp 569-576.

373. Wang, G. W. Fullerene mechanochemistry. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers. **2004**, 3(565), pp 557-565.

374. Balaz, P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*. **2013**, 42(18), pp 7571-7637.
375. Limin, W. Preparation of ferrite by high-energy mechanical milling [J]. *Powder Metallurgy Technology*. **1999**, 2.
376. Sopicka-Lizer, M. (ed.). *High-energy ball milling: mechanochemical processing of nanopowders*. Elsevier. 2010, 651 p.
377. Xu, C. et al. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chemical Communications*. **2015**, 51(31), pp 6698-6713.
378. Avvakumov, E. G. et al. *Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies*. Springer Science & Business Media. 2001, 206 p.
379. Rashidi, S.; Ataie, A. One-step Synthesis of CoFe_2O_4 Nano-particles by Mechanical alloying. *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications. **2014**, 829, pp 747-751.
380. Marinca, T. F. et al. Nanocrystalline/nanosized manganese substituted nickel ferrites— $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by ceramic-mechanical milling route. *Ceramics International*. **2016**, 42(4), pp 4754-4763.
381. Lin, C. R.; Chu, Y. M.; Wang, S. C. Magnetic properties of magnetite nanoparticles prepared by mechanochemical reaction. *Materials Letters*. **2006**, 60(4), pp 447-450.
382. Arango, J. A. C. et al. Mechanochemical synthesis and characterization of nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. **2019**, 811, p 152044.
383. Surzhikov, A.P.; Lysenko, E.N.; Vlasov, V.A.; Malyshev, A.V.; Nikolaev, E.V. Investigation of the process of ferrite formation in the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ system under high-energy actions. *Russian Physics Journal*. **2013**, 56(6), pp 681-685.
384. Molchanov, V.V.; Buyanov, R.A.; Pavlyukhin, Yu.T. Effect of Mechanochemical Activation on the Catalytic Properties of Ferrites with the Spinel Structure. *Kinetics and Catalysis*. **2003**, 44, pp 788-792.

385. Ceylan, A. et al. Solid state reaction synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2008**, 320(6), pp 857-863.

386. Agusu, L. et al. Crystal and microstructure of MnFe_2O_4 synthesized by ceramic method using manganese ore and iron sand as raw materials. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. **2019**, 1153(1), p 012056.

387. Третьяков, Ю. Д. *Твердофазные реакции*. ХИМИЯ: Л, 1978, 360 с.

388. Gimenes, R. et al. Structural and magnetic characterization of $\text{MnxZn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0$) ferrites obtained by the citrate precursor method. *Ceramics International*. **2012**, 38(1), pp 741-746.

389. Diodati, S. et al. Coprecipitation of Oxalates: An Easy and Reproducible Wet-Chemistry Synthesis Route for Transition-Metal Ferrites. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2014**, 2014(5), pp 875-887.

390. Feder, M. et al. Comparative study on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrites synthesized by ceramic and oxidation wet methods. *IEEE Transactions on Magnetics*. **2008**, 44(11), pp 2936-2939.

391. Karanjkar, M. M. et al. Structural, Mossbauer and electrical properties of nickel cadmium ferrites. *Ceramics International*. **2013**, 39(2), pp 1757-1764.

392. Zahi, S.; Daud, A. R.; Hashim, M. A comparative study of nickel–zinc ferrites by sol–gel route and solid-state reaction. *Materials Chemistry and Physics*. **2007**, 106(2-3), pp 452-456.

393. Teixeira, S. S. et al. Comparison of lithium ferrite powders prepared by sol-gel and solid state reaction methods. *Materials Science and Engineering: B*. **2020**, 255, p 114529.

394. Pahuja, P.; Prakash, C.; Tandon, R. P. Comparative study of magnetoelectric composite system $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3\text{--Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with ferrite prepared by different methods. *Ceramics International*. **2014**, 40(4), pp 5731-5743.

395. Gangaswamy, D. R. S. et al. Comparison study of structural and magnetic properties of magnesium-substituted nickel–zinc ferrites synthesized by

solid-state and sol–gel routes. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2015**, 28(12), pp 3599-3606.

396. Cross, W. B. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of ferrites MFe_2O_4 ($M = Mg, Ba, Co, Ni, Cu, Zn$); reactions in an external magnetic field. *Journal of Materials Chemistry*. **1999**, 9(10), pp 2545-2552.

397. Murugesan, C.; Perumal, M.; Chandrasekaran, G. Structural, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite prepared using autocombustion and ceramic route. *Physica B: Condensed Matter*. **2014**, 448, pp 53-56.

398. Ahmed, M. A.; Okasha, N.; El-Dek, S. I. Preparation and characterization of nanometric Mn ferrite via different methods. *Nanotechnology*. **2008**, 19(6), p 065603.

399. Huang, J. et al. Preparation of magnetic $Cu_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles and kinetics of thermal process of precursor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2012**, 25(6), pp 1971-1977.

400. Li, Y. et al. Magnetic properties of $Cu_{0.48}Ni_{0.52}Fe_2O_4$ and thermal process of precursor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2013**, 26(6), pp 2153-2158.

401. Kenfack, F.; Langbein, H. Spinel ferrites of the quaternary system Cu-Ni-Fe-O: Synthesis and characterization. *Journal of Materials Science*. **2006**, 41(12), pp 3683-3693.

402. Stefanescu, M. et al. Synthesis and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0-1$) nanopowders by thermal decomposition of Co(II), Zn(II) and Fe(III) carboxylates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2015**, 393, pp 92-98.

403. Башкиров, Л. А.; Паньков, В. В. *Механизм и кинетика образования ферритов*. Наука и техника: Минск. 1988, 262 с.

404. Горбик, П. П.; Абрамов, М. В.; Дубровин, И. В.; Махно, С. М.; Туранская, С. П. Синтез та властивості нанорозмірних однодомених феритів-шпінелей. *Успехи фізики металлов*. **2017**, 18, с 59-106.

405. Берестовая, А. А.; Шаповалов, В. В. Самораспространяющееся взаимодействие в системе $\text{CoSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaO}_2$. *Наукові праці Донецького національного технічного університету*. Сер.: Хімія і хімічна технологія. **2014**, (1), с 71-81.
406. Xu, F. et al. Investigation of grain boundary diffusion and grain growth of lithium zinc ferrites with low activation energy. *Journal of the American Ceramic Society*. **2018**, 101(11), pp 5037-5045.
407. Liao, Y. et al. Microstructure and enhanced magnetic properties of low-temperature sintered LiZnTiMn ferrite ceramics with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ additive. *Ceramics International*. **2020**, 46(1), pp 487-492.
408. da Silva Ferreira Severino, R. et al. Cashew gum as a sol-gel precursor for green synthesis of nanostructured Ni and Co ferrites. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2020**, 164, pp 4245-4251.
409. Diodati, S. et al. Green and low temperature synthesis of nanocrystalline transition metal ferrites by simple wet chemistry routes. *Nano Research*. **2014**, 7, pp 1027-1042.
410. Kombaiah, K.; Vijaya, J. J.; Kennedy, L. J.; Bououdina, M.; Ramalingam, R. J.; Al-Lohedan, H. A. Okra extract-assisted green synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles and their optical, magnetic, and antimicrobial properties. *Materials Chemistry and Physics*. **2018**, 204, pp 410-419.
411. Tatarchuk, T.; Liaskovska, M.; Kotsyubynsky, V.; Bououdina, M. Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using *Cydonia oblonga* extract: structural and mossbauer studies. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **2018**, 672(1), pp 54-66.
412. Patil, B. N.; Taranath, T. C. *Limonia acidissima* L. leaf mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles: a potent tool against *Mycobacterium tuberculosis*. *International Journal of Mycobacteriology*. **2016**, 5(2), 197-204.
413. Gingasu, D. et al. Green synthesis methods of CoFe_2O_4 and Ag- CoFe_2O_4 nanoparticles using hibiscus extracts and their antimicrobial potential. *Journal of Nanomaterials*. **2016**, 2016.

414. Kumar, P.; Mahajan, P.; Kaur, R.; Gautam, S. Nanotechnology and its challenges in the food sector: a review. *Materials Today Chemistry*. **2020**, 17, pp 100332.
415. Gingasu, D. et al. Synthesis of nanocrystalline cobalt ferrite through soft chemistry methods: A green chemistry approach using sesame seed extract. *Materials Chemistry and Physics*. **2016**, 182, pp 219-230.
416. Alfina, A. et al. Green synthesis and Characterization of ZnO-CoFe₂O₄ Semiconductor Photocatalysts Prepared Using Rambutan (*Nephelium lappaceum L.*) Peel Extract. *Materials Research*. **2019**, 22(5).
417. Gîngașu, D. et al. Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using plant extracts. *Revue Roumaine de Chimie*. **2017**, 62(2017), 645-653.
418. Moon, J. W. et al. Magnetic response of microbially synthesized transition metal-and lanthanide-substituted nano-sized magnetites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2007**, 313(2), pp 283-292.
419. Fardood S. T.; Ramazani A.; Moradi S. Green synthesis of Ni–Cu–Mg ferrite nanoparticles using tragacanth gum and their use as an efficient catalyst for the synthesis of polyhydroquinoline derivatives. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2017**, 82(2), pp 432-439.
420. Taghavi Fardood S. et al. Green synthesis of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles using tragacanth gum and their use as an efficient catalyst for the synthesis of polyhydroquinoline derivatives. *Applied Organometallic Chemistry*. **2017**, 31(12), p e3823.
421. Tu, Y. J.; You, C. F. Phosphorus adsorption onto green synthesized nano-bimetal ferrites: equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 251, pp 285-292.
422. Yeary, L. W. et al. Magnetic properties of bio-synthesized zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2011**, 323(23), pp 3043-3048.

423. Perreux, L.; Loupy, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*. **2001**, 57(45), pp 9199-9223.

424. Ashok, A.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J. Structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel nano particles for transesterification of used cooking oil. *Journal of Alloys and Compounds*. **2019**, 780, pp 816-828.

425. Radpour, M.; Masoudpanah, S. M.; Alamolhoda, S. Microwave-assisted solution combustion synthesis of Fe_3O_4 powders. *Ceramics International*. **2017**, 43(17), pp 14756-14762.

426. Kasapoğlu, N.; Baykal, A.; Köseoğlu, Y.; Toprak, M. S. Microwave-assisted combustion synthesis of CoFe_2O_4 with urea, and its magnetic characterization. *Scripta Materialia*. **2007**, 57(5), pp 441-444.

427. Kooti, M.; Sedeh, A. N. Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 magnetic nanoparticles by combustion method. *Journal of Materials Science & Technology*. **2013**, 29(1), pp 34-38.

428. Kombaiah, K. et al. Optical, magnetic and structural properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by conventional and microwave assisted combustion method: a comparative investigation. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. **2017**, 129, pp 57-68.

429. Manikandan, A.; Kennedy, L. J.; Bououdina, M.; Vijaya, J. J. Synthesis, optical and magnetic properties of pure and Co-doped ZnFe_2O_4 nanoparticles by microwave combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2014**, 349, pp 249-258

430. Litvishkov, Y.N.; Zul'fugarova, S.M.; Aleskerova, Z.F.; Gasangulieva, N.M.; Shakunova, N.V.; Aleskerov, A.G. Microwave Synthesis of Co, Ni, Cu, Zn Ferrites. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2018**, 91(5), pp 793-801.

431. Amulya, M. A. S. et al. Sonochemical synthesis of MnFe_2O_4 nanoparticles and their electrochemical and photocatalytic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2020**, 148, p 109661.

432. Goswami, P. P. et al. Sonochemical synthesis of cobalt ferrite nanoparticles. *International Journal of Chemical Engineering*. **2013**, 2013.
433. Harzali, H. et al. Structural and magnetic properties of nano-sized NiCuZn ferrites synthesized by co-precipitation method with ultrasound irradiation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2016**, 419, pp 50-56.
434. Aliramaji, S.; Zamanian, A.; Sohrabijam, Z. Characterization and synthesis of magnetite nanoparticles by innovative sonochemical method. *Procedia Materials Science*. **2015**, 11, pp 265-269.
435. Kuznetsova, V.A.; Almjashveva, O.V.; Gusarov, V.V. Influence of microwave and ultrasonic treatment on the formation of CoFe_2O_4 under hydrothermal conditions. *Glass Physics and Chemistry*. **2009**, 35(2), pp 205-209.
436. Goswami, P. P. et al. Sonochemical synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2013**, 52(50), pp 17848-17855.
437. Almessiere, M. A. et al. Sonochemical synthesis and physical properties of $\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Eu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nano-spinel ferrites. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2019**, 58, p 104654.
438. Almessiere, M. A. et al. Structural, magnetic, optical properties and cation distribution of nanosized $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Tm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.04$) spinel ferrites synthesized by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2019**, 58, p 104638.
439. Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Korkmaz, A.D. et al. Sonochemical Synthesis of $\text{CoFe}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$ Nanoparticles: Structural, Optical, and Magnetic Investigation. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2019**, 32, pp 3837–3844.
440. Almessiere, M. A.; Slimani, Y.; Korkmaz, A. D.; Baykal, A.; Güngüneş, H.; Sözeri, H.; Manikandan, A. et al. Impact of La^{3+} and Y^{3+} ion substitutions on structural, magnetic and microwave properties of $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanospinel ferrites synthesized via sonochemical route. *RSC Advances*. **2019**, 9(53), pp 30671-30684.

