

АНОТАЦІЯ

Старко І. Ю. Синтез, структурно-морфологічні характеристики та адсорбційні властивості La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Міністерство освіти і науки України, м. Івано-Франківськ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена синтезу мезопористих La- і Gd- вмісних нікель-кобальтових феритів, а також впливу іонів La(III) та Gd(III) на структурно-морфологічні, адсорбційні та каталітичні властивості нікель-кобальтових феритів. У роботі синтезовано La- та Gd-вмісні нікель-кобальтові ферити двома методами: золь-гель самозайманням та методом відновного співосадження. Досліджено структуру, морфологію, величину питомої поверхні, адсорбційні (видалення барвника та антибіотика з водного розчину) та каталітичні (розклад гідроген пероксиду) властивості досліджуваних La- та Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів.

Актуальність дисертаційного дослідження полягає в необхідності створення нових функціональних матеріалів із контрольованими морфологічними параметрами для використання у адсорбційних та каталітичних процесах з метою очищення забрудненої води. При цьому використання нікель-кобальтового фериту, як базового, є доцільним із кількох причин: він має високу намагніченість насичення, що дозволяє використовувати магнітну сепарацію після процесів адсорбції чи каталізу; іони Ni(II) та Co(II) можуть розподілятися між А- та В-позиціями шпінельної ґратки, забезпечуючи іонний обмін та високу провідність; має високу термічну та хімічну стабільність і зберігає структуру в умовах агресивних середовищ; легко піддається модифікації, що важливо при введенні іонів рідкісноземельних елементів з метою регулювання його поверхневих та адсорбційних характеристик шляхом ізоморфного заміщення.

Тому синтез мезопористих феритів, які містять іони рідкісноземельних елементів, удосконаленими методами з метою їх застосування у очищенні води і обумовило актуальність дисертаційного дослідження.

У дисертаційній роботі синтезовано La-вмісні Ni-Co ферити складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0; 0,01; 0,025; 0,05$) методом золь-гель самозаймання, які досліджували як адсорбенти для видалення барвника Конго червоного і як каталізatori розкладу гідроген пероксиду. Наявність іонів La(III) призводила до зменшення як параметра елементарної комірки, так і розміру кристалітів з 45 до 23 нм. ІЧ спектри виявили дві смуги поглинання в діапазоні $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, що вказує на формування структури шпінелі та введення іонів La(III) в кристалічну ґратку. Адсорбційні дослідження, проведені на La-вмісних Ni-Co феритах, показали, що наявність іонів La(III) покращує їх адсорбційні властивості щодо видалення барвника Конго червоного. Максимальна адсорбційна здатність спостерігається для зразка з $x(\text{La})=0,025$ та становить 39 мг/г. Отримані дані добре узгоджуються з моделлю Ленгмюра. Розрахунок вільної енергії адсорбції (22–25 кДж/моль) вказує на хемосорбцію молекул Конго червоного на La-вмісних феритах. Ефективність видалення барвника Конго червоного для найактивнішого зразка досягла 98%. В процесі розкладу гідроген пероксиду найактивнішим виявився зразок NiCoLa-25, який розклав H_2O_2 на 94%.

Досліджено, що іон Gd(III) має значний вплив на структуру, морфологію та адсорбційні властивості Ni-Co фериту, синтезованого методом золь-гель самозаймання з використанням полівінілового спирту як хелатуючого агента. Пропорційне зростання параметра елементарної комірки із збільшенням вмісту Gd(III) свідчить про те, що іони Gd(III) рівномірно заміщають октаедричні іони Fe(III). Додавання Gd до матриці NiCoFe збільшує площу поверхні БЕТ на 50% (з 48 до 72 $\text{м}^2/\text{г}$) та сприяє утворенню мезопор із середнім радіусом від 3,9 до 4,9 нм. Значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ Gd-вмісних феритів, знаходяться в діапазоні 7,22–7,39, що означає, що феритова поверхня набуває позитивного заряду при нейтральному pH, що сприяє адсорбції аніонного барвника Конго червоного. Адсорбційні

