Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника Міністерство освіти і науки України Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Старко Ірина Юріївна

УДК: 541.183 + 544.723 + 628.16

ДИСЕРТАЦІЯ

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ La- I Gd-BMICHUX НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ ФЕРИТІВ

Спеціальність 102 – Хімія Галузь знань 10 – Природничі науки

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

Науковий керівник: Татарчук Тетяна Романівна, кандидат хімічних наук, доцент

Івано-Франківськ – 2025

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 нікелькобальтових 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 Gdвмісних нікель-кобальтових феритів.

Актуальність дисертаційного дослідження полягає В необхідності функціональних матеріалів i3 контрольованими створення нових морфологічними параметрами для використання у адсорбційних та каталітичних процесах з метою очищення забрудненої води. При цьому використання нікелькобальтового 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 гратки, 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 Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄ (x=0; 0,01; 0,025; 0,05) методом золь-гель самозаймання, які досліджували як адсорбенти для видалення барвника Конго червоного і як каталізатори 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 400-600 см⁻¹, що вказує на формування структури шпінелі та введення іонів La(III) в кристалічну гратку. 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(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 Laвмісних феритах. Ефективність видалення барвника Конго червоного для найактивнішого зразка досягла 98%. В процесі розкладу гідроген пероксиду найактивнішим виявився зразок NiCoLa-25, який розклав H₂O₂ 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 м²/г) та сприяє утворенню мезопор із середнім радіусом від 3,9 до 4,9 нм. Значення pH_{TH3} 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_{е,експ.}=63,38 мг/г). Адсорбція молекул барвника супроводжується утворенням хімічних зв'язків із поверхнею фериту, що підтвержено розрахунком вільної енергії адсорбції (E>16 кДж/моль) та IЧспектроскопією. 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 х=0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12) були досліджені за допомогою Х-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–NCF (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 ІЧ-спектроскопії моделей. ланих 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 Gdcontaining 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 $Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O_4$ (x = 0; 0.01; 0.025; 0.05) were synthesized by the sol-gel autocombustion 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(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 H₂O₂ 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 m²/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 ($q_{e,exp} = 63.38 \text{ mg/g}$). 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 > 16kJ/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 $Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O_4$ (x = 0; 0.02; 0.04; 0.08; 0.12) were investigated using Xray 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 m^2/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 $(139 \text{ m}^2/\text{g})$.

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 міжнародій наукометричній базі Scopus:

1. Starko I., Tatarchuk T., Bououdina M. (2018). La-doped Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ 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: <u>https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-</u> 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:

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

URL: <u>https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-</u> 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: <u>https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115657</u>

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

 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: <u>https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-</u> 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), C.260

URL:

https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-

content/uploads/sites/154/2025/03/starko-i.y.pdf

2. Юрів 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: <u>https://nauka.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/122/2023/10/2023-</u> 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%20Каразінськ i%20читання-2023.pdf

6. Старко I., 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

3MICT

ПЕРЕЛІК (СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП		20
РОЗДІЛ	1. ШПІНЕЛЬНІ ФЕРИТИ: СТРУКТУРА, МЕТОДИ	
ОТРИМАН	ІНЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ	26
1.1.	Структура, класифікація та області застосування	
шпін	ельних феритів	26
	1.1.1. Структура та класифікація шпінельних феритів	26
	1.1.2. Застосування шпінельних феритів	28
1.2.	Методи синтезу шпінельних феритів: переваги та	
недо	ліки	32
1.3.	Вплив рідкісно-земельних елементів на структуру та	
фізи	ко-хімічні властивості феритів	38
1	1.3.1. Вплив Лантану на структуру та фізико-хімічні	
	властивості наноферитів	40
	1.3.2. Вплив Гадолінію на структуру та фізико-хімічні	
	властивості наноферитів	42
	1.3.3. Вплив рілкісноземельних елементів на алсорбнійні	
	та каталітичні властивості шлінельних феритів	43
РОЗЛІП 2	МЕТОЛИКИ СИНТЕЗІВ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОЛИ	15
посшлж	FHL	47
дослідж 2 1	Metonuku cuutezy deputip	т, Л7
2.1.		4/
		47
	морфологію фериту $N_{10,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O_4$	47
	2.1.2. Синтез феритів складу $N_{10,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O_4$ методом	
	золь-гель самозаймання	47
	2.1.3. Синтез феритів складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O_4$ методом	
	золь-гель самозаймання	49

2.1.4. Синтез феритів складу Ni _{0,5} Co _{0,5} La _x Fe _{2-x} O ₄ методом	М
відновного співосадження	. 50
2.1.5. Синтез феритів складу Ni _{0,5} Co _{0,5} Gd _x Fe _{2-x} O ₄ методом	A
відновного співосадження	. 52
2.2. Фізико-хімічні методи досліджень	. 53
2.2.1. Термічний та термогравіметричний аналізи	. 53
2.2.2. Х-променевий дифракційний аналіз	. 53
2.2.3. Скануюча електронна мікроскопія т	a
енергодисперсійний аналіз	. 54
2.2.4. ІЧ-спектроскопія	. 54
2.2.5. Визначення питомої поверхні матеріалів методом	A
адсорбції/десорбції азоту	. 54
2.2.6. Методика визначення заряду поверхні	. 55
2.3. Методики дослідження адсорбційних та каталітичних	X
властивостей	. 55
2.3.1. Методика визначення концентрації барвника Конго	С
червоного у водному розчині	. 55
2.3.2. Методика визначення концентраці	ï
окситетрацикліну у водному розчині	. 56
2.3.3. Методика визначення концентрації гідроген	H
пероксиду у водному розчині	. 57
2.3.4. Методика дослідження кінетики адсорбції Конго	О
червоного та окситетрацикліну на поверхні феритів	. 58
2.3.5. Методика визначення адсорбційної ємност	i
синтезованих феритів	. 59
2.3.6. Методика визначення каталітичної активност	i
синтезованих феритів	. 60

РОЗДІЛ 3. La-BMICHI Ni-Co ФЕРИТИ, СИНТЕЗОВАНІ МЕТОДОМ					
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ САМОЗАЙМАННЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА,					
МОРФОЛОГІЯ, АДСОРБЦІЙНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 6					
3.1. Вплив вихідних солей на структуру та морфологію фериту					
Ni _{0,5} Co _{0,5} La _{0,01} Fe _{1,99} O ₄ , синтезованого методом золь-гель					
самозаймання (62				
3.1.1. Х-променевий дифракційний аналіз (62				
3.1.2. Скануюча електронна мікроскопія та					
енергодисперсійний аналіз (67				
3.1.3. ІЧ-спектроскопія 6	68				
3.2. Структура, хімічний склад та морфологія наночастинок					
La-вмісні Ni-Co феритів	70				
3.2.1. Х-променевий дифракційний аналіз	71				
3.2.2. Морфологія та хімічний склад	77				
3.2.3. ІЧ-спектроскопія	79				
3.3. Адсорбційні властивості La-вмісних Ni-Co феритів:					
видалення барвника Конго червоного з водного розчину 8	81				
3.4. Каталітична активність La-вмісних Ni-Co феритів, в					
реакції розкладу гідроген пероксиду 8	86				
РОЗДІЛ 4. Gd-BMICHI Ni-Co ФЕРИТИ, СИНТЕЗОВАНІ МЕТОДОМ					
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ САМОЗАЙМАННЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА,					
МОРФОЛОГІЯ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ	91				
4.1. Вплив іонів гадолінію на структурні параметри та					
морфологію нікель-кобальтових феритів	91				
4.1.1. Х-променевий дифракційний аналіз 9	91				
4.1.2. Морфологія та хімічний склад 9	94				
4.1.3. ІЧ-аналіз	96				
4.2. Вплив іонів Gd(III) на заряд поверхні та величину питомої					
поверхні наночастинок складу Ni _{0,5} Co _{0,5} Gd _x Fe _{2-x} O ₄ 9	96				

4.3. Вплив іонів Gd(III) на адсорбційні властивості Ni-Co

5.1. Термогравіметричні дослідження та теплові ефекти під час процесів термічного перетворення співосаджених шпінелей...... 106
5.2. Вплив іонів лантану на структурні параметри та морфологію нікель-кобальтових феритів....... 108

5.2.1. Дослідження структури за допомогою Xпроменевого дифракційного та IU-аналізів...... 108

5.2.2. Морфологія поверхні та енергодисперсійний аналіз.. 1115.3. Вплив іонів La(III) на заряд поверхні та величину питомої

поверхні наночастинок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄..... 113

феритів..... 115

6.2. Вплив іонів Gd(III) на структурні параметри та	
морфологію нікель-кобальтових феритів, отриманих методом	
відновного співосадження	137
6.2.1. Дослідження структури за допомогою Х-	
променевого дифракційного та ІЧ-аналізів	137
6.2.2. Морфологія поверхні та енергодисперсійний	
аналіз	139
6.3. Вплив іонів Gd(III) на величину питомої поверхні	
наночастинок складу Ni _{0,5} Co _{0,5} Gd _x Fe _{2-x} O ₄	141
6.4. Вплив іонів Gd(III) на адсорбційні властивості Ni-Co	
феритів відносно барвника Конго червоного	143
6.5. Вплив іонів Gd(III) на адсорбційні властивості Ni-Co	
феритів щодо антибіотика окситетацикліну	149
6.6. Механізм та чинники, що впливають на адсорбцію Конго	
червоного і окситетрацикліну	154
ВИСНОВКИ	159
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	162
ДОДАТКИ	186

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

РЗЕ – рідкісноземельні елементи

ПВС – полівініловий спирт

КЧ – Конго червоний

ОТЦ – окситетрациклін

ТГ – термогравіметричний аналіз

ДТГ – диференційний термогравіметричний аналіз

ДТА – диференційний термічний аналіз

СЕМ - скануюча електронна мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія

ІЧ-аналіз – інфрачервоний аналіз

БЕТ – аналіз визначення питомої поверхні за Брунером, Емметом та Теллером

ТНЗ – точка нульового заряду

NiCoLa-A – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄, синтезований з кобальту(II) ацетату методом золь-гель самозаймання

NiCoLa-N – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄, синтезований з кобальту(II) ацетату методом золь-гель самозаймання

NiCoLa-0 – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄, синтезований методом золь-гель самозаймання

NiCoLa-10 – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄, синтезований методом золь-гель самозаймання

NiCoLa-25 – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,025}Fe_{1,975}O₄, синтезований методом золь-гель самозаймання

NiCoLa-50 – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,05}Fe_{1,95}O₄, синтезований методом золь-гель самозаймання

NiCoFe – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄, синтезований методом золь-гель самозаймання (для серії Gd-вмісних феритів)

10Gd-NiCoFe — зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$, синтезований методом золь-гель самозаймання

25Gd-NiCoFe – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,025}Fe_{1,975}O₄, синтезований методом золь-гель самозаймання

50Gd-NiCoFe — зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$, синтезований методом золь-гель самозаймання

NCF – зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$, синтезований методом відновного співосадження

2La-NCF – зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,02}Fe_{1,98}O_4$, синтезований методом відновного співосадження

4La–NCF – зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,04}Fe_{1,96}O_4$, синтезований методом відновного співосадження

8La-NCF – зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,08}Fe_{1,92}O_4$, синтезований методом відновного співосадження

12La–NCF – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,12}Fe_{1,88}O₄, синтезований методом відновного співосадження

10Gd-NCF – зразок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,01}Fe_{1,99}O₄, синтезований методом відновного співосадження

25Gd-NCF – зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,025}Fe_{1,975}O_4$, синтезований методом відновного співосадження

50Gd-NCF — зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$, синтезований методом відновного співосадження

75Gd-NCF – зразок складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,075}Fe_{1,925}O_4$, синтезований методом відновного співосадження

19

вступ

Актуальність теми. Останнім часом велику увагу привертають мезопористі складні оксиди, серед яких слід виділити ферити зі шпінельною структурою. Шпінельні ферити широко вивчаються завдяки своїм специфічним структурним, механічним та магнітним властивостям, високій хімічній і термічній стабільності, високій проникності. Через свою високу питому поверхню, стабільну кристалічну структуру такі матеріали є перспективними для використання в адсорбційних процесах, екологічному каталізі, зокрема очищенні води від забруднювачів, включаючи барвники ЧИ залишки фармацевтичних препаратів. Крім того шпінельні ферити виявляють магнітні властивості, що робить ці сполуки зручними до вторинного використання внаслідок здатності до магнітного відділення від реакційного середовища. Разом з тим синтез мезопористих шпінельних феритів класичними методами (темплатним, гідротермальним, та ін.) містить такі недоліки: довготривалість та багатоетапність, що збільшує час отримання зразків; зазвичай передбачає застосування «темплати», яка частково може залишатися в матеріалі після синтезу та потребує додаткового видалення; супроводжується формуванням додаткових фаз при введенні катіонів з великим радіусом (як у випадку введення рідкісноземельного елемента (РЗЕ)), тощо. Саме тому постає завдання запропонувати покращені методи хімічного синтезу, які дозволять контролювати морфологію, скоротять тривалість процесу та дозволять отримати матеріали з розвиненою мезопористою структурою. Варто теж зазначити, що структурні, морфологічні та інші фізико-хімічні властивості шпінельних феритів можуть бути змінені і при використанні різних легуючих домішок. Зокрема, іони рідкісноземельних елементів відіграють тут головну роль. Додавання невеликої кількості домішки іонів РЗЕ в матрицю шпінелі призводить до зменшення розміру кристалітів та збільшення питомої площі поверхні, що матиме значний вплив на адсорбційні властивості таких матеріалів. Проте на сьогодні практично

не досліджений вплив РЗЕ, зокрема La та Gd, на адсорбційні та каталітичні властивості шпінельних феритів. Отож, актуальність синтезу мезопористих шпінельних феритів, які міститимуть іони La(III) та Gd(III), обумовлена необхідністю створення нових функціональних матеріалів із контрольованими морфологічними параметрами для використання у адсорбційних та каталітичних процесах з метою очищення забрудненої води від барвників та залишків антибіотиків. Водночас 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 РЗЕ з метою регулювання його поверхневих та адсорбційних характеристик шляхом ізоморфного заміщення. Тому синтез мезопористих феритів, які містять іони рідкісноземельних елементів, удосконаленими і покращеними методами з метою їх застосування в очищенні води і зумовило актуальність дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та у навчально-науковому центрі хімічного матеріалознавства та нанотехнологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Дисертаційна робота виконувалась в рамках держбюджетних тем: "Металоксидні магнітокеровані наноструктури для екологічних та біомедичних застосувань" (№ 0118U000254); "Інженерія металоксидних каталізаторів 3 функцією регулювання активності ЛЛЯ гідроксорадикальної дезінфекції води" (№ 0121U109476); "Каталітичний реактор з оптимізованим профілем активності для пероксидно-радикальної дезінфекції води" (№ 0124U000479).

Об'єкт дослідження. La- та Gd-вмісні нікель-кобальтові ферити.

Предмет дослідження. Синтез La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів, вплив іонів La(III) і Gd(III) на структурно-морфологічні характеристики і адсорбційні властивості наноферитів.

Мета: синтезувати La- і Gd-вмісні нікель-кобальтові ферити золь-гель методом самозаймання і відновним співосадженням та дослідити вплив іонів La(III) і Gd(III) на структурно-морфологічні характеристики та адсорбційні властивості наноферитів.

Для цього було поставлено наступні завдання:

– дослідити вплив вихідних солей кобальту(II) на структуру та морфологію феритів;

– синтезувати серії Gd- та La-вмісних нікель-кобальтових феритів складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}R_xFe_{2-x}O_4$ (де R=La або Gd; x=0; 0,01; 0,025; 0,05) золь-гель методом самозаймання з використанням полівінілового спирту як відновника;

– синтезувати серію La-вмісних нікель-кобальтових феритів складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O_4$ (x=0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12) та Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O_4$ (x=0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075) методом відновного співосадження з використанням натрій боргідриду як відновника;

– дослідити структуру та морфологію синтезованих La- та Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів;

дослідити адсорбційні властивості La- та Gd-вмісних феритів щодо модельних забруднювачів – барвника Конго червоного та антибіотика окситетрацикліну;

– застосувати адсорбційні та кінетичні моделі до пояснення механізмів адсорбції молекул забруднювачів на поверхні наноферитів;

 дослідити каталітичні властивості феритів в процесах розкладу гідроген пероксиду.

Методи дослідження. Для виконання дисертаційної роботи було застосовано сучасні фізико-хімічні методи дослідження: термічний та термогравіметричний аналізи, Х-променевий дифракційний аналіз, скануюча

22

електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз, інфрачервона спектроскопія, визначення питомої поверхні матеріалів методом адсорбції/десорбції азоту, метод визначення точки нульового заряду, УФ-видима спектрофотомерія.

Наукова новизна одержаних результатів.

– Вперше виявлено, що введення іонів La(III) і Gd(III) у структуру шпінельних феритів сприяє значному розвитку мезопор, а також встановлено оптимальну кількість іонів La(III) та Gd(III) в структурі Ni-Co наноферитів для підвищення ефективності адсорбції органічних забруднювачів;

– вперше встановлено кореляцію між текстурними характеристиками Gd-вмісних Ni-Co феритів, синтезованих методом золь-гель самозаймання, та їх адсорбційною ємністю. Встановлено, що адсорбційна ємність зразка х(Gd)=0,025 зросла у 1,5 рази щодо видалення барвника Конго червоного, порівняно із Ni-Co феритом;

– вперше запропоновано модифікований метод відновного співосадження з використанням NaBH₄ як відновника для синтезу мезопористих La- та Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів з покращеними адсорбційними властивостями; показано, що оптимальний вміст La чи Gd сприяє збільшенню площі поверхні мезопор у 2-2.4 рази та одночасно створює додаткові активні центри на поверхні феритів;

– вперше встановлено вплив іонів La(III) і Gd(III) на морфологічні та текстурні властивості Ni-Co феритів, синтезованих методом відновного співосадження. Вперше показано, що зі збільшенням вмісту La(III) і Gd(III) розмір кристалітів в Ni-Co феритах зменшується на 65%, а питома поверхня мезопористих зразків зростає на 82% (до 151 м²/г) для La-вмісних та на 67% (до 139 м²/г) для Gd-вмісних зразків;

– встановлено, що введення іонів La(III) сприяє формуванню нанострижневої морфології, зокрема для зразка x(La) = 0,04, який

23

характеризується найбільш розвиненою мезопористою поверхнею та наявністю нанострижнів довжиною від 14 до 144 нм;

– вперше встановлено залежність адсорбційної ефективності La- та Gd-вмісних Ni-Co феритів від їх структурно-морфологічних характеристик, які відіграють вирішальну роль у масопереносі під час адсорбційних/каталітичних процесів.

Практичне значення результатів дослідження. Запропоновані методи синтезу La- та Gd-вмісних феритів (метод золь-гель самозаймання та метод відновного співосадження) є науковою основою для створення мезопористих магнітних матеріалів з великою площею поверхні та покращеними адсорбційними та каталітичними властивостями. Отримані La- та Gd-вмісні ферити мають перспективу використання як адсорбенти або Фентон-подібні каталізатори для очистки забрудненої води.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальної роботи, аналіз даних, узагальнення отриманих результатів, пошук і аналіз наукової літератури та формулювання висновків дисертаційної роботи виконані особисто здобувачем. Постановка завдань та обговорення результатів здійснено спільно із науковим керівником к.х.н., доценткою Татарчук Тетяною Романівною. Трансмісійна електронна мікроскопія проведена доктором Міхалем Пачею (Ягеллонський університет м. Краків, Республіка Польща). Х-променева фотоелектронна спектроскопія проведена докторем Кріштіанем Соколовскім (Гірничо-металургійна академія імені Станіслава Сташиця в Кракові, Республіка Польща).

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень представлено на науково-практичних конференціях: 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO2018. – Київ, 2018; XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2020; II Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» – Житомир, 2022; Звітна наукова конференція викладачів, докторантів, аспірантів університету за 2022 рік Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023; XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2023" – Харків, 2023; ІІ-а Міжнародна науково–практична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології"– Київ, 2024; IV Всеукраїнська інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» – Житомир, 2024.

Публікації. Результати дисертаційної роботи висвітлено у 13 публікаціях, з яких 6 статей, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (квартилі Q1-Q3), та 7 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків та переліку використаних джерел (184 найменувань). Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 189 сторінок, містить 63 рисунки, 31 таблицю.