441. Almessiere, M. A. et al. Sonochemical synthesis of Dy^{3+} substituted $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles: Structural, magnetic and optical characterizations. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2020**, 61, p 104836.
442. Крешков А.П. *Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа*. Химия: М. 1970, 472 с.
443. Федоров, А.А. *Новые методы анализа металлических порошков и шлаков*. Металлургия: М., 1972, 248 с.
444. Булатов, М.И.; Калинин, И.П. *Практическое руководство по фотометрическим методам анализа*. Химия: Л., 1986, 364 с.
445. Береснев, Э.Н. *Метод остаточных концентраций.*: Наука: М., 1992, 282 с.
446. Фролов, Ю.Г.; Градский, А.С.; Назаров, В.В. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии*. Химия: М., 1986, 216 с.
447. Батунер, Л.М.; Позин, М.Е. *Математические методы в химической технике*. Гос. научн.-техн. изд-во хим. лит.: Л., 1955, 483 с.
448. Бондарь, А.Г.; Статюха, Г. А.; Потяженко, И. А. *Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры)* Учебное пособие. Вища школа: К., 1980, 264 с.
449. Дёрффель, К. *Статистика в аналитической химии*. Мир: М., 1994, 268 с.
450. Grégoire, B.; Ruby, C.; Carteret, C. Hydrolysis of mixed Ni^{2+} – Fe^{3+} and Mg^{2+} – Fe^{3+} solutions and mechanism of formation of layered double hydroxides. *Dalton Transactions*. **2013**, 42(44), pp 15687-15698.
451. Theiss, F. L.; Godwin, A. A.; Frost, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods—A review. *Applied Surface Science*. **2016**, 383, pp 200-213.
452. Bukhtiyarova, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*. **2019**, 269, pp 494-506.

453. Frolova, L.; Pivovarov, A.; Butyrina, T. Synthesis of pigments in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ by co-precipitation method. *Pigment and Resin Technology*. **2017**, 46(5), pp 356–361.

454. Frolova, L. An investigation on the synthesis of nickel aluminate, *Pigment & Resin Technology*. **2019**, 48(6), pp 487-492.

455. Frolova, L.; Butyrina, T. Investigation of the Conditions of Synthesis of Alumo-Nickel Spinel. *International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials*. Springer, Cham. **2018**, pp 243-250.

456. Кукушкин, Ю.Н. *Химия координационных соединений*. Высшая школа: М., 1985, 455 с.

457. Гороновский, И.Т.; Назаренко, Ю.П.; Некряч, Е.Ф. *Краткий справочник по химии*. Наукова думка: К., 1987, 830 с.

458. Brown, P. L.; Ekberg, C. *Hydrolysis of metal ions*. John Wiley & Sons. 2016, 952 p.

459. Dean, J. A. *Langes Handbook of Chemistry*, Columbus: United State, 2005, 1424 p.

460. Гуров, А. В. *Комплексные соединения* Издательство: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2014, 56 с.

461. Алексеев, В. Н. *Количественный анализ*. Под ред. д-ра хим. наук П. Қ. Агасяна. Издание 4-е, перераб. Химия: М., 1972, 504 с.

462. Van Eldik, Rudi; Colin D. Hubbard, eds. *Advances in Inorganic Chemistry*. Academic Press. 2009.

463. Стромберг, А.Г.; Семченко, Д.П. *Физическая химия*. Учеб. для хим. спец. вузов. Под ред. А.Г.Стромберга 4-е изд., испр. Высш.шк.: М., 2001, 527 с.

464. Бек, М.; Надьпал, И. *Исследование комплексообразования новейшими методами*: Пер. с англ. Мир: М., 1989, 413 с.

465. Фролова Л. А. Дослідження процесу осадження кобальт(II) гідроксиду. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові

рішення в сучасних технологіях. Харків: НТУ «ХПІ». **2020**, № 1 (3). С. 115–121.

466. Kovalenko, V. L.; Kotok, V. A.; Sykchin, A.; Ananchenko, B. A.; Chernyad'ev, A. V.; Burkov, A. A.; Sukhyy, K. M. Al^{3+} Additive in the Nickel Hydroxide Obtained by High-Temperature Two-Step Synthesis: Activator or Poisoner for Chemical Power Source Application? *Journal of the Electrochemical Society*, **2020**, 167(10), pp 100530.

467. Фролова, Л. А. Співосадження ферум(II) та кобальт(II) гідроксидів у технології одержання феритів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки*. **2020**, 31(70), Ч. 2., с 1-5.

468. Фролова Л. А.; Анісімова Л. Б. Моделювання рівноваги в системі Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O - OH^- . *Системні технології*. **2018**, 3(116), с 96–103.

469. Колодяжный, А. Т.; Фролова, Л. А. Гидрофазное соосаждение гидрооксидов железа и кобальта в ультразвуковых полях. *Вестник национального технического университета «ХПИ»*. **2008**, (13), с 46–49.

470. Фролова, Л. А. Дослідження процесу співосадження ферум(II) та нікель(II) полігідроксокомплексів. *Наукоємні технології*. **2020**, 45(1), с 92–99.

471. Фролова Л. А.; Пивоваров А. А.; Анисимова Л. Б.; Якубовская З. Н.; Якубовский А. И. Извлечение хрома из концентрированных растворов ферритным методом. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. **2017**, (6). с. 110–115.

472. Frolova, L. A.; Derimova, A. V.; Butyrina, T. E.; Savchenko, M. O. An Investigation of the Mechanism Magnetite Precipitation Using Ammonium Carbonate. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. **2018**, 20(3), pp 223–228.

473. Фролова, Л. А.; Анисимова Л. Б. Фазовые превращения в условиях гомогенного осаждения при утилизации травильных растворов. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. **2018**, 29(68)(1), с 194–199.

474. Nikumbh, A. K.; Pawar, R. A.; Nighot, D. V.; Gugale, G. S.; Sangale, M. D.; Khanvilkar, M. B.; Nagawade, A. V. Structural, electrical, magnetic and

dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2014**, 355, pp 201-209.

475. Shaikh, P. A.; Kambale, R. C.; Rao, A. V.; Kolekar, Y. D. Structural, magnetic and electrical properties of Co–Ni–Mn ferrites synthesized by co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*. **2010**, 492(1-2), pp 590-596.

476. Gonzalez-Sandoval, M. P.; Beesley, A. M.; Miki-Yoshida, M.; Fuentes-Cobas, L.; Matutes-Aquino, J. A. Comparative study of the microstructural and magnetic properties of spinel ferrites obtained by co-precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*. **2004**, 369(1-2), pp 190-194.

477. Iranmanesh, P.; Yazdi, S. T.; Mehran, M.; Saeednia, S. Superior magnetic properties of Ni ferrite nanoparticles synthesized by capping agent-free one-step coprecipitation route at different pH values. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2018**, 449, pp 172-179.

478. Jahanbin, T.; Hashim, M.; Matori, K. A.; Waje, S. B. Influence of sintering temperature on the structural, magnetic and dielectric properties of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by co-precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds*. **2010**, 503(1), pp 111-117.

479. Huang, X.; Zhang, J.; Wang, W.; Sang, T.; Song, B.; Zhu, H.; Wong, C. et al. Effect of pH value on electromagnetic loss properties of Co–Zn ferrite prepared via coprecipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2016**, 405, pp 36-41.

480. Krehula, S.; Popović, S.; Musić, S. Synthesis of acicular $\alpha\text{-FeOOH}$ particles at a very high pH. *Materials Letter*. **2002**, 54(2), pp 108–113.

481. Morgan, B; Lahav, O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution—basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*. **2007**, 68(11), pp 2080–2084.

482. Кравченко, А.В.; Н Кублановский, В.С.; Пивоваров, А.А.; Пустовойтенко, В.П. *Низкотемпературный плазменный электролиз: Теория и практика. Монография.*: ООО «Акцент ПП»: Днепропетровск. 2012, 222 с.

483. Kuz'micheva, L. A.; Titova, Y. V.; Maksimov, A. I.; Vashurin, A. S.; Pukhovskaya, S. G. Effect of the cathode material on the accumulation of hydrogen peroxide in a plasma-solution system. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. **2013**, 49(6), pp 485-487.

484. Rybkin, V. V.; Shutov, D. A. Atmospheric-pressure electric discharge as an instrument of chemical activation of water solutions *Plasma Physics Reports*. **2017**, 43(11), pp 1089-1113.

485. Bruggeman, P.; Leys, C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J Phys D Appl Phys*. **2009**, 42(5), p 053001.

486. Kuz'michyova, L. A.; Titova, Y. V.; Maksimov, A. I. Yields of hydroxyl radicals and hydrogen peroxide in a glow discharge system with a liquid cathode. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. **2011**, 47(6), pp 517-519.

487. Baumgartner, J. et al. Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nature materials*. **2013**, 12(4), pp 310-314.

488. Ahn, T. et al. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2012**, 116(10), pp 6069-6076.

489. Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. *NACE*. **1974**, 307.

490. Stickland, F. G. Thermal formation of ferrites from amorphous precipitates. *The Journal of Physical Chemistry*. **1963**, 67(11), pp 2504-2505.

491. Frolova, L. A. Production conditions of iron oxide black from pickle liquors. *Metallurgical & Mining Industry*. **2014**, (4), pp 65-69.

492. Frolova, L. A.; Hrydnieva, T. V. Influence of various factors on the ferric oxyhydroxide synthesis. *Journal of Chemistry and Technologies*. **2020**, 28(1), pp 61-67.

493. Frolova, L. A. et al. Recuperation of etching solutions with obtaining pigments on the basis of ferrum oxide. *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*. IEEE. **2017**, pp 01NNPT09-1-01NNPT09-4.

494. Клещева, Р. Р.; Клещев, Д. Г.; Толчев, А. В.; Попов, М. А.; Первушин, В. Ю. Влияние параметров синтеза на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-H}^+/\text{OH}^-\text{-O}_2$ ($3.5 \leq \text{pH} \leq 13$). *Журнал прикладной химии*. **2003**, 76(9), pp 1419-1423.

495. Клещева, Р. Р.; Попов, М. А.; Клещев, Д. Г.; Толчев, А. В. Особенности фазообразования при окислении водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий Fe(OH)_2 кислородом воздуха. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика*. **2003**, (4), с 122-126.

496. Фролова, Л. А.; Півоваров, О. А. Дослідження умов синтезу вихідних речовин одержання алюмінату кобальту. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. **2013**, 11(2), с 303–312.

497. Frolova, L. Recuperation of etching solutions with obtaining pigments on the basis of ferrum oxide. *NATO Advanced Research Workshop Enviromental security for southeast Europe and Ukraine*. Dnepropetrovsk, Ukraine, **2011**. p. 53.

498. LaGrow, A. P.; Besenhard, M. O.; Hodzic, A.; Sergides, A.; Bogart, L. K.; Gavriilidis, A.; Thanh, N. T. K. Unravelling the growth mechanism of the co-precipitation of iron oxide nanoparticles with the aid of synchrotron X-Ray diffraction in solution. *Nanoscale*. **2019**, 11(14), pp 6620-6628.

499. Radha, A. V.; Kamath, P. V. Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs). *Bulletin of Materials Science*. **2003**, 26(7), pp 661-666.

500. Mann, S.; Sparks, N.H.C.; Couling, S.B.; Larcombe, M.C.; Frankel, R.B. Crystallochemical characterization of magnetic spinels prepared from aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*. **1989**, 85(9), pp 3033–3044.

501. Kleshchev, D.G.; Tolchev, A.V.; Pervushin, V.Y. Phase Formation in the System $\text{FeOOH-Zn(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ under Hydrothermal Conditions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2003**, 76, pp 1384–1388.
502. Ожередова, М. А.; Суворин, А. В. Осаждение никеля из отработанных электролитов электрохимического никелирования. *Вопросы химии и химической технологии*. **2005**, (5), с 207-211.
503. Sidhu, P. S.; Gilkes, R. J.; Posner, A. M. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1978**, 40(3), pp 429-435.
504. Singh, B.; Sherman, D. M.; Gilkes, R. J.; Wells, M. A.; Mosselmans, J. F. Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Clay Minerals*. **2002**, 37(4), pp 639-649.
505. Giovanoli, R.; Cornell, R. M. Crystallization of metal substituted ferrihydrites. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. **1992**, 155(5), pp 455-460.
506. Frolova, L. A.; Derimova, A. V.; Khlopytskyi, A. A.; Galivets, Y. D.; Savchenko, M. O. Investigation of phase formation in the system $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. **2016**, 6, pp 64–68.
507. Frolova, L.; Derimova, A. Influence of Various Factors on the Magnetite Synthesis. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. IEEE. **2019**, pp 288-291.
508. Frolova, L. A. The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect. *Applied Nanoscience*. **2018**, 1, pp 1–8.
509. Liu, S. R.; Ji, D. H.; Xu, J.; Li, Z. Z.; Tang, G. D.; Bian, R. R.; Zhang, X. Y. et al. Estimation of cation distribution in spinel ferrites $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.0 < x < 2.0$) using the magnetic moments measured at 10K. *Journal of Alloys and Compounds*. **2013**, 581, pp 616-624.

510. 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, pp 1-6.

511. Raghasudha, M.; Ravinder, D.; Veerasomaiah, P. Magnetic properties of Cr-substituted Co-ferrite nanoparticles synthesized by citrate-gel autocombustion method. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. **2013**, 3(1), p 63.

512. Kumar, L.; Kumar, P.; Narayan, A.; Kar, M. Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite. *International Nano Letters*. **2013**, 3(1), p 8.