дослідження показали, що кількість Gd(III) є важливою для впливу на адсорбційну ємність, і зразок 25La-NiCoFe є найкращим адсорбентом серед синтезованих феритів ($q_{e, \text{експ.}} = 63,38$ мг/г). Адсорбція молекул барвника супроводжується утворенням хімічних зв'язків із поверхнею фериту, що підтверджено розрахунком вільної енергії адсорбції ($E > 16$ кДж/моль) та ІЧ-спектроскопією. Встановлено, що збільшення площі поверхні та утворення мезопор відіграють вирішальну роль у підвищенні адсорбційної здатності зразків. Також важливо враховувати оптимальну кількість іонів гадолінію для введення в структуру шпінелі, що дорівнює 0,025 моль (зразок 25Gd-NiCoFe), оскільки подальше введення призводить до зменшення питомої поверхні та адсорбційної здатності.

В дисертаційній роботі запропоновано покращений метод відновного співосадження для синтезу La- та Gd-вмісних Ni-Co феритів, який передбачав використання NaBH₄ (як відновника) та послідовні етапи термічної обробки, що сприяють формуванню мезопористих наночастинок з широко розвиненою площею поверхні та підвищеними адсорбційними властивостями. Структура, морфологія та текстурні характеристики однофазних зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄ (де $x = 0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12$) були досліджені за допомогою X-променевого аналізу, ІЧ-спектроскопії, СЕМ, ЕДС та БЕТ аналізу. Встановлено, що зі збільшенням вмісту La(III) розмір кристалітів зменшувався на 65%, в той час як площа питомої поверхні мезопористих зразків збільшилася приблизно на 82% для зразка 8La-NiCoFe (151 м²/г). Введення іонів La(III) в структуру Ni-Co фериту призводить до утворення наностержнів, витягнутих і сферичних наночастинок. У випадку Gd-вмісних Ni-Co феритів, заміщення іонів Fe(III) іонами Gd(III) теж вплинуло на розміри кристалітів, які зменшилися з 14 до 4 нм. Як і у випадку із La-вмісними феритами, синтезовані Gd-вмісні ферити також мали добре розвинену мезопористу структуру та значно збільшену площу питомої поверхні (139 м²/г).

Досліджено, що присутність як La, так і Gd у структурі шпінельних феритів, синтезованих методом відновного співосадження, зумовлює позитивний заряд феритової поверхні, що відіграє важливу роль під час адсорбції аніонних частинок. Встановлено, що зразок 4La–NCF демонструє найвищу адсорбційну ємність (243 мг/г) щодо барвника Конго червоного, тоді як зразок 12La–NCF має найвищу адсорбційну ємність (395 мг/г) щодо молекул окситетрацикліну. Для найактивнішого Gd-вмісного фериту 50Gd-NCF значення адсорбційної ємності були наступні: 254 мг(КЧ)/г та 298 мг(ОТЦ)/г, що у кілька разів вище порівняно з незаміщеним нікель-кобальтовим феритом.

Механізм адсорбції молекул забруднювачів пояснено на основі адсорбційних моделей, даних ІЧ-спектроскопії та Х-променевої фотоелектронної спектроскопії. Як для La-, так і для Gd-вмісних зразків спостерігається хемосорбція Конго червоного та окситетрацикліну на поверхні феритів. Доведено, що метод відновного співосадження сприяє утворенню розвиненої мезопористої поверхні, яка разом із присутністю іонів La(III) та Gd(III) у шпінельній структурі сприяють значному покращенню адсорбційних властивостей. Таким чином, використання методу відновного співосадження в поєднанні з послідовними етапами термічної обробки сприяє отриманню мезопористих La-NiCo та Gd-NiCo феритів з помітно збільшеною площею питомої поверхні, що призводить до утворення високоактивних адсорбентів для водоочистки.