РОЗДІЛ 1. ШПІНЕЛЬНІ ФЕРИТИ: СТРУКТУРА, МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1. Структура, класифікація та області застосування шпінельних феритів

1.1.1. Структура та класифікація шпінельних феритів

Шпінельні ферити, аналогічні за структурою до MgAl₂O₄, вперше були визначені Брегтом та Нішікавом у 1915 році. Шпінельні ферити представлені загальною хімічною формулою MFe₂O₄, де M – двовалентний іон металу, наприклад, Fe, Co, Ni, Zn, Mg, Cu тощо, або комбінація цих іонів [1], а Fe – перебуває у ступені окиснення +3. У кристалічній структурі шпінельного фериту атоми Оксигену утворюють щільну кубічну упаковку з просторовою групою Fd*3m* [2]. В той час іони металу M²⁺ займають центри тетраедричних порожнин (A), іони Fe³⁺ – октаедричних порожнин (B), а аніони O²⁻ знаходяться у вершинах багатогранників (для нормальної структури шпінелі) [3].



Рис.1.1 – Кристалічна структура шпінельних феритів.

Одна елементарна комірка утворена 56 атомами: 32 аніонами Оксигену, розподіленими в кубічній щільноупакованій структурі, і 24 катіонами, що займають 8 з 64 доступних тетраедричних порожнин (А-порожнини) і 16 з 32 доступних октаедричних (В-порожнини) [4]. Кристалічна структура шпінельних феритів зображено на рис.1.1.

У шпінельних феритах існують різні розподіли катіонів. Це означає, що катіони А та В можуть розподілятися в різних співвідношеннях в тетраедричних та октаедричних позиціях. Залежно від розподілу катіонів, структуру шпінелі можна класифікувати на три типи: нормальна, обернена та змішана [5]. Кристалічні ґратки нормальної (а), оберненої (б) та змішаної (в) шпінелі представлені на рис.1.2.



Рис.1.2 – Репрезентативні структури нормальної (а), оберненої (б) та змішаної
(в) структури. Голубі та жовті багатогранники відповідають октаедричним та тетраедричним порожнинам відповідно [6].

Детальніше класифікацію структури шпінелі розглянемо на прикладах феритів, а саме: цинкового фериту (ZnFe₂O₄), нікелевого фериту (NiFe₂O₄) та

манганового фериту (MnFe₂O₄). ZnFe₂O₄ має тип розподілу нормальної шпінелі: $(Zn^{2+})_{A}[Fe^{3+}Fe^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$. У нормальній структурі шпінелі всі іони M^{2+} займають тетраедричні ділянки (А). Загальна структурна формула таких феритів: $(M^{2+})_{A}[Fe_{2}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$. NiFe₂O₄ має обернену структуру шпінелі. В оберненій структурі шпінелі усі іони M^{2+} знаходяться в окаедричних позиціях (B), а іони Fe³⁺ займають рівномірно А- та В-позиції. Структурну формулу обернених феритів можна зобразити: $(Fe^{3+})_{A}[M^{2+}Fe^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$. У змішаній структурі шпінелі катіони M^{2+} Fe³⁺ розподіляються та між Aта В-позиціями: $(M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+})_{A}[M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$, де δ – ступінь інверсії. Типовим прикладом є MnFe₂O₄. Наприклад, якщо δ =0,2, то структуру фериту мангану(II) можна представити у такому вигляді: $(Mn_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+})_A[Mn_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O[6,7].$

1.1.2. Застосування шпінельних феритів

Основні сфери застосування шпінельних феритів наведені на рис.1.3.



Рис.1.3 – Сфери застосування шпінельних феритів.

Таке різноманітне застосування феритів можна пояснити виходячи з їх властивостей, які включають структуру, розмір і форму частинок. Вони можуть змінюватися в залежності від типу катіона і використовуваного методу синтезу [5]. Сьогодні ферити зі структурою шпінелі зацікавили науковців у сфері використання їх як адсорбентів (Табл. 1.1) (через різноманіття складу, що впливає на особливості поверхні та магнітні властивості) або як каталізаторів (через їх здатність генерувати радикали •ОН у фентонівських і фентоноподібних процесах) для очищення води [8].

Таблиця 1.1.

Адсорбент	Метод синтезу	Адсорбат	Адсорбційна ємність, мг/г	Літ.
CoFe ₂ O ₄	гідротермальний	Конго червоний	190,5	[9]
NiFe ₂ O ₄	гідротермальний	Конго червоний	92,5	[10]
CoFe ₂ O ₄	золь-гель	Конго червоний	14,06	[11]
NiFe ₂ O ₄	золь-гель	Конго червоний	17,13	[11]
CoFe ₂ O ₄	співосадження	Тетрациклін	43	[12]
NiFe ₂ O ₄	співосадження	Тетрациклін	50	[12]
NiFe ₂ O ₄ /Au	мікрохвильовий - гідротермальний	Окситетрациклін	43,48	[13]

Застосування шпінельних феритів, як адсорбенти

Основні фізико-хімічні взаємодії, що відповідають за видалення різних забруднюючих речовин зі стічних вод шляхом адсорбції, – це хемосорбція, фізична адсорбція, іонний обмін, гідрофобна взаємодія, електростатичне притягання, слабкі сили Ван-дер-Ваальса, водневий зв'язок, комплексоутворення, диполь-диполь взаємодія, *π*-*π* взаємодія та ін. [14–16].

Наприклад, адсорбційні властивості CoFe₂O₄, синтезованого гідротермальним методом, досліджено у роботі [17], в якій описано механізм

адсорбції Конго червоного (КЧ) поверхнею нанофериту (Рис.1.4). Для дослідження було використано 15 мг кобальтового фериту та 50 мл розчину барвника КЧ концентрацією 100 мг/л. Адсорбційна здатність CoFe₂O₄ становила 185,4 мг/г. У цьому дослідженні доведено, що на адсорбцію КЧ позитивно впливає збільшення поверхневого заряду адсорбенту, а механізм адсорбції аніонного барвника на поверхні CoFe₂O₄ пояснюється на основі принципу *електростатичного притягання*.



Рис. 1.4 – Функція намагнічення молекули води та гідратація молекул КЧ до та після намагнічення [17].

Механізмом адсорбції Конго червоного поверхнею CoFe₂O₄ та NiFe₂O₄, синтезованих гідротермальним методом, є *електростатичне притягання* та *хемосорбція*, які були доведені на основі кінетичних моделей адсорбції, термодинамічних розрахунків та результатів інших експериментів [18]. Для адсорбції було використано 50 мл [KЧ]=100 мг/л розчину аніонного барвника та 15 мг адсорбату. Адсорбційна здатність CoFe₂O₄ та NiFe₂O₄ становить 244,5 та 97,1 мг/г відповідно. Хемосорбція барвника Конго червоного поверхнею CoFe₂O₄ та NiFe₂O₄, синтезованих золь-гель методом, була описана з даних ізотерми адсоробції Дубініна-Радушкевича [11]. Для дослідження адсорбційних властивостей було взято 50 мл барвника концентрацією 50 мг/л та адсорбату – 1г/л. Адсорбційна здатність становила 14,06 та 17,13 мг/г для CoFe₂O₄ та NiFe₂O₄, відповідно.

У дослідженні [19] науковці вивчали видалення барвника КЧ наноферитами складу Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ в часі. З даних кінетичних кривих видно, що адсорбція КЧ найкраще описується кінетичною моделлю псевдодругого порядку, а отже, взаємодія між адсорбентом та адсорбатом є процесом хемосорбційним.

З даних аналізу літератури, основними способами адсорбції антибіотиків є хемосорбція, водневий зв'язок, гідрофобна взаємодії та електростатичне притягання. Зокрема, у статті [12] показано, що механізмом адсорбції антибіотика тетрацикліну поверхнею $CoFe_2O_4$ та $NiFe_2O_4$, синтезованих методом співосадження, є не лише елетростатичне притягання, а і хемосорбція, яка відбувається за рахунок водневих звязків між поверхневими гідроксильними групами наноферитів та групою C=O молекули тетрацикліну. Адсорбцію проводили з різними значеннями pH. Найбільша адсорбційна здатність досліджуваних феритів була у випадку, коли pH=7. Крім того, адсорбційна здатність нанофериту NiFe₂O₄ була вищою порівняно з CoFe₂O₄ у всіх досліджених значеннях pH [12].



Рис.1.5 – Механізм адсорбції окситетрацикліну на поверхні композиту NiFe₂O₄/Au [13].

Хемосорбція антибіотика окситетрацикліну на поверхні композиту NiFe₂O₄/Au описана в роботі [13] на основі кінетичної моделі псевдодругого порядку. Запропонований механізм адсорбції наведений на рис.1.5.

Хемосорбцію окситетрацикліну на поверхні MnFe₂O₄@BAC пояснено у статті [20] з огляду на рH_{TH3}, ізотерм адсорбції та кінетичної моделі псевдодругого порядку. Можливий механізм адсорбції наведено на рис.1.6, який, швидше за все, відбувається через механізм іонного обміну між протонами на поверхні [20].



Рис.1.6 – Можливий механізм адсорбції ОТЦ на поверхні MnFe₂O₄@BAC [20].

1.2. Методи синтезу шпінельних феритів: переваги та недоліки

Методи синтезу відіграють важливу роль для отримання високоякісних феритових матеріалів. На сьогоднішній час не існує універсального методу синтезу шпінельних феритів, тому використовують декілька методів, кожен який має свої переваги та недоліки. Залежно від методу синтезу може бути змінено структура, морфологія та фізико-хімічні властивості шпінельких феритів [21– 23]. Найбільш поширеними методами синтезу феритів є золь-гель метод, метод співосадження, гідротермальний метод, мікрохвильовий метод, соннохімічний метод, метод термічного розкладу та мікроемульсійний метод.

Золь-гель метод – це відомий та один з найпопулярніших методів, який широко використовується для отримання магнітних наночастинок MFe_2O_4 та їх композитів з можливістю контролю наноструктури (форми та розміру). У цьому методі стехіометричні кількості вихідних речовин (солей металів) розчиняють у невеликій кількості дистильованої води. До отриманого розчину додають відповідного хелатуючого/згораючого агента (органічне паливо), наприклад: лимонна кислота ($C_6H_8O_7$), сечовина (CH_4N_2O), гліцин ($C_2H_5NO_2$), етиленгліколь ($C_2H_6O_2$), полівініловий спирт ($C_2H_4O)_n$ та ін. У результаті проходження реакції полімеризації та гідролізу отримана суміш переходить зі стану золю в гель. Подальше випаровування отриманого гелю призводить до самозагорання, тління та утворення магнітних наноферитів [1,3,5,21,22].

Переваги золь-гель методу: недорогий, простий у проведенні експерименту, короткий час обробки за низької температури, низька вартість, хороший стехіометричний контроль, не потребує використання будь-якого спеціального обладнання.

Недоліки золь-гель методу: недостатня чистота кінцевого продукту, необхідна додаткова термічна обробка, низький вихід, виділення великої кількості газів.

Метод співосадження – це один із найдавніших методів синтезу шпінельних феритів. Цей метод найбільш зручний, економічний, менш трудомісткий, дозволяє отримувати порошки у великій кількості та часто використовується для отримання частинок однорідного розміру. Процес синтезу передбачає змішування розчину за достатньої температури, що містить стехіометричні кількості солей металів (таких як нітрати, хлориди або сульфати) з основою, яка виступає в ролі осаджувача. Численні фактори, такі як температура, pH, час реакції, а також тип і співвідношення вихідних реагентів, відіграють значну роль у контролі розміру, форми та властивостей феритових наночастинок зі структурою шпінелі [1,3,5,6,21,22].

Переваги методу: простий, низька вартість експерименту, отримання гомогенних частинок однорідного розміру, висока чистота кінцевого продукту, синтез за низьких температур, можливість масштабування.

Недоліки методу: низька кристалічність, неповне осадження, відсутність морфологічного контролю, агломерація частинок, необхідна подальша термічна обробка, ретельне налаштування та контроль pH.

Гідротермальний метод – ефективний та найбільш екологічно чистий метод синтезу наноферитів, який передбачає використання водних та неводних розчинників за високих температур та тиску в герметичному автоклаві. Механізм синтезу передбачає початкове утворення гідроксидів металів, які окиснюються і перетворюються в кристалічний ферит зі структурою шпінелі за рахунок термічної обробки під високим тиском. Отримані наночастинки мають високу кристалічність і прийнятний вузький розподіл за розмірами. Розмір і форму наночастинок можна оптимізувати шляхом регулювання часу реакції, температури реакції, типу розчинника, типу поверхнево-активної речовини та типу вихідних солей [1,24].

Переваги методу: точний контроль за розміром, формою та кристалічністю частинок, отриманих висока чистота наночастинок та масштабування для промислового виробництва.

Недоліки методу: потреба в спеціалізованому обладнанні, високе споживання енергії та подовжений час реакції, використання високого тиску, отримана суспензія має високу корозійну природу.

Мікрохвильовий метод – це новітня технологія отримання феритових наночастинок з посиленими магнітними властивостями. Водні розчини солей металів, що містять вихідні реагенти, піддають мікрохвильовому опроміненню в мікрохвильовому реакторі, що призводить до швидкого зародження та росту висококристалічних феритів шпінельного типу. У цьому методі утворення шпінельних феритів відбувається за рахунок перетворення мікрохвильової енергії в теплову. Температура в мікрохвильовому реакторі становить 100–200°С і досягається за короткий термін [4,21,24].

Переваги методу: простий, швидке та рівномірне нагрівання, коротший час реакції, економічна ефективність, вищі виходи та нижчі витрати на обробку.

Недоліки методу: неконтрольована агломерація частинок, низький вихід порівняно з іншими методами синтезу.

Сонохімічний метод – це відносно новий, ефективний і порівняно простий метод синтезу феритових наночастинок без використання будь-яких токсичних або небезпечних і дорогих хімічних речовин. У цьому синтезі під час ультразвукового опромінення по рідині поширюються звукові хвилі і водночас утворюються мікропухирці. Шпінельні ферити піддаються спіканню на місці за рахунок індукованих високоенергетичних зіткнень між частинками. За допомогою ультразвукового апарату можна досягти перемішування на атомному рівні таким чином, що за відносно низьких температур можливе отримання кристалічної фази [1,4,21,25].

Переваги методу: легкий контроль умов реакції, хороший контроль розподілу частинок за розміром, економічна ефективність, висока швидкість реакції, висока чистота.

Недоліки методу: використання спеціального ультразвукового апарату.

Метод термічного розкладу – це один з найпростіших методів синтезу шпінельних феритів, під час якого отримують монодисперсні частинки з меншими розмірами і кращою кристалічністю. Також цей метод може застосовуватися у великому виробництві. Цим методом отримують частинки фериту шляхом термічного розкладання металоорганічних прекурсорів з використанням органічних розчинників з високою температурою кипіння і стабілізуючого агента. Зважаючи на тип вихідних матеріалів, може використовуватися висока або низька температура. Формою і розміром феритових наночастинок можна корегувати за допомогою регулювання температури [21,26].

Переваги методу: висока кристалічність частинок, простий метод, економічно ефективний, економний у часі, масштабне виробництво.

Недоліки методу: висока температура, використання токсичних органічних розчинників.

Метод мікроемульсійної технології – це метод який отримують шляхом змішування двох різних розчинників, які не з'єднуються між собою, і поверхнево-активних речовин, які служать нанореакторами для формування частинок у контрольованих умовах. Водні розчини, що містять солі металів, диспергували в неполярному масляному середовищі (таких як н-гексан, н-гептан і циклогексан) за допомогою поверхнево-активної речовини, утворюючи міцели. Під час додавання осаджуючого агента в обмежених міцелярних середовищах відбувається контрольоване зародження і зростання шпінельного фериту [3,4,24].

Переваги методу: контроль за морфологією частинок, вузький розподіл за розмірами, легке легування та модифікація поверхні.

Недоліки методу: складне приготування мікроемульсій, слабка кристалічна природа синтезованих наночастинок, потреба в більших кількостях розчинників, наявність домішок, менший вихід.

З існуючих методів синтезу шпінельних феритів оригінальним і перспективним є метод співосадження з використанням натрій боргідриду NaBH₄ як відновника іонів металів [27–31]. Відкритий у 1942 році [32] натрій боргідрид є водорозчинним відновником із високою відновною здатністю. Відновні властивості NaBH₄ може проявлятися як у воді, так і в органічних розчинниках, а також у кислотних, нейтральних і лужних умовах. Дослідники у статті [27] вивчали вплив різних концентрацій NaBH₄ і тривалості синтезу на кристалічну морфологію CoMn₂O₄. Отримано мезопористий зразок з площею поверхні 79,40 м²/г та об'ємом пор 0,248 см³/г. Отримані дані показали, що
концентрація відновника істотно не вплинула на кристалічність шпінелі. Однак було відмічено помітне покращення кристалічної морфології шпінелі після збільшення тривалості реакції до 12-годин. У роботі [28] наведено вплив концентрації NaBH₄ (0,1M, 0,2M та 0,3M) на структуру та морфологію нікелевого фериту NiFe₂O₄. Розмір кристалів збільшувався зі збільшенням концентрації NaBH₄ у такому порядку: 5,28 нм ([NaBH₄]=0,1M), 7,18 нм ([NaBH₄]=0,2M) і 8,81 нм ([NaBH₄]=0,3M). Результати СЕМ аналізу підтвердили значний вплив концентрації NaBH₄ на морфологію феритів [28]. Вплив концентрації NaBH₄ на розмір і склад кобальтового фериту також оцінювали в дослідженні [30]. Використана концентрація натрій боргідриду була в діапазоні від 10 до 70 мМ. Зі збільшенням концентрації натрій боргідриду спостерігається відповідне збільшення розміру кристалітів на 46 %. Вчені [29] досліджували вплив іонів магнію (як двовалентного металу) на структуру та морфологію цинкового фериту. Показано, що використання 4M розчину NaBH₄ як відновника під час синтезу Mg_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (х = 0 до 0,5) суттєво змінило морфологію матриці ZnFe₂O₄: розмір кристалітів зменшився з 10 до 6 нм, а питома поверхня зросла майже вдвічі зі 112 до 205 м²/г.

Метод синтезу шпінельних феритів важливий не лише для різних цілей застосування матеріалу, але й для отримання наночастинок, формування форми та морфології, що зумовлює різні фізико-хімічні властивості. Дослідження пористих матеріалів, зокрема на основі оксидів металів, має великі перспективи для використання в різних галузях науки [33]. Залежно від розміру пор пористі матеріали можна розділити на три класи: мікропористі матеріали (розмір пор менше 2 нм), мезопористі матеріали (розмір пор в діапазоні 2-50 нм) і макропористі матеріали (розмір пор більше 50 нм) [34]. Серед них мезопористі наночастинки представляють широко вивчений клас сполук зі значним потенціалом. Завдяки великій площі поверхні, контрольованому розміру пор та іншим унікальним властивостям мезопористі матеріали дуже підходять для широкого спектру застосувань: від накопичення енергії до відновлення

навколишнього середовища, біомедичної інженерії, каталізу та адсорбції [35,36]. Останнім часом велику увагу привертають мезопористі змішані магнітні оксиди [37–39]. Серед них слід виділити ферити зі структурою шпінелі. Варто зазначити, що структурні, морфологічні та інші фізико-хімічні властивості шпінельних феритів можна змінювати за допомогою не лише різних методів синтезу, а й застосування різних прекурсорів, легуючих добавок, реакційного середовища, тиску, а також умов спікання [40]. Тому в цій дисертаційній роботі увага буде зосереджена на застосуванні двох різних методів синтезу: методу золь-гель самозаймання та методу відновного співосадження за допомогою NaBH₄, які дозволять отримати шпінельні ферити з розвиненою мезопористою структурою.