513. Le Trong, H.; Presmanes, L.; De Grave, E.; Barnabé, A.; Bonningue, C.; Tailhades, P. Mössbauer characterisations and magnetic properties of iron cobaltites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($1 \leq x \leq 2.46$) before and after spinodal decomposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2013**, 334, pp 66-73.

514. Frolova, L. A.; Pivovarov, A. A.; Kushnerov, O. I.; Tolstoplova, N. M. Peculiarities of Crystal-Chemical structure of spinel ferrite $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.25 < x < 1$) obtained under the action of a low temperature contact nonequilibrium plasma. *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics: monography*. Cham Springer. **2018**, pp 79–87.

515. Frolova, L. A.; Derhachov, M. P. The Effect of Contact non-equilibrium plasma on structural and magnetic properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinels. *Nanoscale Research Letters*. **2017**, 12(1), pp 505–515.

516. Frolova, L. A.; Derimova, A. V.; Butyrina, T. E. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma. *Acta Physica Polonica Series A*. **2018**, 133(4), pp 1021–1023.

517. Frolova, L. A. Characterization of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dispersed particles obtained by the plasma method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **2018**, 661(1), pp 6–11.

518. Jadhav, V.V.; Mane, R.S.; Shinde, P.V. Basics of Ferrites: Structures and Properties. In: *Bismuth-Ferrite-Based Electrochemical Supercapacitors. SpringerBriefs in Materials*. Springer, Cham. **2020**, pp 37-45A.

519. Gadkari, B.; Tukaram, J. S.; Pramod, N. V. Ferrite gas sensors. *IEEE Sensors Journal*. **2011**, 11(4), pp 849-861.

520. Huei, W. et al. Opportunity of spinel ferrite materials in nonvolatile memory device applications based on their resistive switching performances. *Journal of the American Chemical Society*. **2012**, 134(36), pp 14658-14661.

521. Frolova, L. A.; Pivovarov, A. A.; Baskevich, A. S.; Kushnerev, A. I. Structure and properties of nickel ferrites produced by glow discharge in the Fe^{2+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- system. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2014**, 87(8), pp 1054-1059.

522. Bhowmik, R. N.; Aneeshkumar, K. S. Low temperature ferromagnetic properties, magnetic field induced spin or derandr and omspin freezing effectin $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ ferrite; prepared at different pH values and annealing temperatures. *Journa lof Magnetism and Magneti cMaterials*. **2018**, 460, pp 177-187.

523. Avramovic-Cingara, G. et al., Magnetic domain structure in nanocrystalline nickel electrodeposits. *Journal of Applied Physics*. **2018**, 123(23), pp 234-301.

524. Bhowmik, R. N.; Ranganathan, R.; Nagarajan, R.; Ghosh, B.; Kumar, S. Role of strain-induced anisotropy on magnetic enhancement in mechanically alloyed $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticle. *Physical Review B*. **2005**, 72(9), pp 094405-094415.

525. Пивоваров, А. А.; Фролова, Л. А.; Цепич, Е. Г.; Воробьева, М. И. Получение нанодисперсных железосодержащих пигментов с использованием контактной неравновесной плазмы. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. **2014**, (5)(6), pp 17-21.

526. Jamil, M. T. et al., Effect on structural and optical properties of Zn-substituted cobalt ferrite CoFe_2O_4 . *Journal of Ovonic Research*. **2017**, 3(1), pp 45-53.

527. Tatarchuk, T. R. et al. Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. **2018**, 731, pp 1256-1266.

528. Frolova, L. A.; Khmelenko, O. V. Investigation of the Magnetic Properties of Ferrites in the CoO-NiO-ZnO Using Simplex-Lattice Design. *Journal of Nanomaterials*. **2018**, 2018(23), pp 1–8.

529. Фролова, Л. А.; Півоваров, О. А. Дослідження магнітних властивостей феритів в системі NiO-CoO-ZnO. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. **2019**, (4), с 81–85.

530. Frolova, L. A.; Shpatakova, R. V.; Kushnerov, O. I. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by contact low-temperature non-equilibrium plasma method. *Applied Physics (YSF-2017): theses add. International Young Scientists Forum* (Lviv, 17-20 october 2017). **2017**, pp 1–2.

531. Jack, R. S. et al. A review of iron species for visible-light photocatalytic water purification. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015, 22(10), pp 7439-7449.

532. Harish, K. N. et al. Synthesis, enhanced optical and photocatalytic study of Cd–Zn ferrites under sunlight. *Catalysis Science & Technology*. **2012**, 2(5), pp 1033-1039.

533. Pinaud, B. A.; Vesborg, P. C. K.; Jaramillo, T. F. Effect of film morphology and thickness on charge transport in Ta₃N₅/Ta photoanodes for solar water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2012**, 116(30), pp 15918-15924.

534. Lassoued, A.; Li, J. F. Magnetic and photocatalytic properties of Ni–Co ferrites. *Solid State Sciences*. **2020**, p 106199.

535. Chand, P.; Vaish, S.; Kumar, P. Structural, optical and dielectric properties of transition metal (MFe₂O₄; M= Co, Ni and Zn) nanoferrites. *Physica B: Condensed Matter*. **2017**, 524, pp 53-63.

536. Goyal, A.; Bansal, S.; Kumar, V.; Singh, J.; Singhal, S. Mn substituted cobalt ferrites (CoMn_xFe_{2-x}O₄ (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)): As magnetically separable heterogeneous nanocatalyst for the reduction of nitrophenols. *Applied Surface Science*. **2015**, 324, pp 877-889.

537. Vinosha, P. A. et al. Nanocrystalline ferrite (MFe_2O_4 , $M = Ni, Cu, Mn$ and Sr) photocatalysts synthesized by homogeneous Co-precipitation technique. *Optik*. **2018**, 157, pp 441-448.

538. Joshi, G. P. et al. Band gap determination of Ni-Zn ferrites. *Bulletin of Materials Science*. **2003**, 26(4), pp 387-389.

539. Harish, K. N.; Bhojya Naik, H. S.; Prashanth Kumar, P. N.; Viswanath, R. Optical and photocatalytic properties of solar light active Nd-substituted Ni ferrite catalysts: for environmental protection. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2013**, 1(9), pp 1143-1153.

540. Phong, P. T. et al. Effect of Zinc Concentration on the Structural, Optical, and Magnetic Properties of Mixed Co-Zn Ferrites Nanoparticles Synthesized by Low-Temperature Hydrothermal Method. *Metallurgical and Materials Transactions A*. **2019**, 50(3), pp 1571-1581.

541. Maksoud, M. I. A. A. et al. Influence of Mg^{2+} substitution on structural, optical, magnetic, and antimicrobial properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2020**, 31(3), pp 2598-2616.

542. Yadav, V.; Verma, P.; Sharma, H. et al. Photodegradation of 4-nitrophenol over B-doped TiO_2 nanostructure: effect of dopant concentration, kinetics, and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*. **2020**, 27, pp 10966–10980.

543. Barathiraja, C; Manikandan, A; Mohideen, A. U.; Jayasree, S.; Antony, S. A. Magnetically recyclable spinel $Mn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.0-0.5$) nano-photocatalysts: structural, morphological and opto-magnetic properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2016**, 29(2), pp 477-486.

544. Ингрэм, Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии: Пер. с англ. Мир: М., 1972. 296 с.

545. Costa, R. C.; Lelis, M. F. F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. V.; Lago, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the

reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, 129, pp 171-178.

546. Frolova, L. A. Photocatalytic activity of spinel ferrites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.25 < x < 1$) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma. *Applied Nanoscience*. **2020**, pp 1–6.

547. Фролова, Л. А. Оптимізація умов фотокаталітичного окислення 4-нітрофенолу. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. **2020**, 31(70)(4), с 186–190.

548. Фролова, Л. А. Дослідження фотокаталітичної деградації 4-нітрофенолу в присутності феритів складу MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$). *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». **2020**, (3)(5), с 73-79.

549. Фролова, Л. А. Магнітні, структурні та фотокаталітичні властивості феритів MeFe_2O_4 ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$), отриманих плазмовим методом. *Наукоємні технології*. **2020**, 47(3), с 399-406.

550. Frolova, L. A.; Hrydnieva, T. V. Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *Journal of Chemistry and Technologies*. **2020**, 28(2-3), pp 61-67.

551. Frolova, L. A.; Khmelenko, O. V. The Study of Co-Ni-Mn Ferrites for the Catalytic Decomposition of 4-Nitrophenol. *Catalysis Letters*. **2020**, pp 1-12.

ДОДАТОК А

Список публікацій за темою дисертації

1. Frolova L. A. Investigation of co-precipitation of Fe(II) and Ni(II) hydroxides. *Materials Letters*. 2020. Vol. 275. P. 128065.
2. Frolova L. A., Khmelenko O. V. The Study of Co-Ni-Mn Ferrites for the Catalytic Decomposition of 4-Nitrophenol. *Catalysis Letters*. 2020. P. 1-12.
3. Frolova L. A. Photocatalytic activity of spinel ferrites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.25 < x < 1$) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2020. Vol. 10, № 12. P. 4585–4590.
4. Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. Vol. 28, № 2. P. 202-210.
5. Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Influence of various factors on the ferric α -oxyhydroxide synthesis. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. Vol. 28, № 1. P. 61–67.
6. Фролова Л. А. Дослідження фотокаталітичної деградації 4-нітрофенолу в присутності феритів MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$). *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2020. Т. 3, № 5. С. 73-79.
7. Фролова Л. А. Дослідження процесу осадження кобальт(II) гідроксиду. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2020. Т. 1, № 3. С. 115-121.
8. Фролова Л. А. Дослідження процесу співосадження ферум(II) та нікель(II) полігідроксокомплексів. *Наукоємні технології*. 2020. Т. 45, № 1. С. 92–99.
9. Фролова Л. А. Співосадження ферум(II) та кобальт(II) гідроксидів у технології одержання феритів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки*. 2020. Т. 31, № 70(2). С. 50-54.

10. Фролова Л. А. Оптимізація умов фотокаталітичного окислення 4-нітрофенолу. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2020. Т. 31, № 70(4). С. 186–190.
11. Фролова Л. А., Бутиріна Т. Є. Дослідження колірних та антикорозійних властивостей пігментів в системі Fe-Al-Mg-O-H. *Технічні науки та технології: науковий журнал*. Чернігів: ЧНТУ. 2020. Т. 1, № 19. С. 264–271.
12. Фролова Л. А. Магнітні, структурні та фотокаталітичні властивості феритів MeFe_2O_4 (Me=Ni, Mn, Zn), отриманих плазмовим методом. *Наукоємні технології*. 2020. Т. 47, № 3. С. 399-406.
13. Фролова Л. А. Дослідження процесу феритизації в системі Co^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} -OH⁻ під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2020. Т. 31, № 70(6). С. 54-57.
14. Frolova L. A. The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2019. Vol. 9, № 5. P. 845–852.
15. Frolova L. A., Kharytonov M. M. Synthesis of Magnetic Biochar for Efficient Removal of Cr(III) Cations from the Aqueous Medium. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. P. 1–7.
16. Фролова Л. А. Фотокаталітична активність шпінельних феритів $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,25 < x < 1$), отриманих під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2019. № 1. С. 100-104.
17. Фролова Л. А. Дослідження магнітних властивостей феритів в системі NiO-CoO-ZnO. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2019. № 2. С. 81-85.
18. Фролова Л. А. Дослідження процесу одержання фериту купруму плазмовим методом. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Т. 30, № 69(3). С. 47–52.

19. Фролова Л. А., Пивоваров О. А. Умови отримання магнетиту під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019 т. 30, № 69(5). С. 76–79.
20. Frolova L. A., Derimova A. V. Factors controlling magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by contact low-temperature non-equilibrium plasma method. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, № 5. P. 1040–1046.
21. Frolova L. A. An investigation on the synthesis of nickel aluminate. *Pigment & Resin Technology*. 2019. Vol. 48, № 6. P. 487–492.
22. Frolova L. A., Khmelenko O. V. Investigation of the Magnetic Properties of Ferrites in the CoO-NiO-ZnO Using Simplex-Lattice Design. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018, № 23. P. 1–8.
23. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma. *Acta Physica Polonica Series A*. 2018. Vol. 133, № 4. P. 1021–1023.
24. Frolova L. A., Baskevich A.S. Nickel ferrite formation at low temperature. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. Vol. 53, № 2. P. 301–305.
25. Фролова Л. А. Ферити як ефективні магнітні адсорбенти для видалення катіонів хрому(III) з водних розчинів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2018. Т. 29, № 68(6). С. 92–96.
26. Фролова Л. А., Деримова А. В. Плазмохімічний синтез та магнітні властивості нанодисперсних феритів кобальту. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологія*. 2018. Т. 45, № 1321. С. 228–233.
27. Frolova L. A., Derimova A. V. Effect of Synthesis Parameters on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Prepared by Glow Discharge Treatment. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 673, №1. P. 109–119.
28. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E., Savchenko M. O. An Investigation of the Mechanism Magnetite Precipitation Using Ammonium Carbonate. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2018. Vol. 20, № 3. P. 223–228.