Ключові слова: ферит, шпінель, рідкісноземельні елементи, мезопористі частинки, наночастинки, адсорбент, каталізатор, антибіотик, окситетрациклін, гідроген пероксид, барвник, Конго червоний, очищення води, золь-гель метод самозаймання, метод відновного співосадження.

ABSTRACT

Starko I. Yu. Synthesis, structural and morphological characteristics, and adsorption properties of La- and Gd-containing Nickel-Cobalt ferrites. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences on the specialty 102 Chemistry. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2025.

The dissertation is devoted to the synthesis of mesoporous La- and Gd-containing nickel-cobalt ferrites, as well as to the influence of La(III) and Gd(III) ions on the structural-morphological, adsorptional, and catalytic properties of nickel-cobalt ferrites. La- and Gd-containing nickel-cobalt ferrites were synthesized using two methods: sol-gel auto-combustion and co-precipitation under reducing conditions.

The study investigates the structure, morphology, specific surface area, adsorption properties (removal of dye and antibiotic from aqueous solution), and catalytic properties (hydrogen peroxide decomposition) of the synthesized La- and Gd-containing nickel-cobalt ferrites.

The relevance of the dissertation research lies in the need to develop new functional materials with controlled morphological parameters which can be used in adsorption and catalytic processes aimed at purifying contaminated water. The use of nickel-cobalt ferrite as a base material is justified for several reasons: it possesses high saturation magnetization, allowing for magnetic separation after adsorption or catalytic processes; Ni(II) and Co(II) ions can be distributed between the A and B sites of the spinel lattice, enabling ion exchange and high conductivity; it has high thermal and chemical stability and retains its structure under aggressive environmental conditions; and it is easily modifiable, which is important when introducing rare-earth element ions to tailor its surface and adsorption properties through isomorphic substitution.

Therefore, the synthesis of mesoporous ferrites containing rare-earth element ions using improved methods for application in water purification determines the relevance of this dissertation research.

In this dissertation, La-containing Ni-Co ferrites with the composition $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.01; 0.025; 0.05$) were synthesized by the sol-gel auto-combustion method and investigated as adsorbents for the removal of Congo Red dye

and as catalysts for hydrogen peroxide decomposition. The presence of La(III) ions led to a decrease in both the unit cell parameter and crystallite size from 45 to 23 nm. FTIR spectra revealed two absorption bands in the range of 400–600 cm^{-1} , indicating the formation of a spinel structure and the incorporation of La(III) ions into the crystal lattice. Adsorption studies on La-containing Ni-Co ferrites showed that the presence of La(III) ions improved their adsorption capacity for Congo Red. The maximum adsorption capacity was observed for the sample with $x(\text{La}) = 0.025$ and amounted to 39 mg/g. The obtained data fit well with the Langmuir model. The calculated free energy of adsorption (22–25 kJ/mol) indicated chemisorption of Congo Red molecules on the La-containing ferrites. The removal efficiency of dye for the most active sample reached 98%. During hydrogen peroxide decomposition, the NiCoLa-25 sample was the most active, decomposing H_2O_2 by 94%.

It was found that Gd(III) ions significantly affect the structure, morphology, and adsorption properties of Ni-Co ferrite synthesized by the sol-gel auto-combustion method using polyvinyl alcohol as a chelating agent. A proportional increase in the unit cell parameter with increasing Gd(III) content indicated uniform substitution of octahedral Fe(III) ions by Gd(III) ions. Incorporation of Gd into the NiCoFe matrix increased the BET surface area by 50% (from 48 to 72 m^2/g) and promoted the formation of mesopores with an average radius ranging from 3.9 to 4.9 nm. The pH_{PNZ} of Gd-containing ferrites was in the range of 7.22–7.39, indicating that the ferrite surface acquires a positive charge at neutral pH, enhancing the adsorption of the anionic dye Congo Red. Adsorption studies showed that the amount of Gd(III) plays an important role in influencing the adsorption capacity, with the 25La-NiCoFe sample being the best adsorbent among the synthesized ferrites ($q_{\text{e,exp}} = 63.38 \text{ mg/g}$). The adsorption of dye molecules was accompanied by the formation of chemical bonds with the ferrite surface, as confirmed by the calculated adsorption energy ($E > 16 \text{ kJ/mol}$) and FTIR spectroscopy. It was established that the increase in surface area and the formation of mesopores play a decisive role in enhancing the adsorption capacity of the samples. Additionally, the optimal amount of gadolinium ions for incorporation

into the spinel structure was determined to be 0.025 mol (sample 25Gd-NiCoFe), as further addition resulted in a decrease in specific surface area and adsorption capacity.