1.3. Вплив рідкісноземельних елементів на структуру та фізикохімічні властивості феритів

Структура шпінельних феритів може бути суттєво змінена шляхом допування/заміщення двовалентними або тривалентними металами. Ця зміна відбувається в результаті впровадження іонів металу в тетраедричні (A) і октаедричні (В) ділянки структури шпінелі, тим самим впливаючи на її загальну структуру. У зв'язку з цим заміна іонів Fe³⁺ рідкісноземельними елементами широко відома завдяки своїй здатності покращувати структуру, морфологію та інші фізико-хімічні характеристики шпінельних феритів [41]. РЗЕ мають більший іонний радіус порівняно з атомом заліза, що вказує на те, що атоми РЗЕ важко входять в октаедричні ділянки структури шпінелі. Заміщення атома Fe на атом РЗЕ відбувається до певної межі, далі структура руйнується, і спостерігається поява другої фази, наприклад, RFeO₃ (при заміщенні іону Fe(III) на іон РЗЕ(III)). Поява вторинної фази також залежить від методу синтезу заміщених феритів атомами РЗЕ. Розглянемо на прикладі La- та Gd-вмісних феритів. Mg-Ni-Cu-Co Вплив La структуру нанофериту на складу Mg_{0,25}Ni_{0,15}Cu_{0,25}Co_{0,35}Fe_{2-x}La_xO₄ (де x=0,00; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12; 0.15)

синтезованого золь-гель методом, вивчався у дослідженні [42]. Вторинна фаза LaFeO₃ спостерігається для зразків з вмістом La(III) більше 0,06 моль, а пікова інтенсивність дифракції LaFeO₃ зростає з подальшим збільшенням вмісту La(III). Вплив домішки La на структуру Zn_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄ (де x=0,0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 та 0,125) науковці вивчали у роботі [43]. Для зразків з високим вмістом La (0,1 та 0,125 моль) на дифрактограмах спостерігали піки, що відповідають вторинній фазі LaFeO₃. У феритах складу NiFe_{2-x}La_xO₄ (де x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07 і 0,09), синтезовані золь-гель методом, спостерігається утворення вторинної фази LaFeO₃ для усіх La-вмісних феритів [44] Проте з вмістом La більше 0,05 моль дифракційний пік (311) зростає. На дифрактограмах зразка La_xMnFe_{2-x}O₄ (x=0,04), синтезованого методом обернених міцел, були виявлені піки вторинної фази LaFeO₃ [45]. У дослідженні [46] показано, що синтез La-вмісних NiZnCo-феритів з кількістю лантану 0,06 моль призводить до утворення другої фази, що відповідає LaFeO₃.

Що стосується Gd-вмісних феритів, то аналіз літератури показав, що вторина фаза GdFeO₃ спостерігається при вмісті Gd більше 0,6 моль [47–50]. Поява вторинної фази зі структурою перовскіту для Gd-вмісних феритів спостерігається при більшій кількості атома Gd, в порівнянні з La. Очевидно, що розчинність Gd у феритах більша, ніж у La, і можлива причина полягає в тому, що радіус Gd(III) (0,0938 нм) менший за радіус La(III) (0,104 нм), що ближче до радіусу катіона у феритах зі структурою шпінелі [51].

Крім того, введення іона РЗЕ в структуру шпінелі призводить до зміни магнітокристалічної анізотропії фериту [52]. У кристалічній ґратці шпінелі неспарені електрони на 4f-орбіталях іонів рідкісноземельних елементів перекриваються з електронами на 3d-орбіталях іонів Fe. Це заміщення призводить до взаємодії між іонами Fe та іонами РЗЕ, утворюючи зв'язок за участю електронів $3d^5-4f^7$. У результаті ця взаємодія змінює структурні, морфологічні та фізико-хімічні властивості фериту [52–55]. Тому в даний час в

області досліджень шпінельних феритів зростає використання РЗЕ з метою модифікаці властивостей наноматеріалів.

До складу РЗЕ входять 17 важких металів: 15 елементів групи лантаноїдів, а також Скандій та Ітрій, які мають однакові хімічні властивості. РЗЕ також класифікують на легкі та важкі [56], як зображено на рис.1.7, однак, щодо цієї класифікації є протиріччя. Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії (IUPAC) [57] розглядає елементи від La до Eu як легкі РЗЕ, а елементи від Gd до Lu та Y відносять до важкої групи. Але за даними Європейської мережі компетенції рідкісноземельних елементів (ERECON) [58], легкими вважаються елементи від La до Sm, а з Eu до Lu разом з Y поміщаються у важку групу [59– 62].



Рис.1.7 – Класифікація рідкісноземельних елементів.

1.3.1. Вплив Лантану на структуру та фізико-хімічні властивості наноферитів

Вплив іонів La(III) на структуру та властивості шпінельних феритів цікавить багатьох науковців. У статті [63] проаналізовано La-вмісні наноферити хімічного складу Ni_{0,6}Co_{0,2}Zn_{0,2}Fe_{2-y}La_yO₄ (y = 0,000; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100), синтезовані методом нормальних міцел. З даних X-променевого аналізу було доведено, що зі збільшенням концентрації La(III) параметр елементарної комірки зростав за рахунок заміщення іонів Fe(III) на іони La(III) більшого радіусу.

Аналіз даних скануючої електронної мікрофотографії показав, що заміщення іонами La(III) в основному покращує однорідність зерен та сприяє рівномірному розподіл частинок за розміром. Це досягається за рахунок дифузії іонів La(III) в основному поблизу межі зерна, що створює іонні і кисневі вакансії, які контролюють рухливість межі і навіть може полегшити спікання [63]. А у дослідженні [64] спостерігається зменшення параметра елементарної комірки при збільшенні концентрації іонів La(III) у магній-цинковому фериті складу $Mg_{0,5}Zn_{0,5}La_xFe_{2-x}O_4$, де x = 0,00-0,05 із кроком 0,01, отриманому звичайним керамічним методом. Вчені пояснюють, що через великий іонний радіус іони La(III) можуть не входити в ґратку шпінелі. Під час процесу спікання частина іонів La(III) дифундує до меж зерен і може утворювати ізоляційний ультратонкий шар навколо зерен. Це викликає спотворення елементарної комірки шпінелі і, отже, зменшення його параметра [64].

У роботі [65] методом співосадження синтезовано серію феритів складу Cu_{0,8}Cd_{0,2}Fe_{2-y}La_yO₄ (у=0,000-0,075). Встановлено, що розмір кристалітів збільшується зі збільшенням домішки лантану кількістю 0,015 моль, а потім зменшується при більшій концентрації вмісту La(III) у феритах. Збільшення постійної ґратки вчені пояснюють більшим атомним радіусом La(III) порівняно з іоном Fe(III), а зменшення постійної ґратки пояснюється більш високою концентрацією іонів La(III), що пов'язано з появою меж зерен. У роботі [66] встановлено, що поступове збільшення вмісту La призводило до зменшення розмірів кристалітів, а також до зменшення намагніченості насичення та коерцитивності сполук складу NiLa_xFe_{2-x}O₄ (де х =0,0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125), синтезованих золь-гель методом. Зниження магнітних властивостей (намагніченості насичення та коерцитивності) зразка NiLa_{0.05}Fe_{1.95}O₄, отриманого механохімічним методом, спостерігалося при внесенні домішки La також і у роботі [67]. У дослідженні [68] вивчали діелектричні властивості наноферитів складу NiLa_xFe_{2-x}O₄ (x=0-0,2), синтезованих методом золь-гель автогоріння. Встановлено, що діелектрична проникність зростає зі збільшенням

концентрації La-ioнiв; тоді як збільшення частоти призводило до зменшення дійсної діелектричної проникності. Вплив домішки La на діелектричні та La-вмісного магнітні властивості кобальтового фериту, синтезованого гідротермальним методом, вивчали у статті [69]. Показано, що при легуванні іонами La(III) розмір кристалітів збільшується, що викликає невпорядкованість спінів та призводить до зменшення намагніченості. У роботі [70] досліджено нанокристали CoLa_xFe_{2-x}O₄ (x =0,0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3), синтезовані за допомогою трьох різних методів: стандартного керамічного, цитратнонітратного та автогоріння. З'ясовано, що найбільші значення коерцитивності проявляються у зразках, отриманих цитратним методом, а найменші – у зразках, керамічним Електромагнітні отриманих методом. властивості в ліапазоні **La-вмісних** Ni-Co мікрохвильовому феритів, синтезованих твердофазним методом, вивчали у роботі [71]. Катіони La(III) викликали структурні зміни і знижували анізотропію, тим самим переміщуючи спектри µ*(f) на більш низькі частоти. Заміщення іонами La(III) збільшувало діелектричну поляризацію і діелектричну проникність, що пояснювалося утворенням електричних диполів в модифікованій кристалічній структурі. Проаналізовано вплив кількості La(III) на еволюцію мікроструктури, діелектричну проникність та мікрохвильове поглинання NiCoZn-феритів, синтезованих золь-гель методом (лимонна кислота, як відновник та паливо) [72]. Встановлено, що при заміщенні іонами La(III) параметри елементарної комірки збільшувалися поступово, разом зі зміною форми і розміру частинок. У роботі [31] досліджено вплив іонів La(III) на структуру Mg-Zn феритів $Mg_{0.5}Zn_{0.5}La_xFe_2$. $_{x}O_{4}$ (де x = 0...0,1 з кроком 0,025). Автори стверджують, що збільшення кількості La викликає відповідне збільшення розмірів кристалітів з 6 до 8 нм, тоді як питома площа поверхні зменшується з 205 до 133 м²/г [31].

1.3.2. Вплив Гадолінію на струкутуру та фізико-хімічні властивості наноферитів

На властивості Со-вмісних феритів може вплинути введення невеликої кількості рідкісноземельного елемента Gd [54,73]. У роботі [54] досліджували вплив Gd на структурні та магнітні властивості Co-Zn феритів складу $Co_{0.7}Zn_{0.3}Gd_xFe_{2-x}O_4$, синтезованих золь-гель методом. Заміщення іонами Gd(III) призвело до збільшення параметра елементарної комірки, намагніченості та коерцитивної сили Co-Zn феритів [54]. Ученими в роботі [73] проаналізовано вплив іонів Gd(III) на структуру феритів складу $Co_{0.7}Zn_{0.3}Gd_xFe_{2-x}O_4$ (x=0...0,1), синтезованих золь-гель методом. Досліджено, що введення іонів Gd(III) призводить до зменшення розміру кристалітів з 28 нм (при х=0) до 18 нм (коли x=0,1), а значення параметра елементарної комірки зростають [73]. Дослідження структурних та магнітних властивостей Gd-вмісних Co-Mg феритів та синтезованих методом співосадження, розглянуто у статті [74]. Було виявлено, що Gd-вмісний зразок демонструє зменшення розмірів кристалітів на 27 нм і збільшення параметра елементарної комірки. Крім того, спостерігається збільшення коерцитивної сили та намагніченості для заміщеного зразка. У роботі [75] досліджували вплив іонів Gd(III) на структурні властивості Ni-Zn-Co фериту. Подібним чином, розмір кристалітів і параметр елементарної комірки збільшилися для Gd-вмісних зразків. Беручи до уваги відсутність детальних досліджень впливу іонів Gd(III) на структурно-морфологічні властивості нікелькобальтових феритів, в цій дисертаційній роботі було вирішено провести дослідження в цьому напрямку.

1.3.3. Вплив рідкісноземельних елементів на адсорбційні та каталітичні властивості шпінельних феритів

У літературі наводиться відносно невелика кількість досліджень, в яких аналізується вплив РЗЕ на адсорбційні та каталітичні властивості шпінельних феритів на основі фериту кобальту(II). У статті [76] досліджували вплив катіонів рідкісноземельних елементів (La, Sm, Gd та Dy) на структурно-магнітні та каталітичні властивості фериту нікелю. Показано, що отримані ферити можуть бути гетерогенними каталізаторами пероксидного окиснення азобарвника Orange II. Введення La призвело до збільшення видалення барвника Orange II у три рази порівняно з незаміщеним нікель-кобальтовим феритом за 15 хв. Вміст La 0,02 моль продемонстрував найвищу каталітичну активність у розпаді барвника Orange II [76]. Детально вивчена мінералізація токсичного органічного забруднювача Родаміну 6G на каталізаторах CoFe_{1.98}R_{0.02}O₄ (R=La, Sm, Gd, Dy) у статті [77]. Усі заміщені зразки продемонстрували майже повну ефективність видалення родаміну 6G (більше 90 %). Вченими у роботі [78] досліджено фотокаталітичну активність La-вмісного BaFe₂O₄, у процесі деградації метиленового синього в ультрафіолетовому та видимому світлі. Отримані зразки показали кращу ефективність під впливом ультрафіолету. Зразок фериту барію з вмістом 2% La(III) показав майже 80% ефективність під ультрафіолетовим світлом і 85% ефективність у видимому світлі під час руйнування барвника метиленового синього [78].

У статті [45] вивчали La-заміщений ферит мангану загального складу La_xMnFe_{2-x}O₄. Фотокаталітичну активність наночастинок MnFe₂O₄ і Laзаміщеного зразка MnFe₂O₄ перевіряли в деградації барвника Кристалічного фіолетового у видимому світлі. Встановлено, що ефективність деградації барвника у присутності чистого MnFe₂O₄ становила 30%, тоді як його деградація у присутності La-MnFe₂O₄ зросла до 95%.

Вплив каталізатора $Mn_{0,6}Zn_{0,4}La_xFe_{2-x}O_4$ на активацію персульфату для знебарвлення барвника DB15 було досліджено в роботі [79]. Повна деградація барвника зразками PS/Mn_{0,6}Zn_{0,4}La_xFe_{2-x}O_4 спостерігається через 15 хв. Учені дослідили та довели, що на ефективність деградації барвника DB15 впливають температура синтезу каталізатора, час та вміст іонів Лантану. Наприклад, для каталізатора $Mn_{0,6}Zn_{0,4}La_{0,05}Fe_{1,95}O_4$, синтезованого протягом 13 годин при

температурі 160°С, ефективність деградації азобарвника досягла майже 100% протягом 25 хвилин.

Адсорбційні властивості Gd-вмісних кобальтових феритів, отриманих гідротермальним методом за допомогою NaBH₄, досліджено у [80]. Вивчено вплив іонів Gd(III) на адсорбційну здатність феритів до видалення барвника Конго червоного (Puc.1.8). Зі збільшенням вмісту іонів Gd(III) адсорбційна здатність зразка, легованого Gd, зросла на 23%. Найкращі адсорбційні властивості продемонстрували зразки з вмістом Gd 0,7 та 1,0 моль [80].



Рис.1.8 – Адсорбційна здатність наночастинок CoFe_{2-x}Gd_xO₄ (x=0; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1) (умови адсорбції: V=100 мл, [Конго червоний] = 100 мг/л, m(адсорбента) = 50 мг; T= 20 °C) [80].

У роботі [81] досліджено вплив іонів Gd(III) на структурні, морфологічні та фотокаталітичні властивості змішаної шпінелі $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$. Ефективність фотодеградації барвника Конго червоного становила 51% для незаміщених та 72% для Gd-вмісних зразків [81]. Запропонована схема деградації Конго червоного на Gd-вмісних $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ зразках наведена на рис.1.9.



Рис.1.9 – Схема фотодеградації барвника Конго червоного наночастинками складу Ni_{0.5}Co_{0.5}Gd_{0.1}Fe_{1.9}O₄ під дією сонячного світла [81].

Таким чином, проаналізувавши літературу, було вирішено дослідити вплив іонів Лантану та Гадолінію на адсорбційні та каталітичні властивості нікель-кобальтових феритів, а також їх зв'язок із структурними, морфологічними та поверхневими властивостями синтезованих феритів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗІВ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методики синтезу феритів

2.1.1. Вплив вихідних солей кобальту(ІІ) на структуру і морфологію фериту Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄

Нанопорошки складу Ni_{0.5}Co_{0.5}La_{0.01}Fe_{1.99}O₄ отримували методом золь-гель самозаймання із солей металів: нікелю(II) нітрату гексагідрату (Ni(NO₃)₂·6H₂O), кобальту(II) нітрату гексагідрату ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) або кобальту(II) ацетату тетрагідрату $(Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O),$ лантану(III) нітрату нонагідрату $(La(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ i феруму(III) нітрату нонагідрату (Fe(NO₃)₃·9H₂O). Полівініловий спирт (ПВС) був використаний як відновник. Для дослідження підготовлено два зразки, позначені як NiCoLa-A (синтезований з було кобальту(II) ацетату) та NiCoLa-N (синтезований з кобальту(II) нітрату). Стехіометричні кількості солей металів розчиняли в 25 мл дистильованої води. Полівініловий спирт ((C₂H₄O)_n) розчиняли в 150 мл дистильованої води та перемішували протягом 1 години. Отримані розчини змішували та перемішували протягом 1 години. Хімічні процеси можна описати так (Рівняння (2.1) та (2.2)):

для NiCoLa-A:

0,5Ni(NO₃)₂ + 0,5Co(CH₃COO)₂ + 0,01La(NO₃)₃ + 1,99Fe(NO₃)₃ + (C₂H₄O)_n → → Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄ + 3,5N₂ + (2+2*n*)CO₂ + (1,5+2*n*)H₂O + (6,75-2,5*n*)O₂(2.1) для NiCoLa-N:

$$0,5Ni(NO_3)_2 + 0,5Co(NO_3)_2 + 0,01La(NO_3)_3 + 1,99Fe(NO_3)_3 + (C_2H_4O)_n \rightarrow \\ \rightarrow Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O_4 + 4N_2 + 2nCO_2 + 2nH_2O + (10-2,5n)O_2$$
(2.2)

2.1.2. Синтез феритів складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄ методом золь-гель самозаймання

Наноферити із загальною формулою $Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O_4$ (де x=0; 0,010; 0.025; 0.050) були синтезовані методом золь-гель самозаймання (Рис. 2.1) з солей металів: нікелю(II) нітрату використанням наступних вихідних гексагідрату $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O),$ кобальту(II) ацетату тетрагідрату (Co(CH₃COO)₂·4H₂O), лантану(III) нітрату нонагідрату (La(NO₃)₃·9H₂O) і феруму(III) нітрату нонагідрату (Fe(NO₃)₃·9H₂O). Полівініловий спирт був використаний як відновник, який ініціював процес горіння під час синтезу шпінелей.



Рис. 2.1 – Схема синтезу наноферитів складу Ni_{0,5}Co_{0,5}R_xFe_{2-x}O₄ синтезованих золь-гель методом самозаймання (R=La або Gd).

Стехіометричні кількості солей розчиняли в 25 мл дистильованої води, а ПВС розчиняли в 150 мл дистильованої води. Отримані розчини перемішували окремо протягом 1 години за температури 80°С. Потім розчини змішували,

перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 30 хвилин і кип'ятили. Під час кип'ятіння вода випаровувалася, а потім спостерігалося утворення гелю та золю. Наприкінці синтезу спостерігалося займання суміші і тління, що спричинило до утворення чорного магнітного порошку. Процес синтезу можна описати наступним хімічним рівнянням (2.3):

0,5Ni(NO₃)₂ + 0,5Co(CH₃COO)₂ + *x*La(NO₃)₃ + (2-*x*)Fe(NO₃)₃ + (C₂H₄O)_n → → Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄ + 3,5N₂ + (2+2*n*)CO₂ + (1,5+2*n*)H₂O + (6,75-2,5*n*) O₂, (2.3) $\exists e \ x = 0; 0,01; 0,025; 0,050.$

Синтезовані шпінелі позначені як NiCoLa-0, NiCoLa-10, NiCoLa-25 та NiCoLa-50.

2.1.3. Синтез феритів складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄ методом золь-гель самозаймання

Наночастинки Ni_{0.5}Co_{0.5}Gd_xFe_{2-x}O₄ (x=0; 0,010; 0,025; 0,050) синтезовано методом золь-гель самозаймання (Рис.2.1). Нікель(II) нітрат гексагідрат $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O),$ кобальт(II) ацетат тетрагідрат $(Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O),$ гадоліній(III) нітрат нонагідрат (Gd(NO₃)₃·9H₂O) і ферум(III) нітрат нонагідрат (Fe(NO₃)₃·9H₂O) були використані як вихідні солі. Як хелатуючий агент (відновник) використовувався полівініловий спирт. Розчин 1 готували шляхом розчинення стехіометричних кількостей ацетату та нітратів металів у 25 мл дистильованої води. Розчин 2 готували шляхом розчинення ПВС у 150 мл дистильованої води. На наступному етапі розчини 1 і 2 змішували і отриману суміш перемішували протягом 30 хвилин за температури 80°С. Потім отриманий розчин піддавали випарюванню до утворення гелю. Подальше нагрівання призвело до самозаймання гелю та утворення порошку фериту. Отриманий порошок промивали великою кількістю дистильованої води і сушили протягом 24 годин за 60°С. Наступне хімічне рівняння (2.4) може описати процес синтезу:

 $0,5Ni(NO_3)_2 + 0,5Co(CH_3COO)_2 + xGd(NO_3)_3 + (2-x)Fe(NO_3)_3 + (C_2H_4O)_n \rightarrow C_2H_4O_2 + C_2H_4O$

 \rightarrow Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄ + 3,5N₂ + (2+2*n*)CO₂ + (1,5+2*n*)H₂O + (6,75–2,5*n*)O₂, (2.4) де x=0; 0,0; 0,025; 0,05.