29. Frolova L. A. Characterization of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dispersed particles obtained by the plasma method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 661, № 1. P. 6–11.
30. Фролова Л. А., Анисимова Л. Б. Фазовые превращения в условиях гомогенного осаждения при утилизации травильных растворов. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2018. Т. 29, № 68(1). С. 194–197.
31. Фролова Л. А., Анисимова Л. Б. Моделювання рівноваги в системі $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O-OH}^-$. *Системні технології*. 2018. Т. 3, № 116. С. 96–103.
32. Фролова Л. А. Використання відпрацьованих травильних розчинів для виробництва жовтих залізооксидних пігментів. *Сучасні проблеми металургії*. 2018. Т. 21, № 1. С. 81–86.
33. Frolova L. A., Derhachov M. P. The Effect of contact non-equilibrium plasma on structural and magnetic properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinels. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12, № 1. P. 505–515.
34. Фролова Л. А., Пивоваров А. А., Анисимова Л. Б., Якубовская З. Н., Якубовский А. И. Извлечение хрома из концентрированных растворов ферритным методом. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2017. № 6. P. 110–115.
35. Frolova, L. A., Pivovarov, A. A., Butyrina, T. E. Synthesis of pigments in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ by co-precipitation method. *Pigment & Resin Technology*. 2017. Vol. 46, № 5, P. 356–361.
36. Frolova L. A., Derimova A. V., Khlopytskyi A. A., Galivets Y. D., Savchenko M. O. Investigation of phase formation in the system $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 6, № 5. P. 64–68.
37. Frolova L. A., Pivovarov A. A., Tsepich E. G. Ultrasound Ferritization in $\text{Fe}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ System. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2016. Vol. 51, № 2. P. 163–167.
38. Frolova L. A., Pivovarov A. A. Investigation of conditions for ultrasound-assisted preparation of nickel ferrite. *High Energy Chemistry*. 2015. Vol. 49, № 1. P. 10-15.

39. Frolova L.A., Pivovarov A. A., Baskevich, A. S., Kushnerev, A. I. Structure and properties of nickel ferrites produced by glow discharge in the Fe^{2+} – Ni^{2+} – SO_4^{2-} – OH^- system. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014. Vol. 87, № 8. P. 1054–1059.
40. Пивоваров А. А., Фролова Л. А., Цьопич Е. Г., Воробьева М. И. Получение нанодисперсных железосодержащих пигментов с использованием контактной неравновесной плазмы. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. Т. 5, № 6. С. 17–21.
41. Frolova L. A. Production conditions of iron oxide black from pickle liquors. *Metallurgical and Mining Industry*. 2014. Vol. 6, № 4. P. 65–69.
42. Фролова Л. А., Пивоваров О. А., Цьопич О. Г. Одержання фериту нікелю з концентрованих стічних вод. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 4. С. 915-919.
43. Frolova L. A., Shapa N. N. Technology of extraction manganese compounds from the discharge water of metallurgical enterprises with the use of ultrasound. *Metallurgical and Mining Industry*. 2011. Vol. 3, № 6. P. 287-291.
44. Фролова Л. А., Шапа Н. Н., Чжан Г. Использование ультразвуковой обработки в технологии очистки железосодержащих сточных вод. *Збірник наукових праць НГУ*. 2010. № 35, Т. 2. С. 177–182.
45. Колодяжный А. Т., Фролова Л. А. Гидрофазное соосаждение гидрооксидов железа и кобальта в ультразвуковых полях. *Вестник национального технического университета «ХПИ»*. 2008. № 13. С. 30–33.
46. Смотраев Р. В., Фролова Л. А., Усатюк А. И., Галивец Ю. Д. Исследование процесса восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} при переработке жидких железосодержащих отходов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 3. С. 79–82.
47. Фролова Л. А., Смотраев Р. В., Олейников В. Г. Исследование процесса извлечения меди и цинка из отработанного катализатора НТК-4. *Вопросы химии и химической технологии*. 2007. № 6. С. 76–79.

48. Пат. № 120232 Україна, МПК (2006) C01G 49/00, C01G 51/00, B22F 9/16, H01F 1/11. Спосіб одержання дисперсного фериту кобальту / Фролова Л. А., Півоваров О.А.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – а 201809170; заявл. 06.09.18.; опубл. 25.10.2019, Бюл. № 15. – 5 с.
49. Пат. КМ 141149 Україна, МПК (2006.01) B01J 20/02, B01J 20/06, B01J 20/30. Спосіб одержання гранульованого магнітного адсорбенту для вилучення важких металів зі стічних вод / Фролова Л. А., Пасенко О. О., Бутиріна Т.Є.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – у 201908867; заявл. 22.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. – 4 с.
50. Пат. КМ 141148 Україна, МПК (2006.01) B01J 20/06. Біовуглецевий магнітний сорбент для очищення води / Фролова Л. А., Бутиріна Т.Є.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – у 201908865; заявл. 22.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. – 5 с.
51. Пат. КМ № 132086 Україна, МПК (2006.01) C01F 7/56. Спосіб одержання гелевого коагулянту на основі алюмінію пентагідроксохлориду у комплексі з неорганічною сіллю / Бутиріна Т.Є., Фролова Л. А.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – у 2018 09171; заявл. 06.09.2018; опубл. 11.02.2019, Бюл. № 3. – 4 с.
52. Пат. КМ № 133400 Україна, МПК (2006.01) C02F 1/28, C02F 101/20. Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів / Фролова Л. А., Бутиріна Т.Є.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – у 2018 09165; заявл. 06.09.2018; опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7. – 5 с.
53. Пат. КМ 91876 Україна, МПК (2006.01) C01B 3/04. Спосіб одержання водню електролізом води / Півоваров О.А., Бутиріна Т.Є., Тищенко Г.П., Фролова Л.А., Трещук С.В.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – у 201311305; заявл. 23.09.2013; опубл. 25.07.2014, Бюл. № 14 – 4 с.
54. Frolova L. A., Kushnerov O. I., Galivets Y. D. Effects of Ultrasonic Synthesis Variable on Basic Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: monograph* / Eds. Fesenko O, Yatsenko L.

Springer, Cham (Switzerland): Springer Proceedings in Physics, 2017. Vol. 195. P. 19–28.

55. Frolova L. A., Butyrina T. E. Investigation of the conditions of synthesis of alumo-nickel spinel. *Nanocomposites, Nanostructures and Their Applications: monograph*/ Eds. Fesenko O, Yatsenko L. Springer, Cham (Switzerland): Springer Proceedings in Physics, 2018. Chapter 16, Vol. 221. P. 243–250.

56. Frolova L. A., Derimova A. V., Prokopenko O. M., Ivanov I. I. Modeling of the destruction processes of antibiotics in drinking water by ultrasound method. *Water supply and wastewater disposal, Designing, Construction, Operation and Monitoring: monograph* / Eds. Sobczuk Y., Kowalska B. Lublin, 2020. P. 75–87.

57. Фролова Л. А., Цепич Е. В. Технология очистки никельсодержащих сточных вод. *Хімічна технологія: наука та виробництво: тези доп. I Всеукр. наук.-техн. конф. (Шостка, 7–9 листопада 2011)*. Шостка, 2011. С. 45.

58. Frolova L. Tecnology of sewages treatment from compounds using ultrasounds. *Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods: theses add. NATO ATCourse (Huelva, Spain, October 3-7, 2011)*. Huelva, 2011. С. 56.

59. Frolova L. Recuperation of etching solutions with obtaining pigments on the basis of ferrum oxide. *Enviromental security for southeast Europe and Ukraine: theses add. NATO Advanced Research Workshop (Dnepropetrovsk, Ukraine, May 16-19, 2011)*. Dnepropetrovsk, 2011. С. 53.

60. Фролова Л. А., Захарченко Н. М., Манн Е. В. Исследование условий получения магнетита из отработанных травильных растворов. *Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України: збірник статей VII Всеукр. наук.-практ. конф. (Запоріжжя, 15 грудня 2011)*. Запоріжжя, 2011, С. 67-70.

61. Frolova L., Furman O. Ultrasonic synthesis of bioceramics based on magnetite. *Strategy of Quality in Industry and Education: report theses III International Conference (Varna, June 8 -15, 2012)*. Varna (Bulgaria), 2012. Vol.1. P. 157-159.

62. Фролова Л. А., Бутырина Т. Е., Таран В.А., Лавринюк Е.В. Оптимизация составов пигментов на основе оксидов переходных металлов. *Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні*: тези доп. наук.-техн. конф. (Дніпропетровськ, 26-28 березня 2013). Дніпропетровськ, 2013. С. 24.
63. Фролова Л.А., Цепич Е.Г. Совместная утилизация железо- и никельсодержащих сточных вод ферритным методом с использованием низкотемпературной контактной неравновесной плазмы. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: тези доп. II Міжн. наук.-практ. конф. (Шостка, 27–29 листопада 2014). Шостка, 2014. С. 83.
64. Frolova L. A., Tsepich E. G., Shilo A. N., Vyazovska K. A., Voronova N. A. Ultrasonic synthesis nanostructures magnetite. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015)*: theses add. 3th International research and practice conference (Lviv, Ukraine, August 26 – 29, 2015). Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2015. P. 60.
65. Фролова Л. А., Цепич Е. Г. Получение никельсодержащих пигментов. *Хімія та сучасні технології 2015*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф. аспірантів та молодих вчених (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С. 134.
66. Шило А. М., Фролова Л. А. Утилизация отходов травления стали с получением красного пигмента. *Наукова Україна*: тези доп. Всеукр. студ. конф. (Дніпропетровськ, 25 травня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С.279-280.
67. Фролова Л. А., Цепич Е. Г., Кашкальда Н. И., Галивец Ю. Д. Очистка сточных вод с получением дисперсных ферритов-хромитов под действием контактной неравновесной плазмы. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техніч. конф. (Дніпропетровськ, 30 вересня – 2 жовтня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С. 133.
68. Frolova L. A., Kushnerev A. I., Galivets Y. D., Tsepich E. G. Peculiarities of cobalt ferrite nanopowders synthesis with using contact nonequilibrium plasma. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)*: theses add. 4th International

research and practice conference (Lviv, Ukraine, August 24 – 27, 2016). Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2016. P.70.

69. Frolova L. A., Derimova A. V., Kushnerov O. I. Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Ultrasonic Wave-Assisted Technology. *Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory (DIPED)*: theses add. IEEE XXII International Seminar/Workshop (Dnipro, September 25–28, 2017). Dnipro, 2017. P. 111-114.

70. Frolova L. A., Shpatakova R. V., Kushnerov O. I. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by contact low-temperature non-equilibrium plasma method. *Applied Physics (YSF-2017)*: theses add. IEEE International Young Scientists Forum (Lviv, October 17-20, 2017). Lviv, 2017. P. 319–322.

71. Frolova L. A., Shpatakova R. V., Derimova A. V. Hydrophase ferritization activation in Fe^{2+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- system. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017)*: theses add. IEEE 7th International Conference (Odesa, September 10–15, 2017). Odesa, 2017. P. 138–141.

72. Frolova L. A., Derimova A. V., Savvin A.V., Prokopenko O. M. Recuperation of etching solutions with obtaining pigments on the basis of ferrum oxide. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017)*: theses add. IEEE 7th International Conference (Odesa, September 10–15, 2017). Odesa, 2017. P. 124–127.

73. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis with using contact non-equilibrium plasma. *Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2017)*: theses add. 5th International Conference (Lviv, 29 May–2 June 2017). Lviv, 2017. P. 225.

74. Shelest Yu., Frolova L., Sedina N. The study of the influence of the contact non-equilibrium plasma on the nickel ferrites formation. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017)*: theses add. 4th International research and practice conference (Chernivtsi, August 23 – 26, 2017). Chernivtsi, 2017. P. 281.

75. Фролова Л. А., Акульшина И.А. Очистка сточных вод с получением цинк-хромовой шпинели. *Хімія та сучасні технології*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф. аспірантів та молодих вчених (Дніпропетровськ, 26-28 квітня 2017). Дніпропетровськ, 2017. С. 56.
76. Derimova A. V., Frolova L. A. Effect of the Partial Substitution of Fe by Ni on the Structure of Nanocrystalline $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Ferrites Obtained by Co-Precipitation. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2018)*: abstracts of the IEEE 8th International Conference (Odesa, September 9–14, 2018). Odesa, 2018, P. 01SPN16.
77. Фролова Л. А., Деримова А. В., Самойленко О. Ю. Получение сине-зеленых шпинельных пигментов. *XX Ukrainian conference on inorganic chemistry*: abstracts of the XX Ukrainian conference on inorganic chemistry (Dnipro, September 20–23, 2018). Dnipro, 2018. P. 164.
78. Derimova A. V., Frolova L. A., Kozhura O. V., Kharytonov M. M. Technological and environmental aspects of utilization of hydrolytic sulfuric acid of production of pigment titanium dioxide. *Applied Biotechnology in Mining: Proceedings of the International Conference* (Dnipro, April 25-27, 2018). Dnipro: National Technical University “Dnipro Polytechnic”, 2018. P. 89.
79. Frolova L. A., Derimova A. V. Influence of Various Factors on the Magnetite Synthesis. *Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. abstracts of the IEEE 39th International Conference (Kyiv, April 16–18, 2019). Kyiv, 2019. P. 288–291.
80. Frolova L. A. Magnetic properties of Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles obtained by the plasma method. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019)*: abstracts of the International research and practice conference (Kyiv, August 27 – 30, 2019). Kyiv, 2019. P. 451.
81. Derimova A. V., Frolova L. A. Mathematical Modeling of the Process of Catalytic Oxidation of Fe^{2+} Ions by Oxygen in Sulfuric Solutions. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2019)*: abstracts of the IEEE 9th International Conference (Odesa, September 15-20, 2019), Odesa (Ukraine), 2019. P. 02TM11-5.
82. Frolova L., Derimova A., Cherkasova M., Prybega N. Study of the Process of Obtaining Copper Ferrite by Treatment Contact Non-Equilibrium Low Temperature

Plasm Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2019): abstracts of the IEEE 9th International Conference (Odesa, September 15-20, 2019). Odesa (Ukraine), 2019. P. 01SSAN19-3.