The improved co-precipitation reduction method was proposed for the synthesis of La- and Gd-containing Ni-Co ferrites, which involved the use of NaBH₄ as a reducing agent and sequential thermal treatment steps. This promoted the formation of mesoporous nanoparticles with well-developed surface area and enhanced adsorption properties. The structure, morphology, and textural characteristics of single-phase samples Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄ (x = 0; 0.02; 0.04; 0.08; 0.12) were investigated using X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, SEM, EDS, and BET analysis. It was found that with the increasing of La(III) content, the crystallite size was decreased by 65%, while the specific surface area of the mesoporous samples was increased by approximately 82% for the 8La–NCF sample (151 m²/g). The incorporation of La(III) ions into the Ni-Co ferrite structure led to the formation of nanorods, elongated and spherical nanoparticles. In the case of Gd-containing Ni-Co ferrites, the substitution of Fe(III) ions by Gd(III) also influenced crystallite sizes, which decreased from 14 to 4 nm. Similar to La-containing ferrites, the synthesized Gd-containing ferrites also possessed a well-developed mesoporous structure and significantly increased specific surface area (139 m²/g).

It was revealed that the presence of both La and Gd in the structure of spinel ferrites synthesized by the co-precipitation reduction method induced a positive surface charge, which played an important role in the adsorption of anionic species. The 4La–NCF sample showed the highest adsorption capacity (243 mg/g) for Congo red dye, while the 12La–NCF sample exhibited the highest adsorption capacity (395 mg/g) for oxytetracycline molecules. For the most active Gd-containing ferrite 50Gd-NCF, the adsorption capacities were: 254 mg(CR)/g and 298 mg(OTC)/g, which are several times higher compared to unmodified nickel-cobalt ferrite.

The mechanism of pollutant molecule adsorption was explained based on adsorption models, FTIR spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data. Both La- and Gd-containing samples exhibited chemisorption of Congo Red and

oxytetracycline on the ferrite surface. It was proven that the co-precipitation reduction method facilitates the formation of a developed mesoporous surface, and the presence of La(III) and Gd(III) ions in the spinel structure significantly enhances adsorption performance. Thus, the use of the co-precipitation reduction method, combined with sequential thermal treatment, enables the synthesis of mesoporous La-NiCo and Gd-NiCo ferrites with a significantly increased specific surface area, resulting in highly active adsorbents for water purification.

Keywords: ferrite, spinel, rare-earth elements, mesoporous particles, nanoparticles, adsorbent, catalyst, antibiotic, oxytetracycline, hydrogen peroxide, dye, Congo red, water purification, sol-gel auto-combustion method, co-precipitation reduction method.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, що індексуються в міжнародній наукометричній базі Scopus:

1. Starko I., Tatarchuk T., Bououdina M. (2018). La-doped $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles: effect of cobalt precursors on structure and morphology. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 674(1), 110-119. (Scopus; Q3) (Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та експериментів, участь в аналізі та обговоренні результатів, написання статті).

DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578517>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85067874571&origin=recordpage>

2. Starko, I., Tatarchuk, T., Naushad, M., Danyliuk, N. (2024). Enhanced activity of La-substituted nickel-cobalt ferrites in Congo Red dye removal and hydrogen peroxide decomposition. *Water Air Soil Pollut*, 235, 527. (Scopus; Q2) (Особистий внесок здобувача: проведення синтезу зразків, проведення адсорбційних експериментів, участь в аналізі та обговоренні результатів, написання статті).