Синтезовані зразки позначені як NiCoFe, 10Gd-NiCoFe, 25Gd-NiCoFe та 50Gd-NiCoFe відповідно.

2.1.4. Синтез феритів складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄ методом відновного співосадження

Процес синтезу наноферитів проведено відновного методом співосадження (Рис. 2.2), в якому як відновник використано натрій боргідрид (NaBH₄). Джерелами катіонів металів слугували такі солі: нікель(II) нітрат гексагідрат $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O),$ кобальт(II) тетрагідрат ацетат $(Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O)$, лантан(III) нітрат нонагідрат (La(NO₃)₃ · 9H₂O) і ферум(III) нітрат нонагідрат (Fe(NO₃)₃·9H₂O). Як відновник використано 0,4М розчин NaBH₄. Склад феритових зразків відповідав загальній формулі Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄ (де x=0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12). Стехіометричну кількість солей розчиняли в 50 мл дистильованої води і перемішували протягом 1 год за допомогою магнітної мішалки. Окремо готували 250 мл 0,4М розчину натрій боргідриду. До розчину солей під час інтенсивного перемішування за температури 50°С по краплях додавали розчин NaBH₄. Після додавання 10 мл розчину з'явився твердий чорний осад, а потім повільно додали натрій боргідрид, що залишився, щоб прискорити реакцію відновлення. Після повного додавання всього розчину відновника суміш перемішували протягом 1 години за 60°С, а потім знову перемішували за 70°С протягом 1,5 годин. Після цього суміш залишали за кімнатної температури на 15 годин для витримки. Отриману суміш знову перемішували за 70°С протягом 1,5 годин і за 80°С протягом 2 годин до зміни кольору розчину з темно-зеленого на коричневий (рН розчину дорівнював 9). У результаті отримано суспензійний магнітний нанопорошок. Його промивали великою кількістю дистильованої води для досягнення нейтрального

pH. Наноферити відокремлювали від розчину за допомогою неодимового магніту. Отриманий світло-коричневий магнітний нанопорошок сушили за температури 70°C протягом 6 годин. Узагальнене рівняння (2.5) для синтезу Laвмісних нікель-кобальтових феритів, можна записати так:

$$0,5Ni(NO_{3})_{2} + 0,5Co(CH_{3}COO)_{2} + xLa(NO_{3})_{3} + (2-x)Fe(NO_{3})_{3} + 8NaBH_{4} + 4H_{2}O + 2O_{2} \rightarrow$$

 $\rightarrow Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{x}Fe_{2-x}O_{4} + 8BO_{3}^{3-} + 7NO_{3}^{-} + CH_{3}COO^{-} + 8Na^{+} + 24H^{+} + 8H_{2}\uparrow (2.5)$

Відповідні зразки маркувалися як NCF (нікель-кобальтовий ферит), 2La– NCF, 4La–NCF, 8La–NCF та 12La–NCF (Ni-Co ферити з 0,02, 0,04, 0,08 і 0,12 моль іонів La(III) відповідно). Для підвищення кристалічності сухі порошки спікали в муфельній печі за температури 600°С протягом 4 годин.



Рис. 2.2 – Схема синтезу наноферитів складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}R_xFe_{2-x}O_4$ синтезованих методом відновного співосадження (R = La або Gd).

2.1.5. Синтез феритів складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄ методом відновного співосадження

Синтез зразків Ni_{0.5}Co_{0.5}Gd_xFe_{2-x}O₄ (x=0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075) проводили методом відновного співосадження з використанням натрій боргідриду (Рис. 2.2). Процедура синтезу складалася з трьох окремих стадій: (I) відновлення катіонів металів до нуль-валентних металів; (II) утворення та співосадження гідроксидів шляхом окиснення нуль-валентних металів; та (III) перетворення гідроксидів у шпінельні ферити. Спочатку готували два типи розчинів. Розчин 1 готували шляхом розчинення стехіометричної кількості солей (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Gd(NO₃)₃·9H₂O та Fe(NO₃)₃·9H₂O) в 50 мл дистильованої води та перемішували протягом 1 години за допомогою магнітної мішалки. Другий розчин містив 250 мл 0,4 М натрій боргідриду. Потім розчин 2 додавали до розчину 1 (з постійною швидкістю 1 крапля за 2 секунди), інтенсивно перемішуючи за температури 50 °С до появи твердого чорного осаду. Після цього для завершення процесу відновлення додавали натрій боргідрид, що залишився. Отриману суміш перемішували протягом 1 години за 60 °С, потім продовжували перемішувати протягом 1,5 годин за 70 °С. Отриману суміш залишали на 15 годин за кімнатної температури для проходження процесу окиснення. Відтак отриману суміш нагрівали за 60 °С протягом 1 години і за 70 °С протягом 2 годин, поки колір розчину не змінився з темно-зеленого на коричневий. Уже готовий магнітний порошок піддавався інтенсивному промиванню дистильованою водою, доки рН середовища не змінилося від основного до нейтрального. Далі магнітні частинки виділяли з розчину за допомогою неодимового магніту і сушили за 60 °С протягом 6 годин. Після того висушений порошок піддавали спіканню за 600 °С протягом 4 годин. Синтез Gd-вмісних Ni-Co феритів можна описати наступними хімічними рівняннями (2.6)–(2.10), де М³⁺ означає іони Fe³⁺ або Gd^{3+} , тоді як M^{2+} означає іони Ni^{2+} або Co^{2+} :

$$4M^{3+} + 3BH_4^{-} + 12H_2O \rightarrow 4M^0 + 3B(OH)_4^{-} + 6H_2 + 12H^+$$
(2.6)

52

$$2M^{2+} + BH_4^{-} + 4H_2O \rightarrow 2M^0 + B(OH)_4^{-} + 2H_2 + 4H^+$$
(2.7)

$$4M^0 + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4M(OH)_3$$
 (2.8)

$$2\mathrm{M}^{0} + \mathrm{O}_{2} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow 2\mathrm{M}(\mathrm{OH})_{2}$$

$$(2.9)$$

 $0,5Ni(OH)_2 + 0,5Co(OH)_2 + xGd(OH)_3 + (2-x)Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^{\circ}C} Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O_4$ (2.10)

2.2. Фізико-хімічні методи досліджень

2.2.1. Термічний та термогравіметричний аналізи

Термічний та термогравіметричний аналізи проводили на дериватографі Q-1500 D (MOM, Угорщина), обладнаному комп'ютеризованою системою реєстрації вимірювань. 50-100 мг досліджуваних порошків нагрівали в керамічному тиглі в діапазоні температур 15-1000 °C зі швидкістю 10 °C/хв у статичній атмосфері повітря. Для порівняння використовували оксид алюмінію.

2.2.2. Х-променевий дифракційний аналіз

Структура і фазовий склад La-вмісних нікель-кобальтових феритів, синтезованих золь-гель методом самозаймання, досліджували методом Xпроменевого дифракційного аналізу з використанням X-променевого дифрактометра та монохроматичного випромінювання Fe_{ka} з довжиною хвилі λ = 0,1936 нм. Аналіз даних проводили методом Рітвельда.

Х-променевий дифракційний аналіз для Gd-вмісних Ni-Co феритів синтезованих золь-гель методом самозаймання та для La/Gd-вмісних феритів, синтезованих методом відновного співосадження, проводили на автоматичному дифрактометрі HZG-4a з Cu_{ka} випромінюванням з довжиною хвилі λ =1,5418 Å у діапазоні 2 θ_{max} =10...105°. Для вимірювання використовувався режим покрокового сканування з розміром кроку 0,05° (2 θ), а час підрахунку для кожної точки даних становив 25-30 секунд. Si був використаний як стандарт

калібрування. Для кількісного визначення та розрахунку структурних параметрів використовували програмне забезпечння WinCSD.

2.2.3. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз

Морфологію та елементний склад феритів визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) REMMA-102-02 (ВАТ «СЕЛМІ», Україна) з приставкою для енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС). Розподіл частинок за розмірами аналізували за допомогою програми ImageJ.

2.2.4. ІЧ-спектроскопія

IЧ-спектри зразків отримували на спектрометрі SPECORD в діапазоні 4000–300 см⁻¹. Синтезовані ферити змішували з КВг у співвідношенні 1:100 для покращення спектральної роздільної здатності. Отриману порошкову суміш пресували в гранули. Цей аналіз був проведений для зразків NiCoLa-A, NiCoLa-N, NiCoLa-0, NiCoLa-10, NiCoLa-25 та NiCoLa-50.

IЧ-спектри для Gd-вмісних Ni-Co феритів (синтезовані методом золь-гель самозаймання) та La- або Gd-вмісних феритів (синтезовані методом відновного співосадження) записували на IЧ-спектрометрі Nicolet Nexus з використанням приставки дифузного відбиття «SMART Collector» у діапазоні частот 4000-400 см⁻¹. Для запису спектрів зразки подрібнювали з KBr у співвідношенні 1:20. У всіх випадках було використано 50 сканувань з роздільною здатністю 8 см⁻¹.

2.2.5. Визначення питомої поверхні матеріалів методом адсорбції/десорбції азоту

Поверхневі характеристики (питома площа поверхні, загальний об'єм пор та їх розподіл за розміром) зразків оцінювали за допомогою ізотерм адсорбції/десорбції N_2 за допомогою аналізатора площі поверхні БЕТ Quantachrome Autosorb Nova 1200е за -196 °С. Перед процедурою вимірювання зразки піддавали процесу вакуумного сушіння протягом 24 год за температури 300°С. Параметри пористої структури (питома площа поверхні та об'єм пор) розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVAWin©. Загальна площа поверхні S_{БЕТ} була визначена за допомогою методу БЕТ. Площа поверхні мікропор S^t_{мікро} була розрахована за допомогою t-методу. Площа поверхні мезопор S_{мезо} була отримана шляхом віднімання площі поверхні мікропор S^t_{мікро} від загальної площі поверхні S_{БЕТ}.

2.2.6. Методика визначення заряду поверхні

Значення рН_{тнз} вимірювали методом дрейфу рН: був приготовлений 0,1 M розчин NaCl. Потім до розчинів NaCl додавали 0,1 M розчин HCl або 0,1 M розчин NaOH для досягнення бажаних значень pH у діапазоні від 2 до 10. Після цього по 20 мг зразків феритів насипали в 5 мл розчинів натрій хлориду з певним значеннями pH. Отримані суміші ретельно перемішували протягом 4 годин. Відтак суміші залишили на 24 годин за постійної температури 20 °C у термостаті TC-20 MICROmed для досягнення рівноваги. Початкове (pH₀) та кінцеве значення pH (pH_к) вимірювали за допомогою pH-метра Apera Instruments PH800.

2.3. Методики дослідження адсорбційних та каталітичних властивостей

2.3.1. Методика визначення концентрації барвника Конго червоного у водному розчині

Для визначення концентрації КЧ (C₃₃H₂₂N₄Na₂O₆S₂) у водному розчині спершу було приготовлено стандартний розчин барвника з концентрацією 1 г/л.

Для побудови калібрувальної кривої було приготовлено серію розчинів КЧ певної концентрації: 2,5; 5; 10; 15; 20; 25; 35; 50; 75; 100 мг/л. Для вибору довжини хвилі отримані розчини фотометрували відносно розчину порівняння (води), змінюючи довжину хвилі від 340 до 750 нм, використовуючи кювету на 5 мм. З даних калібрувальних спектрів, що зображено на рис.2.3а, виміряних за допомогою кювети 5 мм, спостерігаємо найбільші піки з довжиною хвилі 500 нм. Тому будували калібрувальний графік (Рис. 2.36) – залежність оптичної густини від початкової концентрації розчину порівняння (С₀, мг/л).

Рівняння (2.11), яке описує залежність концентрації Конго червоного від оптичної густини розчину виміряних при (λ) 500 нм та кювети 5 мм наведено:

$$a_{3,0} \\ a_{2,5} \\ a_{2,0} \\ a_{1,5} \\ a_{2,0} \\ a_{2,0} \\ a_{1,5} \\ a_{2,0} \\ a_{2,0} \\ a_{1,5} \\ a_{2,0} \\ a_{2$$

$$C_{\rm x} = \frac{A_{\rm x} + 0.03849}{0.02858} \quad ; \tag{2.11}$$

Рис. 2.3 – (а) Спектри залежності оптичної густини від довжини хвилі; (б) Калібрувальний графік для визначення концентрації Конго червоного (кювета на 5 мм).

2.3.2. Методика визначення концентрації окситетрацикліну у водному розчині

Для визначення концентрації антибіотика окситетрацикліну (ОТЦ) було приготовлено стандартний розчин концентрацією 1 г/л. З отриманого

стандартного розчину шляхом розведення готували 12 розчинів з концентраціями антибіотика 1; 2,5; 5; 7; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 75; 100 мг/л. За допомогою спектрофотометра для серії розчинів було виміряно спектри в діапазоні довжин хвиль з 200 до 500 нм (кювета 5мм) та наведено на рис. 2.4а.



Рис.2.4 – (а) Спектри залежності оптичної густини від довжини хвилі; (б) Калібрувальний графік для визначення концентрації окситетрацикліну.

Для побудови калібрувальної кривої було виміряно оптичну густину для серії розчинів з довжиною хвилі 356 нм. Концентрацію окситетрацикліну визначали згідно рівняння прямої наведеного на калібрувальному графіку (Рис.2.46).

2.3.3. Методика визначення концентрації гідроген пероксиду у водному розчині

Для визначення концентрації гідроген пероксиду готували серію розчинів з концентрованого розчину (31,5%), а саме: 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15; 20 та 25 мМ. За допомогою методу УФ-видимої спектрофотометрії було отримано спектри приготовлених розчинів у діапазані довжин хвиль 200-350 нм (Рис. 2.5а). Для виміру було використано 10мм кювету, а розчином порівняння була вода. Калібрувальну криву будували, вимірюючи оптичну густину при довжині хвилі 240 нм (Рис. 2.5б).



Рис. 2.5 – (а) Спектри залежності оптичної густини від довжини хвилі; (б) Калібрувальний графік для визначення концентрації гідроген пероксиду.

2.3.4. Методика дослідження кінетики адсорбції Конго червоного та окситетрацикліну на поверхні феритів

Дослідження кінетики адсорбції барвника Конго червоного та антибіотика окситетрацикліну на досліджуваних шпінельних феритах проводили з використанням 60 мг сорбентів та 150 мл відповідного полютанту з початковою концентрацією 10 мг/л. Отримані суміші перемішували за допомогою верхньопривідної мішалки. У процесі адсорбції аліквоти розчину барвника або антибіотика (3 мл) відбирали через певні проміжки часу та аналізували за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV шляхом вимірювання поглинання на довжині хвилі 500 та 356 нм, відповідно. Адсорбційну ємність визначали згідно з рівнянням (2.12) [82]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m},$$
 (2.12)

де q_t – адсорбційна ємність (мг/г), C₀ – початкова концентрація КЧ та ОТЦ, C_t концентрація КЧ та ОТЦ у певний момент часу, V– об'єм розчину (л), m – маса фериту (г).

2.3.5. Методика визначення адсорбційної ємності синтезованих феритів

Адсорбційні властивості синтезованих золь-гель методом самозаймання шпінелей складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O_4$ досліджували з використанням модельного забруднювача барвника Конго червоного. Для отримання ізотерм адсорбції готували розчини барвника різної концентрації (5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 150 і 500 мг/л). 25 мл вихідних розчинів барвника Конго червоного певної концентрації поміщали в конічні колби і додавали 50 мг наважки фериту. Отриману суміш перемішували протягом 4 годин і залишали на 24 години для досягнення адсорбційної рівноваги. Залишкову концентрацію барвника КЧ вимірювали за 510 нм за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV. Адсорбцію проводили за pH=7 і кімнатнох температури. Зразки фериту відділяли від розчинів за допомогою неодимового магніту. Кількість адсорбованого Конго червоного розраховували за формулою (2.13):

$$q_e = [(C_0 - C_e) \cdot V]/m, \qquad (2.13)$$

де C₀ та C_e – початкова та рівноважна концентрації КЧ у розчинах відповідно (мг/л), V – об'єм вихідного розчину (л), m – маса адсорбенту (мг).

Ефективність магнітних адсорбентів (Е, %), щодо барвника Конго червоного визначали за допомогою наступного рівняння (2.14):

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_o} \times 100\% , \qquad (2.14)$$

де C₀ та C_e – початкова та рівноважна концентрації КЧ у розчинах відповідно (мг/л).

Також досліджено адсорбційну ефективність зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄, синтезованих методом золь-гель самозаймання, щодо аніонного барвника Конго червоного. 50 мл розчину барвника ([KЧ]₀ = 10...200 мг/л) і 20 мг синтезованого фериту поміщали в конічні колби на 100 мл. Отримані суміші перемішували протягом 4 годин за допомогою мішалки з верхнім приводом і залишали на 24 години за температури 20°C для досягнення рівноваги. Залишкову концентрацію

барвника КЧ визначали спектрофотометрією UV-Vis з використанням спектрофотометра ULAB 102-UB за 500 нм. Експерименти з адсорбції проводили за нейтральним pH. Наноферитові адсорбенти відокремлювали від водних розчинів за допомогою сильного неодимового магніту. Кількість адсорбованого барвника КЧ розраховували за формулою (2.13), а ефективність видалення (у %) – за формулою (2.14).

Адсорбційна ємність феритів, отриманих відновного методом співосадження, теж досліджена щодо модельних забруднювачів – барвника Конго червоного і антибіотика окситетрацикліну. Для отримання ізотерм адсорбції готували розчини барвника різної концентрації від 10 до 500 мг/л та розчини антибіотика різної концентрації від 10 до 1000 мг/л. Далі 20 мг досліджуваних порошків зважували та поміщали в конічні колби об'ємом 100 мл, які містили 50 мл розчинів з певними концентраціями барвника або антибіотика. Потім отримані суміші перемішували протягом 4 годин за допомогою верхньопривідної мішалки і залишали на 24 години за температури 20°С в термостаті для встановлення рівноваги. Адсорбцію КЧ і ОТЦ з водних розчинів проводили в нейтральному середовищі. Після проведення адсорбційних експериментів магнітні сорбенти виділяли з водних розчинів за допомогою зовнішнього магніту. Початкову та залишкову концентрації барвника КЧ або антибіотика ОТЦ вимірювали за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV при довжині хвилі $\lambda_{max} = 500$ нм (для КЧ) або $\lambda_{max} = 356$ нм (для ОТЦ). Кількість адсорбованих КЧ та ОТЦ розраховували за формулою (2.13).

2.3.6. Методика визначення каталітичної активності синтезованих феритів

Каталітичну активність La-вмісних феритів, синтезованих методом зольгель самозаймання, перевірено на прикладі розкладу гідроген пероксиду. Серію розчинів з бажаними концентраціями H₂O₂ (10, 15 і 25 мМ) готували з концентрованого розчину H_2O_2 (31,5% (мас.)). Тестові експерименти проводили в нейтральному середовищі з використанням 80 мл розчину H₂O₂ і 40 мг (або 80 мг) каталізаторів. Таким чином, концентрація каталізатора становила 0,5 г/л (або 1,0 г/л) відповідно. Приготовлений розчин H₂O₂ перемішували (500 об/хв) протягом 30 хвилин до досягнення адсорбційної рівноваги. Після чого додавали каталізатор до розчину гідроген пероксиду та відбирали аліквоти по 2,5 мл для аналізу кількості залишкового H₂O₂ через 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 і 120 хвилин. Аліквоти фільтрували через шприцевий фільтр для видалення частинок каталізатора. Залишкову концентрацію H_2O_2 y розчинах визначали спектрофотометричним методом за 240 нм (спектрофотометр ULAB 102-UV). Ступінь розкладу Н₂О₂ оцінювали за наступним рівнянням (2.15):

$$H_2 O_{2 \text{розкладання}} (\%) = \frac{[H_2 O_2]_0 - [H_2 O_2]_{\tau}}{[H_2 O_2]_0} \times 100, \qquad (2.15)$$

де $[H_2O_2]_0$ та $[H_2O_2]_{\tau}$ початкова та залишкова концентрації гідроген пероксиду відповідно.