83. Черкасова М. О., Прибега М. С., Фролова Л. А., Пасенко О. О. Дослідження адсорбційного очищення стічних вод від катіонів хрому. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: тези доп. VI Міжнар. наук.-практ. конференції (Київ, 14 – 15 листопада 2019). Київ, 2019. С. 213–214.

84. Frolova L. A., Butyrina T. E. Effect of Plasma-Chemical Synthesis Parameters on the Magnetic Properties of ferrite $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*: abstracts of the IEEE 40th International Conference (Kyiv, Ukraine, April 22-24, 2020). Kyiv, 2020. P. 95-99.

85. Frolova L. A., Kharytonov M. M., Klimkina I. I., Kovrov O. S., Koveria A. S. Adsorption purification of waste water from chromium by ferrite manganese. *RMGET– Conferences Essays of Mining Science and Practice*: E3S Web of II International Conference Essays of Mining Science and Practice, 2020. Vol. 168, Article № 00026. P. 1-8.

86. Frolova L. A. Investigation of the process precipitation of Fe-Co layered double hydroxides. *Функціональні матеріали для інноваційної енергетики*: тези доп. II Міжнар. конф. (Київ, Україна, 25–27 травня 2020). Київ, 2020. С. 25.

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник директора з наукової роботи
Інституту проблем природокористування
та екології НАН України
д-р техн. наук



О.О. Скрипник

АКТ

результатів випробування зразків фотокаталізаторів складу
 MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Mn$) для розкладання органічних сполук

З 14.09.2020-28.09.2020 р. у вимірювальній хіміко-аналітичній лабораторії, яка аудитована на технічну компетентність, проводились випробування дослідних зразків феритових фотокаталізаторів за участю доцента кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ, канд. техн. наук Фролової Лілії Анатоліївни. Дослідження проводили на пілотній установці фотокаталізу з використанням в якості фотокаталізаторів феритів складу $CoFe_2O_4$, $Co_{0.66}Ni_{0.333}Fe_2O_4$, $Co_{0.333}Ni_{0.667}Fe_2O_4$, $Ni_{0.667}Mn_{0.333}Fe_2O_4$, $Co_{0.333}Mn_{0.667}Fe_2O_4$, $Co_{0.333}Ni_{0.333}Mn_{0.333}Fe_2O_4$. Вихідна концентрація 4-нітрофенолу становила 5 мг/л. Час обробки складав 80 хвилин.

Результати випробувань феритних фотокаталізаторів для деградації 4-нітрофенолу в водних розчинах

№ зразка	Склад	Ступінь розкладання 4-нітрофенолу, $X_{80}\%$
1	$CoFe_2O_4$	92,8
2	$Co_{0.66}Ni_{0.333}Fe_2O_4$	99,25
3	$Co_{0.333}Ni_{0.667}Fe_2O_4$	99,98
5	$Ni_{0.667}Mn_{0.333}Fe_2O_4$	96,52
8	$Co_{0.333}Mn_{0.667}Fe_2O_4$	73,5
10	$Co_{0.333}Ni_{0.333}Mn_{0.333}Fe_2O_4$	98,9

Розроблені фотокаталізатори показали високий ступень очищення, високу стійкість у водних розчинах, нетоксичність, магнітні властивості, високу фотокаталітичну активність в реакції розкладання 4-нітрофенолу. Відомо, що 4-нітрофеноли вражають центральну нервову систему, печінку, нирки. Гранично допустима концентрація 4-нітрофенолу у воді водних об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування 0,02 мг/л, клас шкідливості 2.

Таким чином, проведені випробування показали, що розроблені каталізатори відповідають усім вимогам, що висувають до таких матеріалів і дають змогу очищувати стічні води до вимог ПДК.

Завідувач
вимірювальної хіміко-аналітичної лабораторії,
канд. біол. наук



Л. Б. Анісімова

ДОДАТОК В



ТОВ «ЛЕКОПРО»

lekoopro.products@gmail.com

Україна, 49055,

м. Дніпро,

пр. Олександра Поля, 129Д,

А/С 3426,

+38(056)749-61-30; +38(056)749-61-25

Наша СИЛА -
в нашом ЗДОРОВ'Я!

р/р 26007472872200

у банку ПАТ «УКРСИББАНК»

МФО 351005, код ЄДРПОУ 38528428,

ІПН 385284204653,

№ свід-ва 200116055

АКТ

виробничої перевірки фотокаталізаторів, одержаних к.т.н., доцентом кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ Фроловою Лілією Анатоліївною, здобувачем наукового ступеню доктора технічних наук

Розроблені Фроловою Л.А. склади композиційних феритів, пройшли дослідно-промислові випробування в період з 15.09.20 по 15.10.20 р.

Проведена апробація технології очищення стоків від барвника метиленового синього, тартазіна, бриліантового зеленого, індигокарміну з застосуванням феритових фотокаталізаторів. За час проведення апробації проведено очищення 2,5 м³ стічної води. Початкова концентрація барвників в стоках, які утворювались в результаті промивки технологічного обладнання, складала 12,6 мг/л. Температура стоків - 24-28°C, кількість завантаженого каталізатору складала 1,5 кг. Час обробки складала 60 хв. Після очищення стоків відбирали проби, яка аналізувалась на залишковий вміст барвника фотоколориметричним методом. За результатами аналізу вміст барвників в очищеній стічній воді складав 0,02 мг/л, що відповідає встановленим нормам. Після закінчення стадії очищення, фотокаталізатор відокремлювався від стічної води магнітом, а очищена від твердої фази стічна вода насосом подавалась у збірник очищеної води, і далі в систему оборотного водопостачання.

Результати показали, що використання композиційних феритів кобальту та мангану у якості фотокаталізаторів забезпечує знебарвлення та очищення промислових стічних вод від барвників. Склад очищеної води відповідає вимогам ГОСТ.

На основі отриманих результатів апробації технології комісія робить висновок про перспективність її застосування для очищення стічної води від барвників в промислових умовах.

Розроблений фотокаталізатор успішно впроваджено у технологічну схему очищення стічних вод виробництва ТОВ Лекопром.

Директор
ТОВ «ЛЕКОПРО»

Зав. виробництвом



С. А. Суряков

О.І. Попова

ДОДАТОК Г

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ

«К П Д»

Місцезнаходження: 52005, Україна, Дніпропетровська область, Дніпровський район,
с/мт. Слобожанське, вул. Теплична, 27.

✉ Поштова адреса: 49127, Україна, м. Дніпро, вул. Автопаркова, 1.

☎ т/ф. (0562) 377-95-40

Код за ЄДРПОУ 31911363. ІПН: 319113604614.

Впроваджений та використовується процес Належної виробничої Практики (GMP)
відповідно до
EN ISO 22716:2007

Номер сертифікату: 11.470.810 дійсний до 30.01.2021р.

АКТ

випробування результатів дисертаційної роботи

Фролової Лілії Анатоліївни

«Фізико-хімічні основи гідрофазного одержання феритів перехідних металів»

До каталізаторів очищення стічних вод від органічних сполук висуваються певні вимоги.

1. Високий ступень очищення
2. Висока стійкість у розчинах з різним значенням рН
3. Нетоксичність
4. Можливість легкого відокремлення від стічної води.

Розроблені фотокаталізатори, які мали склад $Ni_{1-x-y}Zn_xCo_yFe_2O_4$ (де $x=0,1-1,0$), показали високу каталітичну активність на ділянці очищення стічних вод, що вміщують органічні сполуки.

Визначення вмісту ізопропілового спирту проводили в пробах води об'ємом 0,5 л, концентрація каталізатора становила 0,05-0,1 г/л. Проводили п'ять паралельних дослідів. В якості контрольних зразків використовували каталізатори AEROXIDE® TiO2 P25 і AEROXIDE® TiO2 P90 – комерційні високодисперсні титану (IV) оксиди виробництва EVONIK INDUSTRIES (Німеччина).

Результати аналізу наведені в таблиці:

Умови проведення випробувань	Забруднюючі речовини	
	Ізопропанол	Етанол
Вода до очищення	420 мг/л	233 мг/л
Очищена вода з використанням TiO ₂	189,3 мг/л	52,3 мг/л
Очищена вода з використанням каталізатору Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,3 мг/л	0,1 мг/л

Після проведення 12 циклів очищення стічних вод всі каталізатори зберігали активність.

Висновок: проведені випробування показали, що розроблені каталізатори:

1. Відповідають усім вимогам, що висуваються до таких матеріалів.
2. Перспективні для використання в локальних системах очищення стічної води, що вміщує органічні сполуки.

Технолог з інновацій

Тимошенко Н.Д.

ТОР "КПД"
Випробування
АНАЛІТИЧНА ЛАБОРАТОРІЯ
РЕЄстраційний номер
МППУ
№214-07-ВЛ

ДОДАТОК Д

АКТ

Промислових випробувань фотокаталітичної активності феритів в технології
очищення стічних вод в промислових умовах

Розроблені доцентом кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ Фроловою Л.А. склади композиційних феритів пройшли дослідно-промислові випробування на пілотній установці впродовж 2 місяців у період з 15.10.20 по 15.12.20 р.

Виконані роботи з апробації технології очищення стічних вод від синтетичних та природних барвників (куркумін, індигокармін, метиленовий синій, тартазін) із застосуванням композиційних феритних фотокаталізаторів, що вміщують катіони кобальту, мангану і нікелю.

Проводили очищення стічних вод із початковою концентрацією забруднювачів у стічній воді 25,4-8,1 мг/л, концентрація фотокаталізатора 0,1 г/дм³. Об'єм проби води для аналізу становив 0,5 дм³. Температура стічної води 18 °С. Кількість паралельних вимірювань 5 проб. Вміст забруднювача визначали фотоколориметричним методом. За результатами аналізу вміст барвників в очищеному розчині склав 0,1-0,06 мг/л, що відповідає встановленим нормам. Кількість циклів – 5 . Після закінчення останньої стадії очищення стічних вод, фотокаталізатор відокремлювався, а очищені від органічних барвників стічні води насосом подавались в систему оборотного водопостачання.

В ході випробувань було встановлено, що використання композиційних феритів кобальту, мангану і нікелю у якості фотокаталізаторів забезпечує знебарвлення та очищення промислових стічних вод від барвників.

На основі отриманих результатів апробації можна зробити висновок про ефективність використання феритних фотокаталізаторів для очищення стоків від барвників в промислових умовах.

Генеральний директор
ПрАТ "ІНТЕРКОРН КОРН
ПРОСЕСІНГ ІНДАСТРІ"



І.О. Козловський

ДОДАТОК Е

Затверджую

Начальник очисних споруд
Центральної станції аерації

КП «Дніпроводоканал»

І.В. Афоніна



АКТ

випробувань зразків фотокаталізаторів

В період з 21.12.2020 по 24.12.2020 року на центральній станції аерації КП «Дніпроводоканал» проведені випробування фотокаталітичної активності феритових фотокаталізаторів, що були синтезовані на кафедрі технології неорганічних та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» доцентом Фроловою Лілією Анатоліївною. Феритові фотокаталізатори очищення стічних вод представляють собою дисперсні порошкові магнітні матеріали, що є нетоксичними, стійкими у водних розчинах та легко відокремлюються від стічної води.

Розроблені фотокаталізатори, які мали склад $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x=0,1-1,0$), показали високу каталітичну активність на ділянці очищення стічних вод, що вміщують азот амонійний.

Фотокаталізатори були використані в процесі очищення шляхом завантаження фотокаталізатору концентрацією 100 г/м^3 в проби води, що подавалися на очищення. Початковий вміст азоту амонійного складав $15,84 \text{ мг/л}$.

Ступінь очищення складав $98,6\%$ при обробці впродовж 3 годин стічної води (фотокаталізатор ZnFe_2O_4).

Завідувач лабораторії

М.В. Грановська

ДОДАТОК Є

Розрахунок техніко-економічних показників

Є.1. Маркетингове дослідження ринку

Є.1 Виробнича програма

Виробнича програма підприємства – завдання по виробництву і реалізації певної кількості продукції в номенклатурі, асортименті і якості у встановлені терміни. Виробнича програма є одним з центральних розділів планування і регулювання економічної і господарської діяльності підприємства. На основі цього розділу визначають потребу в трудових, матеріальних і інших виробничих ресурсах, він робить великий вплив на плани розвитку техніки, капітальних будівництв, рентабельності виробництва і фінансів підприємства.

Таблиця Є.1 - Виробнича програма по виробництву товарної продукції і формування портфеля замовлень на продукцію цеху

Найменування продукції	Натуральна одиниця вимірювання	Річний випуск продукції в натуральному виразі		Оптова ціна за одну натуральну одиницю продукції, грн	Вартість річного об'єму товарної продукції, тис. грн	
		базовий	проектний		базова	проектна
CoFe ₂ O ₄	т	93	100	120000,00	11160	12000

Проектом передбачено випуск продукції «CoFe₂O₄» у кількості 100 т на рік, вартість річного об'єму товарної продукції 120 млн. грн.

Є.2 Визначення необхідної кількості основного технологічного устаткування і потужності цеху

Враховуючи специфіку технології виробництва CoFe_2O_4 і особливості експлуатації обраного основного обладнання прийнято режим безперервний роботи у 3 зміни по 8 годин.