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07329-5>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85198627237&origin=recordpage>

3. Starko, I., Tatarchuk, T., Naushad, M. (2024). The potential of Gd doping as a promising approach for enhancing the adsorption properties of nickel-cobalt ferrites. *Environ Sci Pollut Res.*, 31, 55462-55474 (Scopus; Q1) (Особистий внесок здобувача: проведення синтезу зразків, проведення адсорбційних експериментів, участь в аналізі та обговоренні результатів, написання статті).

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34809-2>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85203001169&origin=recordpage>

4. Tatarchuk T., Starko I. (2025). Mesoporous La-substituted nickel-cobalt ferrites synthesized via reduction method resulting in significantly enhanced adsorption properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13, 115657 (Scopus; Q1) (Особистий внесок здобувача: проведення синтезу зразків, проведення адсорбційних експериментів, участь в аналізі та обговоренні результатів, написання статті).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115657>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85216547533&origin=recordpage>

5. Starko, I., Tatarchuk, T., Sokolowski, K., Naushad, M. (2025). Engineering of mesoporous Gd-substituted Ni-Co ferrites as adsorbents for efficient elimination of Congo Red dye and oxytetracycline. *Water Air Soil Pollut*, 236, 173. (Scopus; Q2) (Особистий внесок здобувача: проведення синтезу зразків, проведення адсорбційних експериментів, участь в аналізі та обговоренні результатів, написання статті).

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07816-3>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85218448696&origin=recordpage>

6. Starko, I. (2025). Purification of polluted water with La- and Gd-doped spinel ferrite nanoparticles: adsorption kinetics and mechanisms. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(1), 124-131. (Scopus; Q3)

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.1.124-131>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-105001713738&origin=recordpage>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Starko I.Y., Tatarchuk T.R. (2018, 27-30 серпня). The influence of La³⁺ doping on the structure and properties of Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ synthesized by various methods. *6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO2018*, Київ (Україна), С.260

URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/03/starko-i.y.pdf>

2. Юрив В.В., Старко І.Ю., Татарчук Т.Р. (2020, 20-22 травня). Синтез та властивості нікель-кобальтових наноферитів. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*, Київ (Україна), С.134.

URL: <https://conf.chem.knu.ua/arhiv/tezu/2020/all.pdf>

3. Старко І.Ю., Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р. (2023, 3-7 квітня). Адсорбційні та каталітичні властивості нікель-кобальтових феритів, допованих іонами Gd³⁺. *Звітна наукова конференція викладачів, докторантів, аспірантів університету за 2022 рік Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника*, Івано-Франківськ (Україна), С. 63.

URL: <https://nauka.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/122/2023/10/2023-tezy-vyk-1.pdf>

4. Старко І.Ю., Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р. (2022, 23 листопада). Адсорбційні та каталітичні властивості Ni-Co фериту, допованого іонами La³⁺. *II*

Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі», Житомир (Україна), С.21

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/34869/1/6.pdf>

5. Старко І.Ю., Татарчук Т.Р., (2023, 24-26 квітня). Синтез, структура та морфологія нікель-кобальтових феритів, допованих іонами гадолінію. *XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2023”*, Харків (Україна). С. 48.

URL:

https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/bitstream/lib/53101/1/Кут_Хімічні%20Каразінські%20читання-2023.pdf

6. Старко І., Татарчук Т. (2024, 21-22 листопада). Вплив Gd(III) на структуру, морфологію та адсорбційні властивості Ni-Co феритів. *II-а Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”*, Київ (Україна), С. 187.

URL: <https://dspace.nuft.edu.ua/server/api/core/bitstreams/58447bb6-823b-45b0-b814-387831249668/content>

7. Старко І.Ю., Татарчук Т.Р. (2024, 20 листопада). Вплив іонів La(III) на адсорбційні властивості Ni-Co феритів: видалення барвника Конго Червоного та антибіотика окситетрацикліну з водних розчинів. *IV Всеукраїнська інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі», Житомир (Україна), С. 31.*

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/41918/1/1.pdf>