РОЗДІЛ З. La-BMICHI Ni-Co ФЕРИТИ, СИНТЕЗОВАНІ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ САМОЗАЙМАННЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ, АДСОРБЦІЙНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

3.1. Вплив вихідних солей на структуру та морфологію фериту Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄, синтезованого методом золь-гель самозаймання

Структура та морфологія Ni-Co феритів, як і всіх феритів зі структурою шпінелі, досить чутливі до умов синтезу. Тому вихідні солі, такі як, нітрати, хлориди, сульфати, ацетати, матимуть вплив на структурно-морфологічні характеристики синтезованих шпінельних феритів. Наприклад, у роботі [83] досліджувався вплив вихідних солей (сульфатів та хлоридів) на синтез ZnFe₂O₄. Під час використаня солей сульфатів утворювались полікристалічні тверді нанокластери цинкового фериту, а мезокристалічні порожнисті сфери були отриманні з використанням солей хлоридів. Отже, метою цього підрозділу було встановити, яку сіль металу (нітрат чи ацетат кобальту (II)) варто вибрати для синтезу зразка фериту Ni_{0.5}Co_{0.5}La_{0.01}Fe_{1.99}O₄ золь-гель методом самозаймання. Уперше полівініловий спирт використано як відновник в золь-гель синтезі Laвмісних феритів. Структуру та морфологію феритів охарактеризували методами Х-променевої дифракції, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії та інфрачервоної спектроскопії.

3.1.1. Х-променевий дифракційний аналіз

Дифрактограми двох зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄, отриманих методом золь-гель самозаймання з використанням нітрату чи ацетату кобальту(II), показані на рис. 3.1. В обох випадках спостерігаються чіткі піки, які були проіндексовані як (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533) та (642), що відповідають однофазній кубічній структурі шпінелі (просторова група Fd*3m*)

[84]. Отримані дифрактограми уточнені за допомогою програми Fullprof на основі методу Рітвельда [85], як показано на рис. 3.2, підтверджують утворення однофазної кубічної структури шпінелі.



Рис.3.1 – Дифрактограми зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄, синтезованих золь-гель методом самозаймання з використанням нірату (NiCoLa–N) чи ацетату (NiCoLa–A) кобальту(II).



Рис.3.2 – Уточнення методом Рітвельда для зразків NiCoLa-N (а) та NiCoLa-A (б).

Результати показують, що параметр елементратної комірки *a* (Табл. 3.1) для зразка NiCoLa-N (*a*=0,8365 нм) виявляється більшим, ніж у зразка NiCoLa-A

(*a*=0,8361 нм). Розмір кристалітів (D) розраховано за методом Шеррера [86] (Рівняння (3.1)):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},\tag{3.1}$$

де λ – довжина хвилі Fe_{Ka} (0,1936 нм), $\beta = \beta_e - \beta_i$ (β_e – ширина піку на половині його висоти та β_i – інструментальне розширення), θ – кут Брегга та k – стала Шеррера (k=0,89) [86]. Зі значень, наведених у табл. 3.1, можна помітити, що розмір кристалітів зразка NiCoLa–A (D =14 нм) дещо менший, ніж у зразка NiCoLa–N (D =15 нм). Середній розмір кристалітів також був визначений за допомогою методу Вільямсона-Холла [87], який припускає, що розширення дифракційного піку зумовлене не тільки розміром кристалітів, а й деформацією або спотворенням кристалічної гратки, що виражається рівнянням (3.2):

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon \sin\theta}{\lambda}$$
(3.2)

де β представляє експериментальну ширину піку на половині його висоти, D – розмір кристаліту (нм), k – стала Шеррера (k=0,89), є – деформація гратки, θ – кут дифракційного піку, λ – довжина хвилі Х-променевого випромінювання (λ =0,1936 нм). Розмір кристалітів і деформацію кристалічної ґратки можна розрахувати, використовуючи кут нахилу та перетин з віссю *у* лінії, отриманої з графіка залежності βсоsθ від sinθ [87] (Рис. 3.3).



Рис. 3.3 – Графік Вільямсона-Холла для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄, отриманих з ацетату (NiCoLa–A) або нітрату (NiCoLa–N) кобальту(II).

Табл. 3.1 показує, що значення розміру кристалітів відрізняються від значень, отриманих за рівнянням Шеррера, але тенденція така ж, тобто 25 нм для зразка NiCoLa-A і 29 нм для зразка NiCoLa-N. За таких умов спостерігається наявність кореляції між параметром елементарної комірки та розміром кристалітів: збільшення параметра елементарної комірки викликає збільшення розміру кристаліту для обох зразків (Табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Хімічний склад, параметр елементарної комірки *a*, розмір кристалітів D та деформація є для зразків складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄

Зразки	а, нм	u	Розмір кристалітів D, нм		ε
			метод Шеррера	В-Х метод	
NiCoLa–A	0,8361	0,3733	14	25	0,011
NiCoLa–N	0,8365	0,3738	15	29	0,012

Міжіонні відстані (Табл. 3.2) між катіонами (М–М) (b, c, d, e, f) та між катіонами й аніонами (М–О) (p, q, r і s) були розраховані за допомогою наступних співвідношень (3.3)–(3.11) [88]:

M-M

$$b = \sqrt{2} \left(\frac{a}{4}\right) \tag{3.3}$$

$$c = \sqrt{11} \left(\frac{a}{8}\right) \tag{3.4}$$

$$d = \sqrt{3} \left(\frac{a}{4}\right) \tag{3.5}$$

$$e = \sqrt{3} \left(\frac{3a}{8}\right) \tag{3.6}$$

$$f = \sqrt{6} \left(\frac{a}{4}\right) \tag{3.7}$$

$$q = a\sqrt{3}\left(u - \frac{1}{4}\right) \tag{3.9}$$

$$r = a\sqrt{11}\left(u - \frac{1}{4}\right) \tag{3.10}$$

$$s = a\sqrt{3}\left(\frac{u}{3} + \frac{1}{8}\right) \tag{3.11}$$

Таблиця 3.2

Значення міжіонних відстаней для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄

Зразок	Me–O (Å)			Me–Me (Å)					
	р	q	r	S	b	c	d	e	f
NiCoLa–A	2,104	1,785	3,419	3,612	2,956	3,466	3,620	5,430	5,119
NiCoLa–N	2,101	1,793	3,434	3,616	2,957	3,468	3,622	5,433	5,122

Усі міжіонні відстані між катіонами (М–М) (за винятком р) й між катіонами та аніонами (М–О) для зразка NiCoLa–N виявляються більшими порівняно зі зразком NiCoLa–A. Збільшення довжин зв'язків повинно призвести до послаблення міжатомних зв'язків. Кути зв'язку (θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 та θ_5) між катіонами та катіон-аніонами оцінюються за такими співвідношеннями (3.12) – (3.16) [88]:

$$\theta_1 = \cos^{-1}\left(\frac{p^2 + q^2 + c^2}{2pq}\right);\tag{3.12}$$

$$\theta_2 = \cos^{-1}\left(\frac{p^2 + r^2 + e^2}{2pr}\right);\tag{3.13}$$

$$\theta_3 = \cos^{-1}\left(\frac{2p^2 - b^2}{2p^2}\right);\tag{3.14}$$

$$\theta_4 = \cos^{-1}\left(\frac{p^2 + s - f^2}{2ps}\right); \tag{3.15}$$

$$\theta_5 = \cos^{-1}\left(\frac{r^2 + q^2 - d^2}{2rq}\right). \tag{3.16}$$

Валентні кути (θ_1 , θ_2 і θ_5) виявляються меншими для зразка NiCoLa–N, тоді як валентні кути θ_3 і θ_4 виявляються меншими для NiCoLa–A (Табл. 3.3).

Зразок	Валентні кути (°)						
	θ_{1}	θ_2	θ_3	$ heta_4$	θ_5		
NiCoLa–A	125,82	158,31	89,23	125,08	81,66		
NiCoLa–N	125,65	157,21	89,45	125,13	81,16		

Валентні кути для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄

3.1.2. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз

СЕМ фотографії зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄ показані на рис. 3.4. Можна спостерігати, що обидва зразки мають частинки, агломеровані в кластери з пористою структурою. Агломерація у феритах зазвичай пов'язана з магнітною взаємодією між наночастинками. Аналіз СЕМ показує, що агломерати більші для зразка NiCoLa–N порівняно з NiCoLa–A, середній розмір частинок становить приблизно від ~1 мкм до 3 мкм.



Рис. 3.4 – СЕМ фотографії для феритів складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄, синтезованих з ацетату (а – NiCoLa-N) або нітрату (б – NiCoLa-A) кобальту (II).

Спектри ЕДС, зображені на рис. 3.5, вказують на присутність елементів Ni, Co, La, Fe та O в обох зразках. Теоретичні та експериментальні атомні та масові відсотки наведені в табл. 3.4. Можна побачити, що експериментальні відсотки всіх елементів близькі до теоретичних значень.



Рис.3.5 – ЕДС спектри для зразків NiCoLa-N (а) та NiCoLa-A (б).

Таблиця 3.4

Елемент	NiCoLa-A				NiCoLa-N			
	mac., % (reop.)	мас., % (експ.)	ат., % (теор.)	ат., % (експ.)	mac., % (reop.)	мас., % (експ.)	ат., % (теор.)	ат., % (експ.)
Ni	12,47	11,85	7,14	6,27	12,47	13,27	7,14	8,14
Со	12,52	11,54	7,14	6,57	12,52	13,30	7,14	8,26
La	0,59	0,98	0,14	0,18	0,59	0,89	0,14	0,24
Fe	47,22	48,35	28,43	29,53	47,22	46,11	28,43	26,86
0	27,20	27,28	57,15	57,45	27,20	26,43	57,15	56,50
Всього	100	100	100	100	100	100	100	100

Теоретичні та експериментальні дані ЕДС для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄

3.1.3. ІЧ – спектроскопія

IЧ спектри зразків фериту показані на рис. 3.6. Два характерних піки, що спостерігаються ~400 і ~600 см⁻¹, приписують структурі кубічної шпінелі [4,89].

Пік ~400 см⁻¹ пов'язаний з коливанням октаедричних зв'язків М–О, тоді як пік ~600 см⁻¹ пов'язаний з коливанням тетраедричних зв'язків М–О [90,91]. Пік ~1390 см⁻¹ відповідає коливанням карбоксилат-іонів, зумовлений присутністю полівінілового спирту у вихідних матеріалах. Широку смугу ~3400 см⁻¹ можна віднести до згинальних коливань Н-О-Н молекул атмосферної води, адсорбованих на поверхні феритів, тоді як смугу поглинання ~1600 см⁻¹ відносять до валентних коливань О-Н [92,93].



Рис.3.6 – IЧ спектри для зразків складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,01}Fe_{1,99}O₄: NiCoLa-N (а) та NiCoLa-A (б).

Температуру Дебая θ_D можна розрахувати за допомогою рівняння (3.17):

$$\theta_D = \frac{\hbar c v_{av}}{k},\tag{3.17}$$

де $v_{av} = (v_A + v_B)/2$, v_A – частота валентних коливань А-підґратки, v_B – частота валентних коливань В-підґратки. $\hbar = h/2\pi$, h – стала Планка, k – стала Больцмана та с – швидкість світла (с = $3 \cdot 10^{10}$ см/с).

З табл. 3.5 можна помітити, що температура Дебая нижча для зразка NiCoLa-A порівняно з температурою Дебая для зразка NiCoLa-N, що може бути пов'язано зі зменшенням хвильового числа піку, який зазвичай приписують коливанню зв'язку М-О в тетраедричній позиції [86].

Зразок	v_A , cm ⁻¹	v_B , cm ⁻¹	v_{av} , cm ⁻¹	θ _D , K
NiCoLa-A	584,0	412,7	498,4	717,8
NiCoLa-N	583,7	412,0	498,2	717,1

ІЧ-піки та температура Дебая для зразків Ni_{0.5}Co_{0.5}La_{0.01}Fe_{1.99}O₄

3.2. Структура, хімічний склад та морфологія наночастинок Laвмісних Ni-Co феритів

Магнітні шпінельні ферити часто використовуються як адсорбенти або як каталізатори для очищення води [8,94]. Наявність магнітних властивостей дозволяє спростити технологію очищення води шляхом використання зовнішнього магнітного поля для відділення відпрацьованого феритового адсорбента від водного розчину [15]. Феритові матеріали належать до структури кубічної шпінелі зі стехіометричною формулою АFe₂O₄, де А – двовалентний іон металу, напр. Mg²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ або їх комбінація [87,95]. Серед усіх феритів ферити нікелю та кобальту широко використовуються в електронних пристроях завдяки своїм унікальним електронним властивостям, стійкості до корозії та відносно низькій ціні [96,97]. NiFe₂O₄ кристалізується в оберненій кубічній структурі шпінелі і належить до магнітом'яких матеріалів, тоді як CoFe₂O₄ кристалізується у змішаній (частково інверсній) кубічній структурі шпінелі і належить до магнітотвердих матеріалів. Заповнення електронних орбіталей іонів Ni²⁺ та Co²⁺ дещо різне, що впливає на тенденцію до зайняття вищезгаданими іонами певних кристалографічних позицій: іони Ni²⁺ розміщуються в октаедричних В-позиціях, тоді як іони Co²⁺ можуть розміщуватися як у тетраедричних А, так і в октаедричних В позиціях. Комбінація твердих (CoFe₂O₄) і м'яких (NiFe₂O₄) шпінельних феритів призводить до цікавих фізико-хімічних властивостей [98], які додатково можуть бути змінені шляхом заміщеного рідкісноземельними елементами (La, Sm, Gd,

Nd, Pr тощо) [99]. Зокрема, важливим є розуміння впливу іонів La(III) на структуру, морфологію, адсорбційні та каталітичні властивості нікель-кобальтового фериту.

У цьому підрозділі досліджено та описано вплив іонів La(III) на адсорбційні та каталітичні властивості зразків $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_{2-x}La_xO_4$ (x=0; 0,01; 0,025; 0,05), синтезованих золь-гель методом самозаймання з використанням кобальт(II) ацетату та полівінілового спирту. Модельним забруднювачем для дослідження адсорбційних властивостей було обрано аніонний барвник Конго червоний, а модельним процесом для дослідження каталітичної активності синтезованих зразків було взято розкладання гідроген пероксиду.

3.2.1. Х-променевий дифракційний аналіз

Дифрактограми зразків NiCoLa-0, NiCoLa-10, NiCoLa-25 та NiCoLa-50 наведено на рис. 3.7а. Дифракційні піки, знайдені в діапазоні від 20° до 130°, проіндексовані відповідними площинами (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533) і (642). Таким чином, досліджувані ферити є однофазними кубічними шпінелями з просторовою групою Fd3m. Ніяких додаткових піків, пов'язаних з додатковою фазою, що містить La, не спостерігається. Найбільш інтенсивний пік (311), характерний для структури шпінелі, знаходиться в діапазоні 20 від 44 до 47° (Рис. 3.7б). Видно, що введення La помітно впливає на форму дифракційних піків: у міру того, як збільшується концентрація La, дифракційні піки (311) і (222) стають більш розділеними, що вказує на глибше розділення між відповідними кристалічними площинами. Це свідчить про те, що структура шпінелі спотворюється в результаті збільшення концентрації іонів La(III). Це спотворення може мати значний вплив на фізичні та хімічні властивості синтезованих матеріалів. Тому важливо ретельно контролювати концентрацію іонів лантану під час процесу синтезу, щоб забезпечити досягнення бажаних властивостей. Аналіз Рітвельда (Рис.3.7в) підтвердив, що

для всіх досліджуваних композицій симетрія кристала не змінилася. Тому можна було очікувати лише зміни параметра елементарної комірки.



Рис.3.7 – (а) Дифрактограми La-вмісних нікель-кобальтових феритів, синтезованих золь-гель методом самозаймання. (б) Діапазон 20 градусів (від 44° до 47°), типовий для найвищого піку (311). (в) Уточнені дифрактограми методом Рітвельда.
Збільшення вмісту La викликає незначний зсув основного (311) піку в бік вищих або нижчих значень, що призводить до немонотонних змін параметрів гратки: очевидно, що зразки NiCoLa-10 і NiCoLa-50 демонструють зниження параметрів елементарної комірки, а саме 8,3607 Å та 8,3605 Å відповідно. Зменшення параметра елементарної комірки зі збільшенням вмісту La(III) також спостерігалося і в роботі [100]. Для зразка NiCoLa-25 спостерігається зміщення піку в бік менших кутів дифракції, що супроводжується збільшенням значення параметра елементарної комірки. Результати показують, що зразок NiCoLa-25 демонструє найвищі значення параметра елементарної комірки (a = 8,371 Å) та аніонного параметра (u = 0,3801) порівняно з іншими La-вмісними феритами (Puc. 3.8a).

Іони La(III), вбудовуючись в В-підґратку, витісняють іони Fe(III) меншого радіуса з В-підґратки в А-підґратку, збільшуючи середній радіус катіонів в октаедричних вузлах. Для розрахунку радіусів катіонів у А- та В-підґратках структури шпінелі використовували рівняння (3.18) та (3.19) [43,101,102]:

$$r_A = c(\text{Co}^{2+}) \cdot r(\text{Co}^{2+}) + c(Ni^{2+}) \cdot r(\text{Co}^{2+}); \qquad (3.18)$$

$$r_B = \frac{c(La^{3+}) \cdot r(La^{3+}) + c(Fe^{3+}) \cdot r(Fe^{3+})}{2} , \qquad (3.19)$$

де c – кількість (в молях) відповідного катіону в тетраедричних або октаедричних позиціях; r – радіус відповідного іону (Co²⁺ (0,58 Å), Ni²⁺ (0,69 Å), La³⁺ (1,05 Å) та Fe³⁺ (0,645 Å)).

Можна помітити, що значення r_A залишається незмінним, а значення r_B збільшується зі збільшенням вмісту іонів La(III) (Рис. 3.8в), оскільки іони з більшим радіусом (La(III)) заміщають октаедричні іони Феруму(III) з меншим радіусом. Очікується, що введення лантану призводить до спотворення октаедрів у структурі шпінелі.

Розміри кристалітів La-вмісних феритів оцінювали як за методом Шеррера [86] (Рівняння (3.1)), так і за методом Вільямсона-Холла [87] (Рівняння (3.2)). На рис.3.86 показано, що тенденція зміни розміру кристалітів для La-вмісних нікель-кобальтових феритів подібна для обох методів. Результати показали, що

розмір кристалітів зменшується від 19 до 13 нм (метод Шеррера) і від 45 до 23 нм (метод Вільямсона-Холла) зі збільшенням кількості La(III) (рис. 3.86).



Рис. 3.8.(а) Залежність параметра елементарної комірки і аніонного параметра
(и) від вмісту La. (б) Розміри кристалітів для La-вмісних нікель-кобальтових феритів, розраховані методами Шеррера та Вільямсона-Холла.

(в) Катіонні радіуси La-вмісних нікель-кобальтових феритів.

Подібні результати отримані в роботі [103]. Різниця в іонних радіусах між катіонами La(III) (1,05 Å) і Fe(III) (0,645 Å) може бути відповідальною за це явище. Зменшення величини D можна пояснити енергією утворення зв'язку Fe-O та La-O: енергія зв'язку La-O більша, ніж у зв'язку Fe-O, а це вказує на те,

що для заміни іонів La на октаедричних позиціях Ni-Co фериту потрібно більше енергії.

Коефіцієнти іонної упаковки P_a та P_b (Табл. 3.6) для тетраедричних та октаедричних позицій розраховували за такими рівняннями (3.20)–(3.23) [101]:

$$P_a = \frac{r_{xt}}{r_a}; \tag{3.20}$$

$$P_b = \frac{r_{xo}}{r_b}; \qquad (3.21)$$

$$r_{xt} = a\sqrt{3}(u - 0.25) - R_0; \qquad (3.22)$$

$$r_{xo} = a(0,625 - u) - R_0, \tag{3.23}$$

де r_{xt} і r_{xo} – міжвузлові радіуси, r_A і r_B – середні іонні радіуси в А- і В-підґратках, и – аніонний параметр, R_O – радіус іонів Оксигену (1,38 Å).