Виходячи з прийнятого для цеху режиму роботи, розраховується ефективний фонд часу роботи основного технологічного устаткування – $T_{\text{еф.}}$:

$$T_{\text{еф.}} = (T_{\text{к}} - T_{\text{в}} - T_{\text{св}}) \times t_{\text{зм}} \times n_{\text{зм}} - T_{\text{тпп}} - T_{\text{ппр}}, \quad (\text{Є.1})$$

де $T_{\text{к}}$ – річний календарний фонд часу, 365 днів;

$T_{\text{в}}$ – кількість вихідних днів протягом року;

$T_{\text{св}}$ – кількість святкових днів протягом року;

$t_{\text{зм}}$ – тривалість робочої зміни, обумовлена графіком роботи підприємства, годин на день;

$n_{\text{зм}}$ – кількість робочих змін на добу, встановлена за графіком роботи підприємства;

$T_{\text{тпп}}$ – технологічно неминучі перерви в роботі основного устаткування, годин на рік;

$T_{\text{ппр}}$ – час простою основного устаткування у планово-запобіжних ремонтах, годин на рік; $T_{\text{ппр}} = 100$ годин/рік.

$$T_{\text{еф.}} = (365 - 0 - 0) \times 8 \times 3 - 100 = 8660 \text{ годин /рік}$$

Знаючи годинну продуктивність устаткування та фонд часу його ефективної роботи протягом року, розраховуємо необхідну для виконання виробничої програми кількість його одиниць – N :

$$N = \frac{Q}{P \cdot T_{ef.}}, \quad (\text{Є.2})$$

де Q – річний обсяг виробництва продукції в натуральному вираженні відповідно до встановленої виробничої програми, нат. одиниць;

P – паспортна годинна продуктивність устаткування, нат. одиниць,
 $P_{\text{пасп}} = 0,01160$ т/годину

$$N = \frac{100}{0,01160 \cdot 8660} \approx 1 \text{ одиниця}$$

Потужність цеху, т/рік:

$$\Pi = P_{\text{пасп.}} \cdot T_{ef.} \cdot N, \quad (\text{Є.3})$$

$$\Pi = 0,01160 \cdot 8660 \cdot 1 = 100,456 \text{ т / рік}$$

Ступінь сформованості виробничої програми оцінюємо за коефіцієнтом використання виробничих потужностей підприємства ($k_{\text{ВП}}$) за формулою (Є.4):

$$k_{\text{ВП}} = \frac{Q}{\Pi}, \quad (\text{Є.4})$$

$$k_{\text{ВП}} = \frac{100}{100,456} = 0,995$$

Для оцінки ефективності використання виробничого обладнання при виготовленні певного виду продукції необхідно обчислити коефіцієнт екстенсивного використання обладнання ($k_{\text{ЕКС}}$), коефіцієнт інтенсивного використання обладнання ($k_{\text{ІНТ}}$), інтегральний коефіцієнт ($k_{\text{ІНТЕГР}}$) та резерв потужності (R_{Π}) за формулами (Є.5 – Є.8):

$$k_{\text{ЕКС}} = \frac{T_{ef}}{T_{ном}}, \text{ частка одиниці,} \quad (\text{Є.5})$$

$$k_{\text{ІНТ}} = \frac{P_{\phi}}{P_{\text{пасп}}}, \text{ частка одиниці,} \quad (\text{Є.6})$$

$$k_{\text{ІНТЕГР}} = k_{\text{ЕКС}} \cdot k_{\text{ІНТ}}, \text{ частка одиниці,} \quad (\text{Є.7})$$

$$R_{\Pi} = 1 - k_{\text{ІНТЕГР}}, \text{ частка одиниці,} \quad (\text{Є.8})$$

де R_{Φ} – фактична продуктивність одиниці устаткування, яке бере участь у виготовленні цільової продукції, нат. од. на годину.

$$N = \frac{100}{8660 \cdot 1} = 0,01155 \text{ т/годину}$$

На основі отриманих показників слід зробити висновок щодо ефективності сформованої за ринковими потребами виробничої програми підприємства.

$$k_{\text{ЕКС}} = \frac{8660}{365 \cdot 8 \cdot 3} = 0,989$$

$$k_{\text{ІНТ}} = \frac{0,01155}{0,01160} = 0,995$$

$$k_{\text{ІНТЕГР}} = 0,989 \cdot 0,995 = 0,984$$

$$R_{\Pi} = 1 - 0,984 = 0,016$$

На підставі отриманих даних можна зазначити, що обладнання використовується на 98,9% за часом роботи, на 99,5% - за його продуктивністю. Узагальнюючий показник використання обладнання – інтегральний коефіцієнт – дорівнює 98,4%, а також є резерв потужності на 1,60%.

Є.3. Розрахунок капітальних інвестицій в модернізацію цеху та річної суми амортизаційних відрахувань

Потреба в капітальних вкладеннях визначає вартість основних фондів, необхідних для виробництва продукції, що передбачаються виробничою програмою цеху: будівель, споруд, передавальні пристрої, робочих машин і устаткування, підйомних – транспортних пристроїв, КІП і ін. Склад виробничих

фондів по групах приводиться в таблиці Є.2. Тут розраховано їх вартість і сума амортизаційних відрахувань.

Основні засоби розподілено за групами відповідно до Податкового Кодексу України. Амортизацію нарахована прямолінійним методом.

Таблиця Є.2 - Розрахунок суми капітальних вкладень і амортизаційних відрахувань

Група та вид основних засобів, тип, марка	Кількість	Первісна вартість одиниці основних засобів, грн	Сума, грн	Строк корисного використання об'єкта основних засобів (Т _{кв}), років	Річна сума амортизації (А), грн.
Група 3 (будівлі, споруди, передавальні пристрої)					
Будинок цеху	1	1000000	1000000	15	66666,67
Складські приміщення	1	630000	630000	15	42000,00
Трубопровід	1	500000	500000	15	33333,33
Газопровід	1	450000	450000	15	30000,00
Усього група 3		X	2580000	X	172000
Група 4 (машини та обладнання)					
Реактор-осаджувальник, ,	1	290000	290000	5	58000
Плазмовий реактор	1	225000	225000	5	45000
Фільтр	1	72000	72000	5	14400
Сушарка	1	10300	10300	5	2060
Млин	1	57000	57000	5	11400
Засоби автоматизації та ЕОМ		438000	357000	5	71400
Усього група 4		X	1011300	X	202260
Група 6 (інструмент, інвентар)					
Інструменти		13300	13300	4	3325
Витратні матеріали		16000	16000	4	4000
Усього група 6		X	29300	X	7325
РАЗОМ		X	3620600	X	381585

Річна сума амортизаційних відрахувань (A_i) розрахована на підставі даних про вартість основних засобів певної групи (F_i) та встановленого для цієї групи мінімально допустимого строку корисного використання ($T_{кв}$) у роках за формулою:

$$A_i = \frac{F_i}{T_{кв}}, \quad (Є.9)$$

де i – групи основних засобів підприємства.

Річна сума амортизації (A) дорівнює сумі амортизації всіх груп основних фондів:

$$A = \sum A_i, \text{ грн.} \quad (Є.10)$$

$$A = 381585,00 \text{ грн.}$$

Є.4. Обґрунтування чисельності персоналу цеху та розрахунок фонду оплати праці

В цьому розділі розраховані такі групи промислово-виробничого персоналу згідно з Класифікатором Професій (ДК 003:2010): кваліфіковані робітники з інструментом; робітники з обслуговування, експлуатації та контролювання за роботою технологічного устаткування, складання устаткування та машин; найпростіші професії, технічні службовці, фахівці, керівники. Чисельність персоналу цеху визначено виходячи з особливостей обслуговування техніки, організації праці і виробництва, структури управління.

Розрахунок чисельності персоналу починають із складання балансу робочого часу одного облікового працівника, виходячи з графіку його роботи, тобто розраховують ефективний фонд роботи одного облікового працівника ($T_{ЕФ}$) за формулою:

$$T_{ЕФ} = (D_K - D_C - D_B - D_{ВДП} - D_{ХВ} - D_{ДО} - D_{ЦП} - D_{УВ}) \cdot T_{ЗМ}, \text{ годин,} \quad (Є.11)$$

де D_K – календарний період, днів (365 або 366 залежно від року);

D_C – кількість часу, який припадає на святкові дні (немає);
 D_B – кількість часу, який припадає на вихідні дні (91 день);
 $D_{ВІДП}$ – тривалість відпустки працівника (28 календарних днів);
 $D_{ХВ}$ – відсутність працівника через хворобу (4 дні);
 $D_{ДО}$ – виконання державних обов'язків (1 день);
 $D_{ЦП}$ – цілодобові простої (1 день);
 $D_{УВ}$ – період учбової відпустки (1 день).

За результатами обчислення ефективного річного фонду роботи облікового працівника складається баланс робочого часу у вигляді таблиці (наведено в таблиці Є.3):

Таблиця Є.3 - Баланс робочого часу

Показник	днів	годин
1. Календарний фонд	365	2920
– вихідні дні	91	728
– святкові дні	0	0
2. Номінальний фонд робочого часу	274	2192
Планові невиходи по причинах:		
– основні відпустки	28	224
– хвороби	3	40
– виконання державних обов'язків	1	8
– цілодобові простої	1	8
– навчальна відпустка	1	8
Разом невиходів	34	272
3. Ефективний фонд робочого часу	240	1920
Тривалість зміни		8

На підставі даних балансу робочого часу визначений коефіцієнт облікового складу, тобто переходу від явочної чисельності до облікової. Він передбачає необхідний резерв на підміну робітників під час їх відсутності на робочому місці з поважних причин:

$$K_o = \frac{T_{\text{НОМ}}}{T_{\text{ЕФ}}} \quad (\text{Є.12})$$

$$K_o = \frac{274}{240} = 1,142$$

На апаратурних і агрегатних роботах чисельність основних робітників, визначається за нормами обслуговування (у хімічній, нафтопереробній, металургійній промисловості та ін.):

$$Ч_{\text{обл}} = \frac{N \cdot n_{\text{зм}}}{H_o} \cdot K_o, \quad (\text{Є.13})$$

де H_o – норма обслуговування, тобто кількість одиниць устаткування, яке має обслуговуватися одним робітником або бригадою робітників.

При безперервному графіку роботи підприємства (4-х бригадному, 3-х змінному) до розрахованої у такий спосіб облікової чисельності додається чисельність ще однієї бригади робітників.

Чисельність робітників найпростіших професій, для яких не можна установити обсяг робіт, норму обслуговування, розраховується за робочими місцями. Сюди можна віднести: кранівників, комірників, комплектувальників та ін.

Чисельність керівників, фахівців і службовців цеху визначено з передбаченої адміністративно-управлінської структури цеху, складу і функцій конкретних структур. Для розрахунку чисельності робітників цих категорій найчастіше використовують нормативний метод, який ґрунтується на застосуванні нормативів навантаження, обслуговування, керованості та їх чисельності.

Розрахунок чисельності основних виробничих працівників цеху занесений до таблиці Є.4.1.

Таблиця Є.4.1 - Чисельність основних виробничих працівників

Найменування професій робочих	Розряд	Наявна кількість людей, ос.		Штатна чисельність робітників, осіб	Обліковий-ний коефіцієнт $K_{сп.}$	Облікова чисельність працівників, ос.
		на зміну	на добу			
Робітники з обслуговування, експлуатації та контролювання за роботою технологічного устаткування, складання устаткування та машин (апаратники різних розрядів)	6	1	3	4	1,142	5
Кваліфіковані робітники з інструментом (оператор КВП)	5	1	3	4	1,142	5
Найпростіші професії (комірник, прибиральниця, вантажник)	-	4	4	4	-	4
Всього	-	6	10	12	-	14

Розрахунок річного фонду заробітної плати (грн./рік) здійснено за професійними групами персоналу, виходячи із середньомісячної заробітної плати.

Фонд заробітної плати для окремої професійно-кваліфікаційної групи персоналу визначено за формулою:

$$\Phi ЗП_{\text{ОСН}} = ЗП_{\text{СРМІС}} \cdot Ч_{\text{ОБ}} \cdot Т, \text{ грн}, \quad (\text{Є.14})$$

де $ЗП_{\text{СРМІС}}$ – середньомісячна заробітна плата конкретної професійно-кваліфікаційної групи персоналу, грн/місяць;

$Ч_{\text{ОБ}}$ – облікова чисельність персоналу даної професійно-кваліфікаційної групи, чол.;

$Т$ – тривалість періоду, за який персоналу даної професійно-кваліфікаційної групи нараховується заробітна плата, місяці.