Таблиця 3.6

Коефіцієнти іонної упаковки та довжини ребер для La-вмісних нікель-

Зразок	Коефіціє	нти іонної	Довжина ребер			
	упак	ОВКИ				
	Pa	P_a P_b		$R_{x'}$	$R_{x''}$	
NiCoLa-0	0,7465	1,0705	3,0276	2,8950	2,9617	
NiCoLa-10	0,6386	1,1196	2,9158	2,9962	2,9561	
NiCoLa-25	0,7973	1,0307	3,0803	2,8388	2,9608	
NiCoLa-50	0,6499	1,0993	2,9275	2,9843	2,9560	

кобальтових феритів

Довжина ребра тетраедра R_x, спільна довжина ребра октаедра R_{x'} і довжина неподіленого ребра октаедра R_{x"} для кубічних наноферитів (Табл. 3.6) були розраховані за допомогою наступних рівнянь (3.24)–(3.26) [101]:

$$R_{\chi} = a\sqrt{2}(2u - 0.5) \tag{3.24}$$

$$R_{\chi\prime} = a\sqrt{2}(1-2u) \tag{3.25}$$

75

$$R_{x''} = a_{\sqrt{4u^2 - 3u + \frac{11}{16}}} \tag{3.26}$$

Магнітні взаємодії між іонами є вирішальними, і їх силу можна визначити, аналізуючи кут і відстань між ними. Міжіонні відстані між катіонами (М-М) (b, c, d, e, f) та між катіоном та аніоном (М-О) (p, q, r та s) [88] були розраховані та результати представлені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Зазок	MO (Å	v)			M-M (Å)				
	р	q	r	S	b	с	d	e	f
NiCoLa-0	2,0705	1,8540	3,5502	3,6404	2,9613	3,4724	3,6268	5,4402	5,1291
NiCoLa-10	2,1044	1,7855	3,4190	3,6121	2,9560	3,4662	3,6203	5,4304	5,1199
NiCoLa-25	2,0726	1,8405	3,5243	3,6303	2,9559	3,4661	3,6202	5,4303	5,1197
NiCoLa-50	2,0752	1,8428	3,5287	3,6349	2,9595	3,4704	3,6247	5,4371	5,1261

Значення міжіонних відстаней для феритів складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄

Величини міжіонної відстані використовували для розрахунку відповідних кутів між катіон-катіонними та катіон-аніонними зв'язками за наступними формулами (3.12)–(3.16). Очевидно (Табл.3.8), що заміна La спричиняє збільшення значень θ_1 , θ_2 та θ_5 , що вказує на посилення взаємодій А–А та А–В, тоді як зменшення значень θ_3 та θ_4 вказує на послаблення взаємодії В–В.

Таблиця 3.8

Зразок	$ heta_l$	$ heta_2$	$ heta_3$	$ heta_4$	$ heta_5$
NiCoLa-0	124,36	149,79	91,31	125,57	77,33
NiCoLa-10	125,82	158,31	89,23	125,08	81,66
NiCoLa-25	124,59	150,96	90,97	125,49	77,98
NiCoLa-50	124,59	150,96	90,97	125,49	77,98

Кути валентних зв'язків для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄

3.2.2. Морфологія та хімічний склад

За допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію синтезованих La-вмісних нікель-кобальтових феритів, отриманих методом зольгель самозаймання. Мікрофотографії зразків наведені на рис. 3.9a, 3.9в, 3.9г і 3.9е.



Рис. 3.9 – (а,в, г,е) СЕМ зображення та відповідні (б,г,д,є) ЕДС спектри зразків: (а,б) NiCoLa-0; (в,г) NiCoLa-10; (г,д) NiCoLa-25 та (е,є) NiCoLa-50.

Аналіз СЕМ показує, що термічне розкладання та самозгоряння вихідних речовин призводять до утворення пористої структури, яка містить взаємопов'язані канали та порожнечі. Така морфологія може бути пов'язана з інтенсивним виділенням газів (наприклад, N₂, CO₂ або O₂) [104], які утворюються

під час горіння та розпушують утворену фазу кристалічної шпінелі. Зі збільшенням вмісту іонів La(III) збільшується кількість пор. Діаметр пор знаходиться в діапазоні від 1 до 6 мкм. Ця унікальна структура відіграє вирішальну роль у полегшенні масопереносу під час адсорбційних/каталітичних реакцій. Збільшена площа поверхні пористої структури забезпечує покращену взаємодію між реагентами та матеріалами, що призводить до покращення швидкості реакції або адсорбційної здатності.

Таблиця 3.9

Зразок	Ni		Co		La		Fe		0	
	Mac.,%	ат.,%	Mac.,%	ат.,%	мас.,%	ат.,%	Mac.,%	ar.,%	Mac.,%	ат.,%
NiCoLa-0	12,51	7,14	12,57	7,14	0	0	47,63	28,57	27,29	57,14
NiCoLa-10	12,47	7,14	12,52	7,14	0,59	0,14	47,22	28,43	27,20	57,14
NiCoLa-25	12,40	7,14	12,46	7,14	1,47	0,35	46,62	28,21	27,05	57,14
NiCoLa-50	12,30	7,14	12,35	7,14	2,91	0,71	45,63	27,86	26,82	57,14

Теоретично передбачений хімічний склад зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄

Таблиця 3.10

Експериментально отриманий хімічний склад зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄

Зразок	Ni		C	0	L	a	F	e	()
	mac.%	ат.%	Mac.%	ar.%	mac.%	aT.%	Mac.%	ar.%	mac.%	aT.%
NiCoLa-0	11,25	6,41	12,38	7,03	0	0	48,68	28,57	27,37	57,31
NiCoLa-10	10,85	6,20	11,54	6,57	1,18	0,26	49,15	29,53	27,28	57,45
NiCoLa-25	5,96	3,70	6,75	4,17	1,52	0,36	57,51	41,68	28,27	50,09
NiCoLa-50	17,52	10,39	9,46	5,59	6,01	1,36	41,48	25,86	25,52	56,80

Спектроскопія ЕДС (Рис. 3.96, 3.9г, 3.9д та 3.9ϵ) підтвердила наявність елементів Ni, Co, Fe, La та O. Спектри показують, що збільшення кількості лантану призводить до підвищення інтенсивності його піку. Експериментально отриманий вміст (ат. % і мас. %) елементів Ni, Co, Fe, La, O (Табл. 3.10) близький до теоретично передбаченого (Табл. 3.9).

3.2.3. ІЧ-спектроскопія

Дві характерні смуги коливань, характерні для зв'язків метал-оксиген, підтверджено ІЧ-спектроскопією. ІЧ-спектри Ni-Co фериту та La-вмісних Ni-Co наноферитів записані в діапазоні 300-4000 см⁻¹ і представлені на рис. 3.10a Низькочастотна смуга v_B відповідає валентним коливанням октаедричних зв'язків (в В-підгратці), а високочастотна смуга v_A відповідає валентним коливанням тетраедричних зв'язків (в А-підгратці) [76]. Цікаво відзначити, що для синтезованих наноферитів пік, характерний для В-підгратки, знаходиться в діапазоні від 408 до 416 см⁻¹ (Табл. 3.11), а пік, характерний для А-підгратки, не зміщується і залишається 584 см⁻¹ для всіх зразків (Рис. 3.10б). Відмінності у хвильових числах, типових для В-підґратки, в основному пов'язані з різноманітністю довжини та міцності зв'язків M_B-O. Зміни хвильових чисел можуть бути наслідком різниці в радіусах іонів La(III) (1.032 Å) і Fe(III) (0.64 Å). Це впливає на зв'язок Fe³⁺-O²⁻. Крім того, IЧ-спектри досліджуваних зразків Пік ~1390 $c M^{-1}$ додаткові поглинання. містять смуги зумовлений деформаційними коливаннями С-Н, які виникли від молекул полівінілового спирту, використаного під час синтезу [105]. Смуга поглинання ~1600 см⁻¹ відноситься до валентних коливань гідроксильних груп –ОН, а широка смуга ~3400 см⁻¹ може бути віднесена до згинальних коливань молекул води, адсорбованих на поверхні феритів.

Важливість температури Дебая у визначенні механізму провідності наночастинок широко досліджується [27]. Це вирішальний фактор, який варто

взяти до уваги під час проведення каталітичних досліджень. Температуру Дебая T_D можна розрахувати за рівнянням (3.17). З рис. 3.10в видно, що температура Дебая значно зростає зі збільшенням вмісту La. Це є наслідком зміщення високочастотної смуги поглинання, що спостерігається для В-підґратки. La-заміщення викликають коливання зв'язків М–О в октаедричних положеннях. Зі збільшенням вмісту La(III) до 0,05 моль температура Дебая піднялася до 720 К.



Рис. 3.10 – (а) IЧ-спектри зразків La-вмісних Ni-Co наноферитів. (б) Піки, характерні для коливань зв'язків М-О в шпінельній ґратці. (в) Температура розпаду від вмісту La для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄.

Таблиця 3.11

Зразок	$v_A (cm^{-1})$	v_B (cm ⁻¹)	v_{av}
NiCoLa-0	584	408	496
NiCoLa-10	584	416	500
NiCoLa-25	584	412	498
NiCoLa-50	584	416	500

Піки IЧ спектрів для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄

3.3. Адсорбційні властивості La-вмісних Ni-Co феритів: видалення барвника Конго червоного з водного розчину

На рис. 3.11а наведено рівноважні ізотерми адсорбції барвника Конго червоного на поверхні фериту, отримані за постійної температури. Дані на рис. 3.11а показали, що введення іонів La(III) в структуру шпінелі помітно покращує адсорбційну здатність нікель-кобальтових феритів. Проте спостерігається немонотонна зміна адсорбційної здатності зі збільшенням вмісту іонів La(III).

Зразок NiCoLa-25 демонструє найвищу адсорбційну здатність ($q_e = 39$ мг/г) порівняно з незаміщеним Ni-Co феритом ($q_e = 25$ мг/г). Подальше збільшення вмісту іонів La(III) погіршує адсорбційні властивості (q_e (NiCoLa-50) = 31 мг/г). Отримані дані наближено трьома адсорбційними моделями (моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича) для опису взаємодії адсорбент/адсорбат і для отримання висновку про особливості механізмів адсорбції.



Рис. 3.11 – (а) Ізотерми адсорбції барвника Конго червоного на поверхні Laвмісних Ni-Co феритів. (б) Модель Ленгмюра. (в) Модель Фрейндліха. (г)
Модель Дубініна-Радушкевича. (г) Видалення Коного червоного (m(фериту) = 50 мг; V (розчину барвника) = 25 мл; pH = 7,0; T = 293 K; τ = 24 години).

Модель Ленгмюра передбачає, що адсорбент однорідний і всі активні центри адсорбують молекули барвника з однаковою спорідненістю. Це призводить до утворення мономолекулярного поверхневого шару, що складається з адсорбованих молекул забруднювача. Ізотерма Ленгмюра виражається рівнянням (3.27):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{c_e} \,, \tag{3.27}$$

де q_e – кількість адсорбату в стані рівноваги (мг/г), q_m – максимальна адсорбційна здатність, яка супроводжується безперервним моношаровим покриттям на поверхні адсорбенту (мг/г), K_L – стала Ленгмюра (л/мг).

Адсорбційна модель Фрейндліха, на відміну від моделі Ленгмюра, передбачає, що поверхня адсорбента неоднорідна. Крім того, зі збільшенням концентрації сорбату модель стверджує, що адсорбційна здатність нескінченно зростає. Апроксимація моделі Фрейндліха передбачає залучення такого рівняння (3.28):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e , \qquad (3.28)$$

де K_F – адсорбційна здатність при однорідній концентрації ((мг/г)(мг/л)ⁿ), $\frac{1}{n}$ – інтенсивність адсорбції. Адсорбція вважається сприятливою, якщо присутня нерівність $0 < \frac{1}{n} < 1$, тоді K_F і $\frac{1}{n}$ можна визначити з перетину та нахилу лінійного графіка залежності log C_e від log q_e .

Коли справа доходить до аналізу механізму адсорбції, модель Дубініна-Радушкевича є незамінним інструментом, який надає велику кількість інформації. На відміну від широко використовуваних моделей Ленгмюра і Фрейндліха, модель Дубініна-Радушкевича пропонує набагато глибше розуміння процесу адсорбції. Це дозволяє визначити середню вільну енергію адсорбції, яка має вирішальне значення для розмежування фізичної та хімічної адсорбції. Лінійне рівняння моделі Дубініна-Радушкевича виглядає наступним чином (3.29):

$$\ln q_e = -K_{DR} \cdot R^2 T^2 ln^2 (1 + C_e^{-1}) + \ln q_{DR}, \qquad (3.29)$$

83

де q_{DR} – адсорбційна ємність, моль/г; K_{DR} – стала, пов'язана з енергією адсорбції, моль²/кДж²; R – газова стала, R= 8,314 кДж/моль·К; Т – температура, К.

Параметри q_{DR} і K_{DR} можна визначити як нахил і перетин відповідно із графіка залежності $\ln q_e$ від $R^2 T^2 ln^2 (1 + C_e^{-1})$. Середня енергія адсорбції Е (кДж/моль) була розрахована за наступним рівнянням (3.30) [106]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot \text{нахил}}} .$$
(3.30)

Якщо значення Е менше 8 кДж/моль, можна зробити висновок, що досліджуване явище адсорбції здебільшого зумовлене фізичними силами. Якщо Е > 16 кДж/моль, то досліджуване явище адсорбції здебільшого зумовлене хімічною взаємодією.

На рис. 3.116-г наведено результати наближення експериментальних даних моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича. Порівняння коефіцієнтів кореляції показує, що модель Ленгмюра найкраще описує отримані дані ($\mathbb{R}^2 = 0.9925$ –0.9961). Значення q_m , яке представляє максимальну кількість адсорбату, що може бути адсорбований на одиницю маси адсорбенту, були розраховані та виявилися близькими до експериментальних значень ($q_{e,eксп.}$). Крім того, значення q_m збільшувалися з додаванням іонів La(III). Наприклад, зразок NiCoLa-50 демонструє майже однакові значення q_m і $q_{e,eксп.}$ (31 мг/г і 32 мг/г відповідно) (Табл. 3.12). Аналіз коефіцієнта розподілу R_L дозволяє зробити висновок про сприятливість адсорбції барвника Конго червоного на поверхні адсорбенту. Було виявлено, що коефіцієнт R_L знаходиться у діапазоні $0 < R_L < 1$ і зменшується з додаванням La (Табл.3.12). Ці результати свідчать про те, що адсорбція барвника Конго червоного є сприятливою, вказує на однорідність феритової поверхні та мономолекулярну адсорбцію.

Крім того, аналіз параметра n з моделі Фрейндліха показав, що n було менше 1, що вказує на те, що адсорбція барвника Конго червоного поверхнею усіх Ni-Co феритів була сприятливою. Стала Фрейндліха K_F зростала зі збільшенням кількості La(III) і досягла максимуму для зразка NiCoLa-25 (K_F =

7,82) (Табл. 3.12). Ці результати свідчать про те, що цей адсорбент мав хорошу адсорбційну спорідненість до молекул барвника Конго червоного.

Таблиця 3.12

Параметри моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича для адсорбції Конго червоного на La-вмісних Ni-Co феритах

Адсорбційна	Параметр		Зразок					
модель		NiCoLa-0	NiCoLa–10	NiCoLa-25	NiCoLa-50			
	<i>q</i> е, експ. (МГ/Г)	25,37	34,55	39,36	31,23			
	q_m (M Γ/Γ)	26,25	34,97	40,00	31,65			
Модель	<i>K</i> _L (л/мг)	0,0487	0,1031	0,0994	0,0993			
Ленгмюра	$R_{ m L}$	0,03989	0,0192	0,0199	0,0199			
	R^2	0,9925	0,9961	0,9952	0,9952			
Молеци	$K_{\rm F}({ m M}\Gamma/\Gamma)({ m M}\Gamma/{ m J})^{ m n}$	4,39	6,97	7,82	6,716			
Фрайналіна	n	0,2958	0,3126	0,3123	0,2972			
Фреиндліха	R^2	0,943	0,9568	0,912	0,8849			
Молеци	$q_{ m DR}$ (M Γ/Γ)	34,28	46,61	49,24	44,51			
Пибініно	<i>K</i> _{DR} (моль ² /кДж ²)	0,0008	0,0009	0,001	0,0009			
Дуотнина-	Е (кДж/моль)	25	24	22	23			
гадушкевича	R^2	0,8941	0,986	0,9414	0,9193			

Вільну енергію адсорбції Е та сталу К_{DR} розраховували з моделі Дубініна– Радушкевича. Для всіх досліджуваних зразків значення вільної енергії знаходиться в межах 22–25 кДж/моль, що свідчить про хімічну взаємодію між адсорбентом і адсорбатом, тобто має місце явище хемосорбції.

Ефективність видалення аніонного барвника Конго червоного за допомогою La-вмісних Ni-Co феритів показано на рис. 3.11г. Зі збільшенням концентрації барвника у водному розчині від 25 до 500 мг/л відсоток видалення зменшується. Слід зазначити, що найбільш активний зразок NiCoLa-25 має ефективність видалення в діапазоні від 98% (при [KЧ] = 15 мг/л) до 43% (при [KЧ] = 150 мг/л). Можна зробити висновок, що заміщення Ni-Co фериту іонами

La(III) позитивно впливає на видалення молекул барвника Конго червоного з водних розчинів.

3.4. Каталітична активність La-вмісних Ni-Co феритів в реакції розкладу гідроген пероксиду

Реакція розкладання гідроген пероксиду є широко використовуваною реакцією для вивчення каталітичної активності гетерогенних каталізаторів у реакції типу Фентона [107]. Ця реакція може бути використана для розуміння того, як різні каталізатори можуть впливати на ефективність реакції, подібної до процесу Фентона, що важливо для очищення стічних вод та інших застосувань [108]. Огляд літератури показав, що лантан вмісні ферити все частіше використовуються як ефективні каталізатори в реакціях, подібних до Фентона [43]. Основними факторами, що впливають на активність гетерогенного каталізатора, є площа поверхні [109], здатність перехідних металів існувати в різних ступенях окиснення, а також наявність кисневих вакансій на поверхні каталізатора [110]. Важливо зазначити, що розташування катіонів в октаедричній і тетраедричній позиціях може значно впливати на каталітичні властивості матеріалу. Це пояснюється тим, що активні центри каталізатора здебільшого розташовані в октаедричних позиціях, тоді як катіони в тетраедричних позиціях є каталітично неактивними [111]. Тому розподіл катіонів у кристалічній структурі є важливим фактором, який слід враховувати під час вивчення каталітичної поведінки матеріалу. Змінюючи катіонний склад, можна цілеспрямовано покращувати властивості матеріалу.

У даному підрозділі досліджено ефективність розкладання гідроген пероксиду на La-вмісних Ni-Co наноферитах. Відомо, що вільні радикали, які утворюються під час каталітичного розпаду H₂O₂, здатні руйнувати широкий спектр органічних токсикантів: барвники [112], феноли [113] та фармацевтичні препарати [114,115]. Розчини, що містять 0,5–1,0 г/л наночастинок складу

Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄, використовували для тестування розкладання 10, 15 i 25 мМ H₂O₂. Подібним чином був проведений контрольний експеримент (без каталізатора), щоб каталітичні наночастинок підкреслити властивості наноферитів. На рис. 3.12a наведено кінетичні криві розкладу H_2O_2 на зразках Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄ (1,0 г/л). Визначена залишкова концентрація H_2O_2 однозначно вказує на те, що розкладання H₂O₂ найефективніше відбувається в присутності каталізатора NiCoLa-25: ступінь розкладу H₂O₂ через 120 хв становив 94 % (Рис. 3.12б). Решта каталізаторів NiCoLa-0, NiCoLa-10 і NiCoLa-50 розкладали H₂O₂ на 88%, 77% і 68% відповідно. Отримані результати показали, що швидкість розкладання H₂O₂ залежить від вмісту La(III). Видно, що збільшення вмісту La до 0,025 моль покращує каталітичні властивості досліджуваних зразків. Розпад гідроген пероксиду описано кінетичною моделлю псевдопершого порядку (Рівняння (3.31)):

$$-d[H_2O_2]/d\tau = k[H_2O_2].$$
(3.31)

Рівняння закону псевдопершого порядку можна записати так (Рівняння (3.32)):

$$\ln([H_2O_2]_{\tau}/[H_2O_2]_0) = -k[H_2O_2] \cdot \tau, \qquad (3.32)$$

де k[H₂O₂] – стала швидкості, [H₂O₂]_{τ} і [H₂O₂]₀ – концентрації гідроген пероксиду в розчині в момент часу τ і 0 хв відповідно.

На рис. 3.12в показано лінеаризовані дані, отримані з кінетичної моделі псевдопершого порядку. Коефіцієнти кореляції R^2 знаходяться в діапазоні від 0,9233 до 0,9929, що вказує на задовільну підгонку експериментальних даних кінетичною моделлю псевдопершого порядку. Сталі швидкості були розраховані за нахилом прямої, а їх величини представлені на рис. 3.12г. Встановлено, що найбільше значення сталої швидкості k = 0,03267 хв⁻¹ отримано для зразка NiCoLa-25, що свідчить про його найвищу каталітичну активність у розкладі H₂O₂.



Рис. 3.12 – (а) Зміна концентрації H₂O₂ від часу реакції в присутності каталізаторів Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄ (x=0; 0,01; 0,025; 0,05) за 298 К. (б) Відсоток H₂O₂ розкладання на La-вмісних Ni-Co наноферитах. (в) Лінеаризація даних, отриманих з кінетичної моделі псевдопершого порядку. (г) Сталі швидкості,

розраховані на основі кінетичної моделі псевдопершого порядку для розкладання H₂O₂ на La-вмісних Co-Ni наноферитах (умови: [H₂O₂] = 10 мМ; [каталізатори] = 1 г/л; V (розчин) = 80 мл).

Рис. 3.13а-д демонструють каталітичну активність найактивнішого зразка NiCoLa-25 за різних умов: три концентрації H₂O₂ (10, 15 і 25 мМ) і різні дози каталізатора (0,5 і 1,0 г/л).



Рис. 3.13 – Каталітична активність зразка NiCoLa-25 при розкладі H₂O₂: (а,б) зміна концентрації H₂O₂ від часу реакції за 298 К; (в,г) кінетична модель псевдопершого порядку; (г) сталі швидкості, розраховані з кінетичної моделі псевдопершого порядку.

Було помічено, що ступінь розкладання Н₂O₂ зменшувався з 94% до 79% під час збільшення концентрації H₂O₂ від 10 до 25 мМ. Збільшення дози каталізатора з 0,5 до 1,0 г/л викликає збільшення ступеня розкладання з 65% до 81% відповідно для 15 мМ H₂O₂ протягом 120 хв. Хоча додавання La(III) може сприяти утворенню дефектів, воно також може пригнічувати ріст кристалів і регулювати каталітично-активні центри [116]. Зміщення електронної густини у зв'язку La-O порівняно з Fe-O сприятиме утворенню активних центрів, активації поверхневих форм оксигену та значно сприятиме каталітичним реакціям. Введення великих іонів La призводить до спотворення октаедра FeO₆, що спричиняє зміни у зв'язках Fe-O-La порівняно зі зв'язками Fe-O-Fe, викликаючи локальні деформації та залишкові напруги, які змінюють міжатомні відстані порівняно з кристалічною ґраткою незаміщеної шпінелі. Введення La(III) також може значно підвищити рухливість оксигену у ґратці Ni-Co фериту [117]. Це, у свою чергу, призводить до отримання більшої кількості активних частинок на поверхні фериту. Отже, введення La може значно покращити каталітичну активність і продуктивність каталізаторів на основі Ni-Co фериту. Таким чином, лантан вмісні нікель-кобальтові ферити можуть бути перспективними каталізаторами для очищення стічних вод у процесах, подібних до Фентона. Крім того, притаманні їм магнітні властивості дозволяють легко відокремлювати відпрацьовані каталізатори від очищеної води.

РОЗДІЛ 4. Gd-BMICHI Ni-C₀ ФЕРИТИ, СИНТЕЗОВАНІ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ САМОЗАЙМАННЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ.

4.1. Вплив іонів гадолінію на структурні параметри та морфологію нікель-кобальтових феритів

На кристалічну структуру шпінельних феритів в основному впливають такі фактори як хімічний склад, температура синтезу та термічна обробка. Властивості Ni-Co феритів можна змінити правильно підібраним методом синтезу, а також катіонним заміщенням у підгратці шпінелі. Дослідники часто обирали перехідні метали або рідкісноземельні елементи як легуючі елементи [46]. Введення рідкісноземельних іонів у шпінельну матрицю значно впливає на механізм провідності наночастинок. Це досягається шляхом створення дефіциту катіонів в однофазних кубічних структурах і взаємодії з іонами Fe³⁺, що призводить до покращення провідності. У цьому розділі описано синтез Ni-Co фериту складу Ni_{0.5}Co_{0.5}Gd_xFe_{2-x}O₄ (x=0,000; 0,010; 0,025; 0,050) золь-гель методом самозаймання. В основі процесу синтезу лежить окисно-відновна окисником реакція, протікає між (нітрат-аніони) і відновником яка (полівініловим спиртом), які рівномірно розподілені по всьому матеріалу. Відомо, що полівініловий спирт діє як полідентатний ліганд, який здатний зв'язувати атоми металу разом, утворюючи таким чином координаційні комплекси через численні координаційні центри.

4.1.1. Х-променевий дифракційний аналіз

На рис. 4.1а наведено дифрактограми зразків NiCoFe, 10Gd-NiCoFe, 25Gd-NiCoFe та 50Gd-NiCoFe. Піки спостерігаються під кутами 18°, 30°, 35,5°, 37°, 43°, 53°, 57°, 63°, 74°, 90°, що відповідають площинам кристалу (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533) і (642) відповідно. Х-променевий аналіз підтвердив утворення однофазних кубічних шпінелей з просторовою групою Fd*3m*. Додаткових піків, пов'язаних з домішковою фазою, не спостерігається. Це вказує на те, що іони Gd(III) повністю включені в структуру Ni-Co фериту. Головний пік (311) знаходиться в діапазоні 34-37 градусів. Показано, що зі збільшенням вмісту Gd(III) пік (311) стає ширшим, а його інтенсивність зменшується, що свідчить про первинне зменшення розміру кристалітів (Рис. 4.16). Подальше збільшення вмісту Gd(III) мінімально впливає на розмір кристалітів. Це можна пояснити різницею іонних радіусів між іонами Gd(III) і Fe(III) (r(Gd(III))=0,94 Å, r(Fe(III))=0,67 Å). Для утворення зв'язку Gd-O потрібно більше енергії, ніж для зв'язку Fe-O, що вимагає додаткової енергії для введення іонів Gd(III) у кристалічну ґратку шпінелі [74].

Отже, Gd-вмісні ферити демонструють підвищену термічну стабільність порівняно з незаміщеним зразком, вимагаючи більше енергії для завершення кристалізації та росту зерен. Крім того, більші іони Gd(III) можуть перебувати на межах зерен при більш високому вмісті Gd, чинячи тиск на зерна та перешкоджаючи росту зерен [118]. Також великий розмір іонів Gd(III) створює внутрішню напругу, що ще більше перешкоджає росту зерна. Як результат, Gdвмісні зразки демонструють однакові розміри кристалітів незалежно від вмісту Gd(III). Це, у свою чергу, викликає первинне зменшення параметра елементарної комірки матриці, тобто Ni-Co фериту (Рис. 4.1в). Тобто ферити з меншим відповідно розміром частинок матимуть менше значення параметра [119]. Цим параметра елементарної комірки пояснюється зменшення елементарної комірки для зразка 10Gd-NiCoFe (a = 8,3428 Å). Подібні результати спостерігалися в роботі [120], де іони гадолінію були включені в матрицю Со-Мп фериту, а початкове введення 0,033 моль Gd призвело до зменшення параметра елементарної комірки з 0,8410 нм (для Co_{0.6}Mn_{0.4}Fe₂O₄) до 0,8397 нм (для Co_{0.6}Mn_{0.4}Gd_{0.033}Fe_{1.967}O₄). Причина полягає в області енергії зв'язку: враховуючи електронегативність іонів Gd і Fe, можна зробити висновок, що

зв'язок Gd-O демонструє вищу енергію порівняно зі зв'язком Fe-O. У цій роботі подальше збільшення вмісту Gd призводить до збільшення параметру елементарної комірки (Рис. 4.1в), що свідчить про рівномірне заміщення октаедричних іонів Fe(III) іонами Gd(III).



Рис. 4.1 – (а) Х-променеві дифрактограми Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів, отриманих методом золь-гель самозаймання. (б) Зміна напівширини (311) піків і розміри кристалітів Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів в залежності від вмісту Gd. (в) Зміна параметру елементарної комірки (*a*) і аніонного параметру в залежності від вмісту Gd.

Аніонний параметр було розраховано за формулою (4.1) [120]:

$$u = \frac{1}{a\sqrt{3}} (r_A + R_O) + \frac{1}{4}, \qquad (4.1)$$

93

де a – параметр елементарної комірки, r_A – радіус А-порожнини, а R_O — радіус іона оксигену ($R_O = 1,38$ Å).

Як видно з рис. 4.1в, аніонний параметр спочатку зростає, а потім зменшується зі збільшенням вмісту Gd, що пов'язано з більшим радіусом іонів Gd, а це, у свою чергу, призводить до деформації комірки ґратки і пов'язане зі зміщенням іонів оксигену.

4.1.2. Морфологія та хімічний склад

Морфологію Gd-вмісних NiCoFe наночастинок досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (Рис. 4.2а-г), що свідчить про те, що зразки складаються з агломератів сферичної форми. Крім того, на рис. 4.2ж-і наведено розподіл агломератів за розміром для синтезованих зразків, отриманий шляхом статистичного аналізу за допомогою програми ImageJ. Розміри агломератів коливаються в межах від 1,35 до 1,69 мкм. Вважається, що причиною цієї агломерації є взаємодія між магнітними частинками, наприклад, сили Ван-дер-Ваальса та магнітна взаємодія [121]. Результати показують, що для зразків 10Gd-NiCoFe і 50Gd-NiCoFe розмір агломератів менший, ніж у чистого Ni-Co фериту, тоді як для 25Gd-NiCoFe він більший.

Таблиця 4.1

Зразок	Ni		Co		Gd		Fe		0	
	Mac.,%	ат.,%	Mac.,%	ат.,%	мас.,%	ат.,%	Mac.,%	ат.,%	Mac.,%	ат.,%
NiCoFe	13,62	7,84	16,15	9,26	0	0	43,46	26,32	26,77	56,58
10Gd-NiCoFe	13,82	7,97	14,43	8,29	0,52	0,11	44,39	26,89	26,84	56,79
25Gd-NiCoFe	12,86	7,47	14,80	8,57	1,93	0,42	43,78	26,75	26,64	56,79
50Gd-NiCoFe	12,20	7,13	13,37	7,79	3,47	0,76	44,40	27,3	26,56	57,02

Експериментально отриманий хімічний склад зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄

Спектри ЕДС наночастинок $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O_4$ підтверджують наявність іонів Gd у ґратці Ni-Co фериту (Рис. 4.2ґ-є). Вони показують збільшення інтенсивності піку Gd зі збільшенням його кількості. Отримано експериментальний хімічний склад досліджуваних нанопорошків (Табл. 4.1) близький до прогнозованого теоретичного.



Рис. 4.2 – СЕМ зображення зразків: (a) NiCoFe; (б) 10Gd-NiCoFe; (в) 25Gd-NiCoFe; та (г) 50Gd-NiCoFe. (г-є) Спектри ЕДС. (ж-і) Розподіл частинок за розміром для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄ (x=0; 0,01; 0,025; 0,05)

4.1.3. ІЧ-аналіз

На рис. 4.3 наведено IЧ-спектри для чистого та Gd-вмісних Ni-Co феритів в діапазоні 4000-400 см⁻¹. Результати IЧ-спектроскопії порошків добре узгоджуються з даними X-променевого аналізу. Піки ~ 400 см⁻¹ і ~ 530 см⁻¹, характерні для фази шпінелі, з'являються для всіх порошків. Їх можна віднести до валентних коливань октаедричного та тетраедричного М–О зв'язків відповідно. Пік ~ 1635 см⁻¹ відповідає валентним коливанням ОН-груп. Пік близько ~1050 см⁻¹ відповідає коливанням зв'язку С–О [122], що походять від залишкових молекул полівінілового спирту. Слабкий пік ~1300 см⁻¹ пояснюється присутністю нітрат-іонів [81]. Широка смуга поглинання ~ 3700-2900 см⁻¹ свідчить про наявність валентних коливань Н–О–Н адсорбованих молекул води на поверхні нанопорошку.



Рис. 4.3 – IЧ-спектри Gd-вмісних Ni-Co наноферитів

4.2. Вплив іонів Gd(III) на заряд поверхні та величину питомої поверхні наночастинок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄

Для всіх досліджуваних зразків проаналізовано ізотерми адсорбції/десорбції N₂ (Рис. 4.4а-г). Варто зазначити, що ізотерми є типовими для мезопористих матеріалів і є ізотермами IV типу [123]. Важливою ознакою ізотерм є наявність петлі гістерезису. Для зразків NiCoFe, 25Gd-NiCoFe та 50Gd-NiCoFe петля гістерезису найкраще відповідає кривій типу H2, яка є характерною для пористих матеріалів із порами у формі пляшки[12]. Для зразка 10Gd-NiCoFe характерна крива гістерезису типу H3, що пов'язано з конденсацією пари. У табл.4.2 описані морфологічні характеристики феритів.



Рис. 4.4 – Ізотерми адсорбції/десорбції N₂ та розподіл пор за розмірами для зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄ (x=0 (a); 0,01 (б); 0,025 (в); 0,05 (г)).

Видно, що додавання Gd до матриці NiCoFe призводить до збільшення площі питомої поверхні. Зразок 25Gd-NiCoFe демонструє найбільшу площу

питомої поверхні (S_{БЕТ} = 72 м²/г) порівняно з матрицею NiCoFe (S_{БЕТ} = 48 м²/г). Таке значне збільшення площі поверхні на 50% підкреслює ефективність введення гадолінію в структуру шпінелі, що є позитивною вказівкою на її подальше використання як адсорбенту. Згідно з отриманими даними, існує пряма залежність між площею питомої поверхні і середнім розміром кристалітів: зменшення середнього розміру кристалітів призводить до збільшення площі питомої поверхні. Таким чином, загальна площа поверхні, доступна для адсорбції молекул забруднюючих речовин, також збільшується. Така ж тенденція спостерігалася в іншому дослідженні [124]. Дані про розподіл пор підтверджують, що всі зразки фериту містять мезопори із середнім радіусом від 3,9 нм до 4,9 нм. Найбільший об'єм мезопор спостерігається у зразках 10Gd-NiCoFe та 25Gd-NiCoFe (0,130 та 0,128 см³/г відповідно), які складають 100 та 91% відповідно від загального об'єму пор відповідних матеріалів.

Таблиця 4.2

Зразок	S _{bet} ,	S_{Mikpo} ,	S _{Me30} ,	V _Σ ,	V _{мікро} ,	V _{мезо} ,	V_{Me30}/V_{Σ} ,	R,
	м ² /г	M^2/Γ	M^2/Γ	см ³ /г	см ³ /г	см ³ /г	%	НМ
NiCoFe	48	17	31	0,120	0,007	0,113	94	4,9
10Gd-NiCoFe	59	0	59	0,130	0	0,130	100	4,5
25Gd-NiCoFe	72	20	52	0,140	0,012	0,128	91	3,9
50Gd-NiCoFe	51	27	24	0,100	0,014	0,086	86	4,0

Текстурні характеристики зразків Gd-вмісних Ni-Co феритів

Важливою характеристикою адсорбційних властивостей феритів є визначення точки нульового заряду (pH_{TH3}), яка впливає на іонізацію активних центрів на поверхні адсорбенту [125]. Точка нульового заряду (pH_{TH3}) — це значення pH, при якому поверхневий заряд дорівнює нулю при заданій температурі, тиску та вмісті розчину [126]. Точка нульових зарядів pH_{TH3} феритів визначається значенням pH, за якого заряди поверхневих гідроксильних груп

феритів взаємно компенсуються. Це важлива характеристика феритів, яка впливає на їх поведінку в різних застосуваннях. Поверхня матеріалу буде негативно заряджена при pH > pH_{TH3} і позитивно заряджена при pH < pH_{TH3} [127]. pH_{TH3} для адсорбентів NiCoFe, 10Gd-NiCoFe, 25Gd-NiCoFe, 50Gd-NiCoFe визначено як 7,22; 7,42; 7,36 і 7,39 відповідно, як показано на рис. 4.5а-г. Можна помітити, що значення pH збільшилося на 0,2, 0,14 і 0,17 відповідно, коли іони Gd(III) були введені в шпінельну матрицю NiCoFe, порівняно з незаміщеним Ni-Co феритом. Оскільки значення pH_{TH3} > 7 у нейтральному водному розчині, поверхня фериту набуде позитивного заряду, тому аніонний барвник, такий як Конго червоний, сприяє адсорбції через сили електростатичної взаємодії [127].



Рис. 4.5 – (а-г) Точка нульового заряду (pH_{TH3}) для Gd-вмісних Ni-Co наноферитів

4.3. Вплив іонів Gd(III) на адсорбційні властивості Ni-Co феритів

Досліджено вплив іонів Gd(III) на адсорбційні властивості Ni-Co феритів на прикладі видалення аніонного барвника Конго червоного. Цей барвник широко досліджується завдяки своїй оптимальній геометрії та невеликому розміру. Також варто зазначити, що його було обрано як адсорбат у поточному дослідженні для представлення модельного органічного забруднювача. Враховуючи його позитивний заряд поверхні, він може бути сорбований на адсорбентах, які мають негативний заряд поверхні. На рис. 4.6а показана адсорбційна ємність кожного досліджуваного зразка фериту. Ізотерми адсорбції демонструють різке підвищення, яке типове для ленгмюрівської адсорбції. Видно, що адсорбційна здатність наночастинок зростає зі збільшенням вмісту іонів Gd(III). Максимальна адсорбційна здатність спостерігається для зразка 25Gd-NiCoFe і q_{е,експ.} = 63,38 мг/г. Навпаки, чистий Ni-Co ферит має найнижче значення q_{е.експ.} = 41,73 мг/г. Тому кількість Gd є важливою для впливу на адсорбційну здатність, і зразок 25La-NiCoFe є найкращим серед синтезованих феритів. Ізотерми адсорбції всіх зразків демонструють плато, що свідчить про те, що поверхня молекули адсорбату насичена, і всі центри адсорбції на поверхні феритних матеріалів повністю заповнені.

Для кількісного опису рівноважних процесів механізму адсорбції Конго червоного на поверхні адсорбенту $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O_4$ використано моделі Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича (Рис. 4.6б-г). Лінеаризовані рівняння цих моделей [128] були використані для обрахунку відповідних сталих (Табл.4.3). Можна побачити, що модель Ленгмюра краще узгоджується з експериментальними даними (коефіцієнти кореляції знаходяться у діапазоні 0,9932<R²<0,9994). Адсорбенти є досить сприятливим для адсорбування Конго червоного, оскільки коефіцієнти розподілу R_L знаходяться в діапазоні від 0 до 1. На підставі даних результатів можна зробити висновок, що поверхня феритових зразків є однорідною та спостерігається мономолекулярна адсорбція. Усі активні центри адсорбують молекули барвника з однаковою спорідненістю.

Під час аналізу ізотерм адсорбції використовували також і лінеаризовану версію моделі Фрейндліха. А втім, у порівнянні з моделлю Ленгмюра, було помічено, що коефіцієнти кореляції для моделі Фрейндліха були меншими, і вони зменшувалися зі збільшенням вмісту Gd ($\mathbb{R}^2 = 0,9495 - 0,8738$). Це свідчить про те, що модель Ленгмюра є більш придатною для прогнозування поведінки адсорбції. Параметри n, що позначають сприятливість адсорбції, більші за одиницю [129], тому отримані Gd-вмісні Ni-Co ферити є перспективними адсорбентами для видалення барвника Конго червоного з водних розчинів. Аналізуючи дані табл. 4.3, можна побачити, що стала Фрейндліха K_F, яка виражає спорідненість Конго червоного з поверхнею фериту, зростає в такому порядку: NiCoFe (K_F = 9,64), 10Gd-NiCoFe (K_F =14,87), 25Gd-NiCoFe (K_F =15,84), 50Gd-NiCoFe (K_F = 17,49). Це означає, що присутність гадолінію в структурі шпінелі призводить до зміщення електронної густини зв'язків М–О і підвищує здатність поверхні фериту притягувати молекули аніонного барвника.

Щоб зрозуміти процес адсорбції, було розраховано середню вільну енергію (Е) за допомогою моделі Дубініна-Радушкевича. Розрахункове значення Е вказує на силу взаємодії між молекулами барвника Конго червоного і поверхнею фериту. Оскільки Е>16 кДж/моль, це свідчить про процес хемосорбції.