Результати розрахунків занесені до таблиці Є.4 та Є.5

Таблиця Є.4 – Розрахунок річного фонду заробітної плати робітників

Групи персоналу і професії	Середньомісячна зарплата, грн./міс	Облікова чисельність, чол.	Місяців за рік	Річний фонд зарплати, грн./рік
Робітники з обслуговування, експлуатації та контролювання за роботою технологічного устаткування, складання устаткування та машин (апаратники різних розрядів)	16500,0	5	12	990000
Кваліфіковані робітники з інструментом (оператор КВП)	11200,0	5	12	672000
Найпростіші професії (комірник, прибиральниця, вантажник)	6500,00	4	12	312000
Всього:	-	54		1974000

Таблиця Є.5 – Розрахунок річного фонду заробітної плати керівників, фахівців та службовців

Групи персоналу і професії	Середньомісячна зарплата, грн./міс	Облікова чисельність, чол.	Місяців за рік	Річний фонд зарплати, грн./рік
Керівники (начальник цеху, заступник начальника цеху, начальник лабораторії, начальники змін)	21000,0	15	12	252000
Фахівці (технологи, енергетики, економісти)	18000,0	1	12	216000
Технічні службовці (табельник)	8000,00	1	12	96000
Всього:		10		564000

Фонд оплати праці персоналу на підприємстві складається з фонду заробітної плати робітників ($\Phi ЗП_p$), керівників, фахівців і технічних службовців ($\Phi ЗП_{\text{кфс}}$):

$$\Phi ЗП_{\text{пвп}} = \Phi ЗП_p + \Phi ЗП_{\text{кфс}}, \text{ грн.} \quad (\text{Є.15})$$

$$\Phi ЗП_{\text{пвп}} = 1974000,00 + 564000,00 = 2538000,00$$

Після розрахунку фонду оплати праці підприємства визначено середню заробітну плату за місяць за формулою:

$$\overline{ЗП}_{\text{міс}} = \frac{\Phi ЗП_{\text{пвп}}}{\text{Ч}_{\text{пвп}} \cdot 12}, \text{ грн.} \quad (\text{Є.16})$$

$$\overline{ЗП}_{\text{міс}} = \frac{2538000,00}{17 \cdot 12} = 12441,18 \text{ грн./особу}$$

За результатами розрахунків середня заробітна плата за проектними даними складає 12441,18 грн./особу.

Є.5. Розрахунок собівартості продукції

Для розрахунку величини і складу витрат на виробництво продукції визначається його собівартість. У залежності від технологічних особливостей виробництва і методу обліку, який застосовується на базовому підприємстві, складено калькуляцію собівартості одиниці продукції.

В таблиці Є.6 наведено дані матеріального балансу, які використано для розрахунку калькуляції.

Таблиця Є.6 - Дані матеріального балансу витрат сировини, матеріалів та напівфабрикатів

Найменування	Од. вим.	Витрати	
		На 1 тону	На річний випуск 100 тонн
Ферум(II) сульфат	тонн	1,29368	129,3680
Кобальт(II) сульфат	тонн	0,65957	65,9570
Натрій гідроксид	тонн	1,1456	114,56
Азот N ₂		0,068085	6,8085

Статті 1÷7: для того щоб знайти загальні витрати на основну сировину та матеріали, напівфабрикати, паливо та енергію в собівартості продукції – виробничі запаси (C_{CM}), використано формулу (Є.17):

$$C_{CM} = Q_{\Phi} \cdot \sum_{i=1}^n H_{CM_i} \cdot \Pi_{CM_i}, \text{ грн}, \quad (\text{Є.17})$$

де H_{CM_i} – норми витрат виробничих запасів на виробництво продукції, в натуральних одиницях (тонна);

Π_{CM_i} – ціна одиниці сировини чи матеріалів, грн./т;

Q_{Φ} – обсяг виробництва продукції в натуральних одиницях (тоннах), тобто виробнича програма підприємства.

Стаття 8 «Заробітна плата основних виробничих робітників (прямі витрати на оплату праці)» – за даними таблиці Є.5:

$$ЗП_{ОСНВП} = 990000,00 \text{ грн.}$$

Таблиця Є.6 – Калькуляція собівартості продукції

Найменування продукції CoFe_2O_4 (ферит кобальту)

Обсяг виробництва за рік 100 тонн

Калькуляційна одиниця 1 тонна

№ п/п	Найменування статей затрат	Од. вим.	Ціна за одиницю ресурсів, грн	Витрати			
				На одиницю продукції		На річний випуск	
				у натуральному вираженні	сума, грн	у натуральному вираженні	сума, грн.
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Сировина та матеріали				139666,23		13966623,00
	Сульфат ферум (II)	тонн	4000,00	1,29368	5174,72	129,368	517472,00
	Сульфат кобальта (II)	тонн	200000,00	0,65957	131914,00	65,9570	13191400,00
	Гідроксид натрію	тонн	2228,00	1,1456	2553,00	1145,6	255300,00
	Азот	тонн	360,00	0,068085	24,51	6,8085	2451,00
2	Допоміжні матеріали		0,00	0	0,00		0
3	Напівфабрикати		0	0	0,00	0	0,00
	Разом (статті 1÷3)				139666,23		13966623,00
4	Електроенергія	кВт·год	3,168	17,30	54,81	1730	5480,64
5	Паливо	м ²	9,918	0	0,00	0	0
6	Вода	м ³	13,32	2,16	28,77	216	2877,12
7	Пара	Гкал	2127,98	0	0,00	0	0
	Разом (статті 4÷7)				83,58		8357,76
	Всього прямих матеріальних витрат				139749,81		13974980,76
8	Заробітна плата основних виробничих робітників (прямі витрати на оплату праці)				9900,00		990000,00
9	Інші прямі витрати				4273,85		427385,00
9.1	Відрахування від заробітної плати основних виробничих				2178		217800,00

№ п/п	Найменування статей затрат	Од. вим.	Ціна за одиницю ресурсів, грн	Витрати			
				На одиницю продукції		На річний випуск	
				у натуральному вираженні	сума, грн	у натуральному вираженні	сума, грн.
1	2	3	4	5	6	7	8
	робітників						
9.2	Амортизація активної частини основних засобів				2095,85		209585,00
10	Загальновиробничі витрати, в тому числі:				22724,26		2272426
10.1	Витрати на підготовку та освоєння виробництва				750		75000,00
10.2	Витрати на утримання та експлуатацію обладнання				2236		223600,00
10.3	Витрати на управління виробництвом				10687,8		1068780,00
10.4	Витрати на обслуговування виробничого процесу				3806,40		380640,00
10.5	Інші загальновиробничі витрати				5244,06		524406,00
	Виробнича собівартість				176647,92		17664791,76
11	Адміністративні витрати				9900,00		990000,00
12	Витрати на збут				19800,00		1980000,00
13	Інші операційні витрати				14850,00		1485000,00
	умовно-постійні витрати				62201,86		6220186,00
	Повна собівартість				221197,92		22119791,76

Стаття 9 «Інші прямі витрати»:

9.1 Для розрахунку статті «Відрахування від заробітної плати основних виробничих робітників» необхідно обчислити єдиний соціальний внесок (22,0% від нарахованої суми зарплати):

$$ВЗП_{ОСНВП} = 990000,00 \cdot 0,22 = 217800,00 \text{ грн.}$$

9.2 «Амортизація активної частини основних засобів» (згідно з Податковим Кодексом України: група 4 (машини та обладнання), група 5 (транспортні засоби), група 6 (інструмент, інвентар)) – таблиця 3.

$$A_{4,5,6} = 202260,00 + 0,00 + 7325,00 = 209585,00 \text{ грн.}$$

До складу статті 10 «Загальновиробничі витрати» (згідно з Положенням (Стандартом) бухгалтерського обліку № 16 «Витрати») відносять:

10.1 Витрати на вдосконалення технології й організації виробництва (оплата праці та відрахування на соціальні заходи працівників, зайнятих удосконаленням технології й організації виробництва, поліпшенням якості продукції, підвищенням її надійності, довговічності, інших експлуатаційних характеристик у виробничому процесі; витрати матеріалів, купівельних комплектуючих виробів і напівфабрикатів, оплата послуг сторонніх організацій тощо за даними базового підприємства:

$$ЗВВ = 75000,00 \text{ грн.}$$

10.2 «Витрати на утримання, експлуатацію та ремонт, страхування, операційну оренду основних засобів, інших необоротних активів загальновиробничого призначення»:

а) амортизація основних засобів загальновиробничого призначення – амортизаційні відрахування від вартості будівель та споруд (згідно з Податковим Кодексом України – група 3 – будівлі, споруди, передавальні пристрої):

$$A_3 = 223600,00 \text{ грн.}$$

б) витрати на ремонт будівель та споруд, які в цій роботі приймаються в сумі 2% від їх балансової вартості:

$$ВР_3 = 2580000,00 \cdot 0,02 = 51600,00 \text{ грн.}$$

10.3 «Витрати на управління виробництвом»:

а) витрати на заробітну плату керівників, фахівців та технічних службовців (табл. Є.6) з відрахуваннями у відповідні фонди за ставкою 22,0% від суми нарахованої заробітної плати по даним групам персоналу:

$$\Phi ЗП_{\text{кфТС}} = 564000,00 \cdot (1 + 0,22) = 688080,00 \text{ грн.}$$

б) витрати на охорону праці, техніку безпеки та охорону навколишнього природного середовища – у відсотках до фонду оплати праці усього персоналу цеха залежно від шкідливих умов праці – 15%:

$$В ОП = 2538,00 \cdot 0,15 = 380700,00 \text{ грн.}$$

10.4 «Витрати на обслуговування виробничого процесу»:

а) заробітна плата допоміжного персоналу та персоналу найпростіших професій підприємства (таблиця Є.4) з відрахуваннями (22,0% від суми їх зарплати):

$$\Phi ЗП_{\text{дп}} = 312000,00 \cdot (1 + 0,22) = 380640,00 \text{ грн.}$$

10.5 «Інші загальновиробничі витрати» (внутрішньозаводське переміщення матеріалів, деталей, напівфабрикатів, інструментів зі складів до цехів і готової продукції на склади; нестачі незавершеного виробництва; нестачі і втрати від псування матеріальних цінностей у цехах; оплата простоїв тощо) – розраховуються у розмірі не більше 30% суми витрат по пунктах 10.1–10.4:

$$\begin{aligned} IЗВВ &= 0,30 \cdot (75000 + 223600 + 1068780 + 380640) = \\ &= 524406,00 \text{ грн.} \end{aligned}$$

До виробничої собівартості продукції (робіт, послуг) включаються: прямі матеріальні витрати; прямі витрати на оплату праці; інші прямі витрати; загальновиробничі витрати.

$$C_{\text{ВИРОБН}} = 17664791,76 \text{ грн.}$$

Крім вищезазначених необхідно визначити такі витрати:

– адміністративні витрати як 100% від фонду заробітної плати основних виробничих робітників:

$$AB = 990000,00 \cdot 1,0 = 990000,00 \text{ грн.}$$

– витрати на збут як 200% від фонду заробітної плати основних виробничих робітників:

$$BЗб = 990000,00 \cdot 2,0 = 1980000,00 \text{ грн.}$$

– інші операційні витрати як 150% від фонду заробітної плати основних виробничих робітників:

$$IOB = 990000,00 \cdot 1,5 = 1485000,00 \text{ грн.}$$

Сума виробничої собівартості, адміністративних витрат, витрат на збут і інших операційних витрат складають умовно повну собівартість продукції.

$$C_{\text{ПОВНА}} = 22\,119\,791,76 \text{ грн.}$$

На підставі внесеної до таблиці Є.7 інформації здійснено аналітичні розрахунки головних витратних показників роботи підприємства:

а) сума змінних витрат (C_{3M}) у собівартості продукції за формулою (18):

$$C_{3M} = \sum_{i=1}^n B_{3i}, \text{ грн.}, \quad (\text{Є.18})$$

де B_{3i} – змінні витрати на виробництво продукції, які залежать від обсягів змін виробництва продукції. До них віднесено: прямі матеріальні витрати; прямі витрати на оплату праці з відрахуваннями, інші прямі витрати; змінні загальновиробничі (витрати) – статті 10.1, 10.2 б, 10.4:

$$\begin{aligned} C_{3M} &= 139749,81 + 9900,00 + 4273,85 + 750,00 + 5166,00 + 3806,40 = \\ &= 158996,06 \text{ грн.} \end{aligned}$$

$$ПВС_{зм} = \frac{158996,06 \cdot 100\%}{221197,92} = 71,88\%$$

б) сума умовно-постійних витрат ($C_{уп}$) у собівартості продукції визначено за формулою (Є.19):

$$C_{уп} = \sum_{j=1}^n B_{пj}, \text{ грн.}, \quad (\text{Є.19})$$

де $B_{пj}$ – умовно-постійні витрати у собівартості продукції, які не залежать від змін обсягів виробництва продукції. До них віднесено: постійні загальновиробничі (витрати) – статті 10.2 а, 10.3, 10.5; адміністративні витрати, витрати на збут, інші операційні витрати:

$$\begin{aligned} C_{уп} &= 1720000 + 1068780 + 524406 + 990000 + 1980000 + 1485000 = \\ &= 6220186,00 \text{ грн.} \end{aligned}$$

$$ПВС_{уп} = \frac{6220186,00 \cdot 100\%}{22119791,76} = 28,12\%$$

Після розрахунку суми змінних та умовно-постійних витрат на виробництво продукції слід обчислюємо їх питому вагу в загальній виробничій собівартості виробництва продукції.

На основі обчислених показників робиться висновок щодо матеріалоемності (M_{ϵ}), енергоемності (E_{ϵ}), зарплатоемності ($ЗП_{\epsilon}$) досліджуваного виробництва за формулами (Є.20 – Є.22):

$$M_{\epsilon} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{смi}}{Ц_{од} \cdot Q_{\phi}}, \text{ грн/грн}, \quad (\text{Є.20})$$

$$E_{\epsilon} = \frac{C_{\epsilon}}{Ц_{од} \cdot Q_{\phi}}, \text{ грн/грн}, \quad (\text{Є.21})$$

$$ЗП_{\epsilon} = \frac{\sum ЗП_i}{Ц_{од} \cdot Q_{\phi}}, \text{ грн/грн}, \quad (\text{Є.22})$$

де ΣC_{CMi} – сукупні витрати на сировину, матеріали, напівфабрикати, необхідні для виготовлення певної продукції (без енерговитрат) (табл.Є.6);

C_E – витрати на енергію при виробництві певної продукції (табл.Є.6);

$\Sigma \Pi_i$ – витрати на заробітну плату всього виробничо-промислового персоналу (табл. Є.4 і табл. Є.5).

$$M_{\epsilon} = \frac{13\,974\,980,76}{25\,800\,000,00} = 0,54 \text{ грн./грн.}$$

$$E_{\epsilon} = \frac{8357,76}{25\,800\,000,00} = 0,0003 \text{ грн./грн.}$$

$$\Pi_{\epsilon} = \frac{2\,538\,000,00}{25\,800\,000,00} = 0,10 \text{ грн./грн.}$$

Отже, з розрахунків виходить, що продукцію « CoFe_2O_4 » можна віднести до матеріалоемних та зарплатоемних видів.

На підставі одержаної калькуляції розраховується беззбитковий обсяг виробництва (Q_B) для умов поточного економічного стану підприємства за формулою (Є.23):

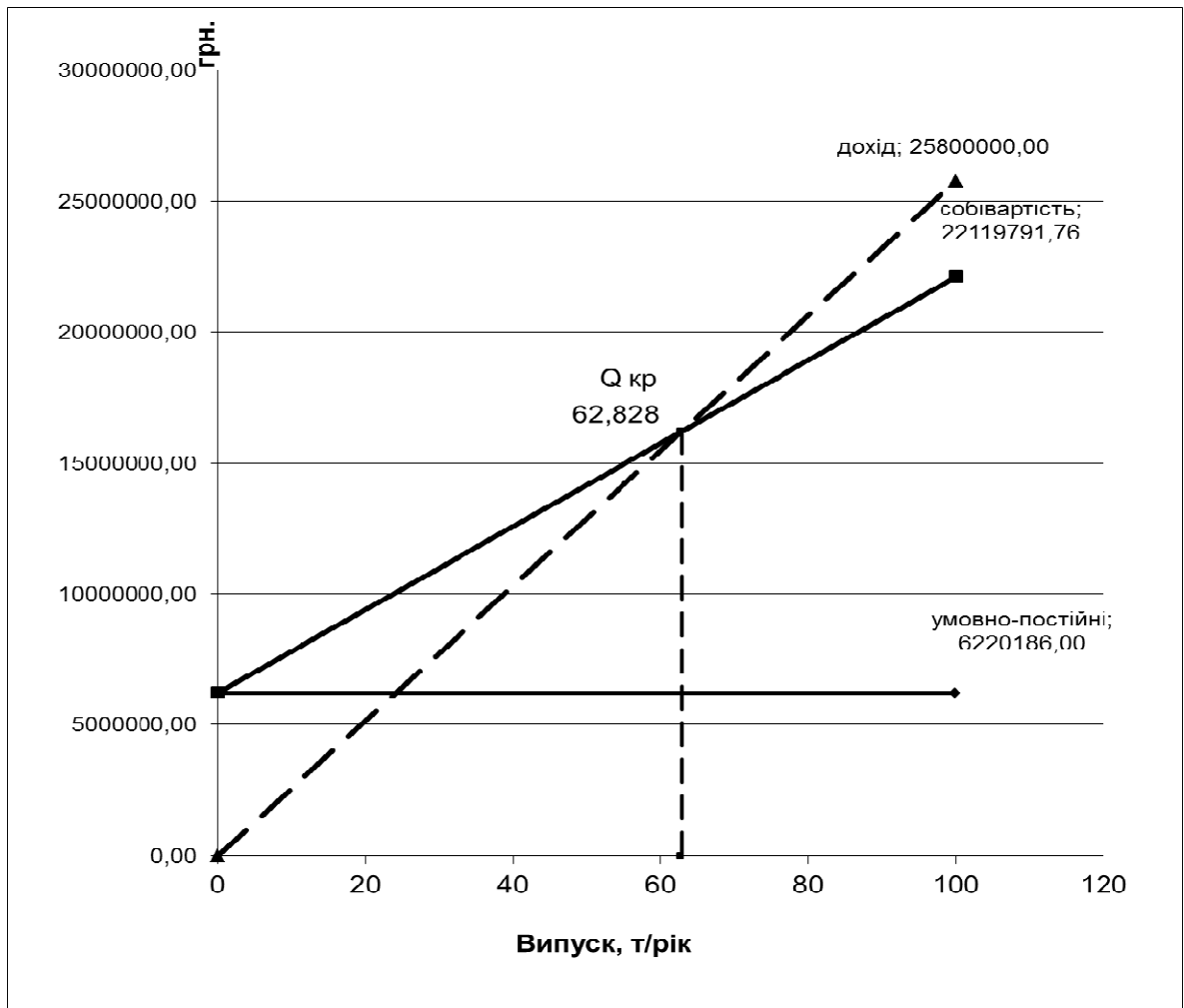
$$Q_B = \frac{C_{\text{уП}}}{\Pi_{\text{ОД}} - C_{\text{зМод}}}, \text{ у тоннах,} \quad (\text{Є.23})$$

де $C_{\text{уП}}$ – сума умовно-постійних витрат на виробництво річного обсягу продукції, грн; $C_{\text{уП}} = 6220186,00$ грн./рік.

$C_{\text{зМод}}$ – сума змінних витрат, що припадає на одиницю виробленої продукції, грн/тонну; $158996,06$ грн./тонн.

$$Q_B = \frac{6220186,00}{258000,00 - 158996,06} = 62,828 \text{ тонн/рік}$$

За підсумками розрахунків виконано рисунок Є.1.



Розрахунок і графічне зображення підтверджують, що критичний обсяг виробництва менше проектного, отже, підприємство буде отримувати прибуток.

Є.6 Визначення ефективності проекту модернізації цеху

Для оцінки ефективності проекту слід визначити наступні показники:

а) обсяг виробництва продукції в натуральному вираженні (виробнича програма підприємства) Q_{Φ} :

$$Q_{\Phi} = 100 \text{ тонн/рік}$$

б) обсяг товарної продукції підприємства ТП, яка розраховується як добуток ціни одиниці виготовленої продукції ($\Pi_{\text{од}}$) на її обсяг в натуральному вираженні Q_{Φ} :

$$ТП = 100 \cdot 258000,00 = 25\,800\,000,00 \text{ грн./рік}$$

в) фондovіддача (f_B), яка розраховується шляхом ділення обсягів товарної продукції (ТП) на середньорічну вартість основних виробничих засобів підприємства всіх груп ($\Phi_{\text{ср}}$), тобто за формулою (24):

$$f_B = \frac{ТП}{\Phi_{\text{ср}}}, \quad (\text{Є.24})$$

$$f_B = \frac{25\,800\,000,00}{3\,620\,600,00} = 7,13 \text{ грн./грн.}$$

г) фондоємність ($f_{\text{Є}}$), яка розраховується як показник, зворотний показнику фондovіддачі, тобто за формулою (25):

$$f_{\text{Є}} = \frac{1}{f_B} = \frac{\Phi_{\text{ср}}}{ТП}, \quad (\text{Є.25})$$

$$f_{\text{Є}} = \frac{1}{7,13} = 0,14 \text{ грн./грн.}$$

д) собівартість обсягу виготовленої продукції $C_{\text{ЗАГ}}$ (табл. Є.6):

$$C_{\text{ПОВНА}} = 22\,119\,791,76 \text{ грн.}$$

е) собівартість одиниці виготовленої продукції $C_{\text{од}}$ (табл. Є.6):

$$C_{\text{ПОВНА}}^{\text{од}} = 221\,197,92 \text{ грн./тонну}$$

є) витрати на 1 грн. товарної продукції ($z_{ТП}$) розраховуються шляхом ділення собівартості товарної продукції ($C_{ЗАГ}$) на її обсяг (ТП), тобто за формулою (Є.26):

$$z_{ТП} = \frac{C_{ЗАГ}}{ТП}, \text{ грн./грн}; \quad (\text{Є.26})$$

$$Z_{ТП} = \frac{22\,119\,791,76}{25\,800\,000,00} = 0,86 \text{ грн./грн.}$$

ж) продуктивність праці виробничих працівників ($ПТ_{ПР}$) та продуктивність праці всього виробничо-промислового персоналу ($ПТ_{ВПП}$), які розраховуються шляхом ділення виготовленої товарної продукції (ТП) на кількість виробничих працівників ($ч_{ПР}$) чи штат виробничо-промислового персоналу ($ч_{ВПП}$) (винайдені по табл. 2 та табл. 3) за формулами (Є.27 – Є.28):

$$ПТ_{ПР} = \frac{ТП}{ч_{ПР}}, \text{ грн./людину}, \quad (\text{Є.27})$$

$$ПТ_{ВПП} = \frac{ТП}{ч_{ВПП}} = \frac{ТП}{ч_{ПР} + ч_{К}}, \text{ грн./людину}; \quad (\text{Є.28})$$

$$ПТ_{ПР} = \frac{25\,800\,000,00}{14} = 1842\,857,10 \text{ грн./особу}$$

$$ПТ_{ВПП} = \frac{25\,800\,000,00}{17} = 1517\,647,10 \text{ грн./особу}$$

з) фондоозброєність праці $f_{П}$ – співвідношення активної частки середньорічної вартості основних виробничих фондів $\Phi_{СР}$ (тобто 4, 5, 6 груп основних виробничих засобів і чисельності виробничо-промислового персоналу підприємства ($ч_{ВПП}$)) – розраховується за формулою (Є.29):

$$f_{\Pi} = \frac{\Phi_{CP (IV,V,VI)}}{q_{ВПП}}, \text{ грн/людину}; \quad (\text{Є.29})$$

$$f_{\Pi} = \frac{1040600,00}{17} = 61211,76 \text{ грн/особу}$$

і) прибуток від господарської діяльності підприємства (Π), який розраховується як різниця між обсягом товарної продукції (ТП) та її собівартістю ($C_{ЗАГ}$), тобто за формулою (Є.30), і потім порівнюється із запланованим прибутком ($\Pi_{ПЛ}$):

$$\Pi_{\Phi} = \text{ТП} - C_{ЗАГ}, \text{ грн.} \quad (\text{Є.30})$$

$$\Pi_{\Phi} = 25\,800\,000,00 - 22\,119\,791,76 = 3\,680\,208,24 \text{ грн/рік}$$

к) фактична рентабельність виготовленої продукції (R_{Φ}), яка розраховується шляхом ділення фактично отриманого прибутку (Π_{Φ}) на сукупні витрати на її виробництво ($C_{ЗАГ}$), тобто за формулою (Є.31), і потім порівнюється з нормативним рівнем рентабельності (R_H):

$$R_{\Phi} = \frac{\Pi_{\Phi}}{C_{ЗАГ}} \cdot 100\%, \text{ \%}. \quad (\text{Є.31})$$

$$R_{\Phi} = \frac{3\,680\,208,24}{22\,119\,791,76} \cdot 100\% = 16,64\%$$

л) термін окупності капітальних вкладень:

$$T_{OK} = \frac{K}{\Pi} \quad (\text{Є.32})$$

$$T_{OK} = \frac{3\,620\,600,00}{3\,680\,208,24} = 0,98 \approx 1,0 \text{ рік}$$

За даними розрахунків, необхідно складено підсумкову таблицю, яка характеризує ефективність впровадження проекту.

Таблиця Є.7 - Зведені економічні показники

№ з/п	Показник	Од. вим.	База	Проект	Відхилення	
					Абс.	Відн.
1	Обсяг виробництва продукції:					
	– у натур. вираженні	тонн	93	100	7	7,53
	– у вартісному вираженні	тис. грн.	23994	25800	1806	7,53
2	Собівартість товарної продукції	тис. грн.	21006,82	22119,79	1112,97	5,3
3	Собівартість 1 тонни продукції	грн.	225879,78	221197,92	-4681,86	-2,07
4	Витрати на 1 грн товарної продукції	грн/грн	0,88	0,86	-0,02	-2,07
5	Чисельність основних виробничих працівників	осіб	14	14	0	0
6	Чисельність виробничо-промисло-вого персоналу	осіб	17	17	0	0
7	Продуктивність праці основних виробничих працівників	грн/особу	1713857	1842857	129000	7,53
8	Продуктивність праці виробничо-промислового персоналу	грн/особу	1411412	1517647	106235	7,53
9	Термін окупності	років	1,21	0,98	-0,23	
10	Рентабельність продукції	%	14,22	16,64	2,42	

Після впровадження проекту випуск продукції становитиме 100 тонн на рік, що у вартісному вираженні дорівнює 25,8 млн. грн.

Собівартість товарної продукції підприємства за розрахунками буде 22119,79 тис. грн., а одиниці продукції – 22119,79 грн./тонну, що менше базового значення на 2,07%. Витрати на одиницю продукції – 0,86 грн./грн.

Для впровадження проекту потрібні капітальні вкладення на суму 3620,6 тис. грн., які мають окупитись протягом 1,0 року.

ДОДАТОК Ж

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи,
д-р хім. наук, професор

О. Харченко



АКТ

Впровадження у навчальний процес ДВЗ УДХТУ

результатів дисертаційної роботи

Фролової Лілії Анатоліївни

**«Фізико-хімічні основи гідрофазної технології одержання шпінельних
феритів 3d-металів»**

Цим актом засвідчується, що результати дисертаційної роботи Фролової Лілії Анатоліївни за темою «Фізико-хімічні основи гідрофазної технології одержання шпінельних феритів 3d-металів» використовуються при викладанні лекційних курсів, лабораторних та практичних занять на кафедрі технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ.

Декан факультету ХТ та Е

к.х.н., доцент



Д.А. Сухомлин

Завідувач кафедрою ТНРтаЕ



І.Л. Коваленко