Ефективність адсорбції барвника Конго червоного за допомогою Gdвмісних Ni-Co феритів показано на рис. 4.6г. Видно, що зразок 25Gd-NiCoFe демонструє відсоток видалення 70,3% при концентрації барвника 10 мг/л і 56,6% – при концентрації барвника 25 мг/л. Навпаки, незаміщений зразок NiCoFe демонструє відсоток видалення 57,4% при 10 мг/л КЧ і 33,2% при 25 мг/л КЧ. Ці результати показують, що при концентрації КЧ 25 мг/л ефективність для зразка 25Gd-NiCoFe перевищує ефективність незаміщеного зразка на 25%.



Рис. 4.6 – (а) Ізотерми адсорбції барвника Конго червоного поверхнею Gdвмісних Ni-Co феритів. (б) Модель Ленгмюра. (в) Модель Фрейндліха. (г) Модель Дубініна-Радушкевича. (г) Відсоток видалення Конго червоного (m(ферит) = 50 мг; V (розчин КЧ) = 25 мл; pH = 7,0; T = 293 К; т = 24 години).
(д) Залежність адсорбційної здатності від питомої площі поверхні Gd-вмісних Ni-Co феритів.

При більш високих концентраціях Конго червоного (до 200 мг/л) відсоток видалення зменшується; однак Gd-вмісні зразки чітко демонструють значно вищу активність, ніж незаміщений. Роль заміщення гадолінієм у покращенні адсорбційних властивостей нікель-кобальтових феритів показано на рис. 4.6д. Цікаво зазначити, 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 (див. зразок 50Gd-NiCoFe на рис. 4.6д).

Таблиця 4.3

Параметри адсорбційних моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-

Радушкевича для процесу адсорбції Конго червоного на Gd-вмісних Ni-Co

Адсорбційна	Параметр	Зразок	Зразок						
модель	Параметр	NiCoFe	10Gd-NiCoFe	25Gd-NiCoFe	50Gd-NiCoFe				
	$q_{e.ekcfl.}$ (MF/ Γ)	42	47	63	49				
Молеци	q _m (мг/г)	46	49	67	50				
Понтриора	<i>K</i> _L (л/мг)	0,0685	0,1213	0,1204	0,1791				
лентмюра	$R_{ m L}$	0,0682	0,0396	0,0399	0,0272				
	R^2	0,9932	0,9986	0,9992	0,9994				
Молеци	$K_{\rm F}({\rm Mr/r})({\rm Mr/\pi})^{\rm n}$	9,64	14,87	15,84	17,49				
Фрейциціуа	1/n	0,3041	0,2424	0,3015	0,2203				
Фреиндліха	R^2	0,9495	0,901	0,8984	0,8738				
Модель	<i>K</i> _{DR} (моль ² /кДж ²)	0,0011	0,0009	0,0011	0,0008				
Дубініна-	Е (кДж/моль)	21,32	23,57	21,32	25,00				
Радушкевича	R^2	0,9573	0,9308	0,9296	0,9074				

феритах

Таким чином, за здатністю адсорбувати барвник Конго червоний зразки можна розмістити в ряд: 25Gd-NiCoFe > 50Gd-NiCoFe > 10Gd-NiCoFe > NiCoFe,

що означає, що введення іонів Gd істотно покращує адсорбційні властивості шпінельної матриці.

IЧ-спектри Конго червоного та феритів до і після адсорбції представлені на рис. 4.7а.





Рис. 4.7 – (а) ІЧ-спектри зразків до та після адсорбційних експериментів (10Gd-NiCoFe* – спектр зразка до адсорбції). (б) Фото, що демонструє магнітні властивості феритів (магнітне розділення до та після адсорбції).

Беззаперечним доказом хемосорбції барвника на поверхні фериту є наявність піків, властивих молекулі Конго червоного. Характерний пік ~ 3320-3330 см⁻¹ відповідає гідроксильній групі. Спостерігається зсув у цій смузі, який вказує на те, що відбулася адсорбція. Наприклад, для зразка 10Gd–NiCoFe спостерігається зміщення піку від 3405 см⁻¹ до 3336 см⁻¹, що вказує на те, що гідроксильні групи беруть участь в адсорбції Конго червоного [130]. Спостерігаються слабкі смуги ~ 2950-2923 см⁻¹, які, ймовірно, можуть бути наслідком зміщення смуги зв'язку C_{sp}^2 -Н із вихідної позиції ~ 3062 см⁻¹, яка походить від молекули Конго червоного. Збільшення інтенсивності піку ~ 1635 см⁻¹ зумовлено взаємодією ОН-групи з молекулою барвника Конго червоного. Слабкі смуги ~ 1508-1511 см⁻¹ належать ароматичному -C=C- валентному коливанню [131], що доводить хемосорбцію Конго червоного на досліджуваних зразках. Смуга ~1450-1446 см⁻¹ відповідає валентним коливанням -N=N- [131]. Спектри до та після адсорбції Конго червоного показують, що смуга ~1230 см⁻¹, яка відповідає групі розтягування $-SO_3$, з'являється у досліджуваних зразках після адсорбції [130]. Слабкий пік ~836 см⁻¹, що походить від молекули Конго червоного і характерний для позаплощинної області згину зв'язку С–Н для похідних ароматичного ядра, спостерігається у всіх зразках після адсорбції [132]. На рис. 4.76 показані магнітні властивості Gd-вмісних феритів, які необхідні для відділення адсорбенту від розчину після видалення барвника.

Рис. 4.8 пояснює, як Gd-вмісні ферити, можуть адсорбувати Конго червоний. Місця Gd–O–Fe і Fe–O–Fe є основними точками, де молекули барвника Конго червоного притягуються через електростатичні сили. Gd має більш позитивний заряд у зв'язку Gd–O–Fe порівняно з Fe у Fe–O–Fe, що пов'язано з різницею в їх електронегативності. Це призводить до створення більш придатних поверхнево-активних центрів для адсорбції Конго червоного. Вищий позитивний заряд Gd у зв'язку Gd–O–Fe змушує його виявляти сильнішу електростатичну спорідненість до адсорбції молекул барвника Конго червоний.



Рис. 4.8 – Механізм електростатичного притягання молекул барвника Конго червоного Gd-вмісними нікель-кобальтовими феритами.

РОЗДІЛ 5. **МЕЗОПОРИСТІ** La-BMICHI ФЕРИТИ, Ni-Co ВІДНОВНОГО СПІВОСАДЖЕННЯ: СИНТЕЗОВАНІ МЕТОДОМ АДСОРБЦІЙНІ СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ, **МОРФОЛОГІЯ** TA ВЛАСТИВОСТІ

Враховуючи аналіз наукових публікацій, було виділено дві важливі ідеї: (I) рідкісноземельні елементи позитивно впливають на структурно-морфологічні особливості шпінельних феритів; (II) використання натрій боргідриду, як відновника, сприяє утворенню мезопористих наночастинок із високорозвиненою площею поверхні. Тому в даному розділі дисертації проведено синтез мезопористих Ni-Co феритів, які містять іони La(III), і досліджено їх адсорбційні властивості в процесі видалення барвника Конго червоного та антибіотика окситетрацикліну.

5.1. Термогравіметричні дослідження та теплові ефекти під час процесів термічного перетворення співосаджених шпінелей

Термогравіметричний аналіз і методи диференційного термічного аналізу є зручними інструментами для вивчення фазового переходу гідроксидних і оксидних матеріалів. ТГ-ДТА-ДТГ-аналіз La-вмісних Ni-Co феритів, отриманих після відновного співосадження з використанням натрій боргідриду, проводили в діапазоні температур від 15 до 1000°С і дані представлені на рис. 5.1а-г. Можна побачити, що загальна втрата маси збільшується від 13 до 39% при збільшенні вмісту лантану у Ni-Co феритах. На кривій ТГ спостерігається різкий спад приблизно до 450°С, після чого крива виходить на плато, і маса зразків більше не зменшується. Піки на кривій ДТГ узгоджуються з даними аналізу ТГ, вказуючи на втрату адсорбованої та кристалізаційної води разом із відривом поверхневих гідроксильних груп. На кривій ДТА для чистого Ni-Co фериту спостерігається екзотермічний пік за температури 242°С, який пов'язаний з

кристалізацією структури шпінелі. Для всіх La-вмісних зразків спостерігається розмитий екзотермічний пік у широкому діапазоні ~350...650°С, що можна пояснити розкладом гідроксидів металічних елементів та утворенням структури шпінелі. З термічної поведінки досліджуваних зразків спостерігаємо, що заміщення іонами La(III) сприяє підвищенню температури формування структури шпінелі. Подібний результат спостерігався в роботі [133]. Після ретельного аналізу найбільш прийнятною температурою для спікання феритів визначено 600°С. Ця температура сприяє формуванню структури шпінелі, одночасно ефективно зберігаючи активну поверхню завдяки відносно низькій температурі відпалу.



Рис. 5.1а-г – Криві ТГ, ДТА та ДТГ для синтезованих La-вмісних Ni-Co феритів.

Запропонований у цьому дослідженні синтез відновного співосадження складається з двох стадій, включаючи гідроліз та окисно-відновні реакції. NaBH₄ гідролізується в сильно кислому середовищі, утворюючи водень, який може відновити відповідні іони металів (Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ і La³⁺) до найнижчого нуль-

валентного стану. Звичайно, в присутності кисню з повітря такі нуль-валентні метали дуже нестійкі і згодом піддаються окисненню, утворюючи відповідні гідроксиди металів, які осаджуються. Відносно тривале нагрівання за підвищених температурах дозволяє реакцію між високореакційноздатними гідроксидами, що призводить до утворення фериту зі структурою шпінелі. Таким чином, синтез La-вмісних Ni-Co феритів можна описати наступними хімічними рівняннями (5.1)-(5.9):

$$4Fe^{3+} + 3BH_4^{-} + 12H_2O \xrightarrow{t} 4Fe^0 + 3B(OH)_4^{-} + 6H_2 + 12H^+,$$
(5.1)

$$4La^{3+} + 3BH_4^{-} + 12H_2O \xrightarrow{t} 4La^0 + 3B(OH)_4^{-} + 6H_2 + 12H^+,$$
 (5.2)

$$2Ni^{2+} + BH_4^{-} + 4H_2O \xrightarrow{t} 2Ni^0 + B(OH)_4^{-} + 2H_2 + 4H^+,$$
(5.3)

$$2\mathrm{Co}^{2+} + \mathrm{BH}_4^- + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O} \xrightarrow{t} 2\mathrm{Co}^0 + \mathrm{B}(\mathrm{OH})_4^- + 2\mathrm{H}_2 + 4\mathrm{H}^+,$$
 (5.4)

$$4Fe^{0} + 3O_{2} + 6H_{2}O \xrightarrow{t, oc} 4Fe(OH)_{3}, \qquad (5.5)$$

$$4La^{0} + 3O_{2} + 6H_{2}O \xrightarrow{t, \, {}^{\circ}C} 4La(OH)_{3}, \qquad (5.6)$$

$$2\mathrm{Ni}^{0} + \mathrm{O}_{2} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{t,{}^{o}C} 2\mathrm{Ni}(\mathrm{OH})_{2}, \qquad (5.7)$$

$$2\mathrm{Co}^{0} + \mathrm{O}_{2} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{t,{}^{0}C} 2\mathrm{Co}(\mathrm{OH})_{2}, \qquad (5.8)$$

 $0,5\mathrm{Ni}(\mathrm{OH})_2 + 0,5\mathrm{Co}(\mathrm{OH})_2 + x\mathrm{La}(\mathrm{OH})_3 + (2-x)\mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_3 \xrightarrow{t,^o C} \mathrm{Ni}_{0,5}\mathrm{Co}_{0,5}\mathrm{La}_x\mathrm{Fe}_{2-x}\mathrm{O}_4(5.9)$

Отже, використання запропонованого нескладного методу в поєднанні з послідовними стадіями термічної обробки сприяє створенню мезопористих La-Ni-Co феритів із помітно збільшеною площею поверхні.

5.2. Вплив іонів лантану на структурні параметри та морфологію нікель-кобальтових феритів

5.2.1. Дослідження структури за допомогою Х-променевого дифракційного та ІЧ-аналізів
Дифрактограми феритів NCF, 2La–NCF, 4La–NCF, 8La–NCF та 12La–NCF до та після спікання за 600°С наведено на рис. 5.2а та 5.26 відповідно. Видно, що інтенсивність усіх піків зростає після спікання за 600°С. Піки (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533) і (642) підтверджують утворення структури кубічної шпінелі з просторовою групою Fd*3m* для всіх зразків [134].



Рис. 5.2 – Х-променеві дифрактограми невідпалених (а) та відпалених за 600°C La-вмісних нікель-кобальтових феритів (б). (в) Зсув найінтенсивнішого (311) піку для відпалених феритів. (г) Розміри кристалітів відпалених La-вмісних нікель-кобальтових феритів. (г) Параметр елементарної комірки *a* та аніонний параметр и проти вмісту La.

Немає додаткових піків, що характеризують додаткові фази. Видно, що дифракційний пік (311) поступово зміщується в бік менших кутів із заміщенням іонів La(III) (Рис. 5.2в). Це свідчить про те, що іони La(III) успішно увійшли до структури NCF. Подібна ситуація спостерігається в роботі [135] під час

входження La(III) до структури $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$. Також можна спостерігати, що FWHM піку (311) зменшується зі збільшенням вмісту La(III), що призводить до зменшення розміру кристалітів [136]. Розмір кристалітів досліджуваних зразків розраховано за методом Шерера [137] і показано на рис. 5.2г. Введення La(III) у шпінельну матрицю спричиняє значне зменшення розміру кристалітів майже в чотири рази від 14 нм (для зразка NCF) до 5 нм (для зразків 4La–NCF, 8La–NCF та 12La–NCF). Параметр елементарної комірки продемонстрував значне збільшення від 8,326 до 8,365 Å при початковому введенні іонів La(III) з наступним зменшенням при вищих концентраціях іонів La(III) (Рис.5.2г). Подібні результати спостерігалися при введенні іонів Eu(III) у Co-Ni-Zn ферит [138]. Аніонний параметр, позначений як «u», обернено пропорційний параметру елементарної комірки. Іншими словами, додавання лантану призводить до зменшення аніонного параметра, а подальше заміщення призводить до його збільшення (Рис. 5.2г). Такі ж результати були отримані і у дослідженні [43].



Рис. 5.3 – IЧ спектри (а) невідпалених і (б) відпалених за 600°С La- вмісних нікель-кобальтових феритів.

На рис.5.3 наведено ІЧ-спектри невідпалених та відпалених за 600°С Lавмісних наноферитів. ІЧ аналіз проводили в діапазоні частот 4000–400 см⁻¹. У невідпалених зразках спостерігалися слабкі (рис.5.3а) коливальні смуги ~400 см⁻¹ і ~580 см⁻¹, які згодом ставали більш інтенсивними після відпалу (рис.5.36). У спектрах відпалених зразків низькочастотні смуги в діапазоні 404 – 424 см⁻¹ представляють М–О октаедричні коливання, а високочастотні смуги в діапазоні 582 – 586 см⁻¹ відповідають за М–О тетраедричні коливання в структурі шпінелі [139]. Частотні смуги з піками ~ 1000, 1620 і 3500 см⁻¹ виникають внаслідок валентних і згинальних О–Н валентних коливань адсорбованих молекул води [103] і посилюються для відпалених порошків.

5.2.2. Морфологія поверхні та енергодисперсійний аналіз



Морфологію невідпалених і відпалених La-вмісних NCF аналізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (Рис. 5.4).

Рис. 5.4 – СЕМ зображення (а,г,е) невідпалених і (б, г,є) відпалених за 600°С феритів: (а,б) NCF; (г,г) 2La-NCF; (е,є) 8La-NiCoFe. ЕДС спектри найбільш типових феритів, відпалених за 600°С: (в) NCF; (д) 2La-NCF; (ж) 8La-NiCoFe.

Дані показують, що всі частинки мають сферичну форму. Відпалені зразки складаються з більших частинок порівняно з невідпаленими. Через дуже сильну магнітну взаємодію частинки схильні до утворення агломератів. Відповідні гістограми (Рис. 5.4) показують розподіл агломератів частинок за розмірами.

Спостерігаємо послідовну залежність: розмір агломератів зменшується від 1,37 до 1,08 мкм для невідпалених зразків та від 1,58 до 1,21 мкм для відпалених із збільшенням La(III). Розміри частинок агломератів більші для спечених зразків.

Для підтвердження прогнозованого хімічного складу зразків було проведено елементний аналіз відпалених феритів (Рис. 5.4в, 5.4д та 5.4ж). Спектри ЕДС чітко демонструють значне збільшення інтенсивності піку La(III) зі збільшенням його концентрації. Інші піки, крім тих, що відповідають елементам Ni, Co, Fe, La та O, не спостерігаються. Розраховані масові та атомні відсотки кожного хімічного елемента представлені в табл. 5.1. Висновок полягає в тому, що склад отриманих зразків відповідають запланованим.

Таблиця 5.1

Зразок	Ni Co		La		Fe		0			
	мас.,%	ат.,%	мас.,%	ат.,%	мас.,%	ат.,%	мас.,%	ar.,%	Mac.,%	ат.,%
NCF	11,30	6,45	14,08	8,01	0	0	47,36	28,43	27,26	57,11
2La–NCF	12,78	7,36	13,77	7,90	1,07	0,26	45,44	27,53	26,94	56,95
4La–NCF	12,13	7,03	12,90	7,44	2,46	0,60	45,66	27,82	26,85	57,11
8La–NCF	11,82	6,95	13,46	7,88	4,59	1,14	43,69	27,0	26,44	57,03
12La–NCF	12,39	7,40	13,82	8,21	6,61	1,67	41,20	25,85	25,98	56,87

Експериментально отриманий хімічний склад зразків Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄

У роботі [140] розмір частинок зразків аналізували за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) (Рис.5.5). Зразок NCF демонструє

сферичні наночастинки діаметром від 5 до 30 нм. Після введення іонів La(III) в структуру NCF утворюються наностержні, подовжені наночастинки, сферичні наночастинки. Зразок 4La–NCF демонструє найвищу концентрацію наностержнів (Рис.5.5а,б), тоді як наявність наностержнів менш виражена у інших досліджуваних La-вмісних зразках: 2La–NCF, 8La–NCF та 12La–NCF. Наностержні в зразку 4La–NCF мають довжину в діапазоні від 14 до 144 нм, тоді як в інших La-вмісних зразках наностержні коротші та товщі, мають приблизно 10–50 нм у довжину та 2–8 нм у ширину [140].



Рис.5.5 – ТЕМ зображення (а) невідпаленого та (б) відпалених за 600°С фериту 4La-NCF [140].

5.3. Вплив іонів La(III) на заряд поверхні та величину питомої поверхні наночастинок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄

5.3.1. Аналіз адсорбції/десорбції N₂

Питома поверхня, об'єм пор, розподіл пор за розмірами та радіус пор відпалених зразків були визначені за допомогою ізотерм адсорбції/десорбції N₂ (Рис. 5.6а та 5.6б). Ізотерми для всіх кривих показали поведінку IV типу, що супроводжувалося петлею гістерезису H3 та вказує на мезопористу структуру порошків. Крім того, отримані мезопористі наноферити містять у своїй структурі невелику кількість мікропор. Також видно, що для зразка 4La–NFC ширина петлі гістерезису трохи більша, порівняно з іншими зразками. Це може бути пов'язано з великою кількістю наностержнів. Ймовірно, це відбувається, швидше за все, через порожнечі між налиплими наночастинками. Це добре узгоджується з результатами ТЕМ (Рис. 5.5б) і характерно для агрегатів. Таким чином, зразок 4La-NFC демонструє більш широкі петлі гістерезису через особливості його структури та текстури, що доведено ТЕМ (Рис. 5.56). Крім того, наявність La в матеріалі може впливати на хімічний склад поверхні та взаємодію між адсорбатом (N₂) та адсорбентом. Лантан може змінювати поверхневу енергію функціональність, або поверхневу кінетику ШО може впливати на адсорбції/десорбції і на петлю гістерезису.



Рис. 5.6 – (а) Ізотерми адсорбції/десорбції N₂ та (б) розподіл розмірів пор для відпалених La-вмісних зразків Ni-Co фериту.

У табл. 5.2 наведені морфологічні характеристики відпалених La-вмісних Ni-Co феритів. Можна побачити, що площа поверхні за БЕТ для NCF становить $S_{\text{БЕТ}} = 83 \text{ M}^2/\text{г}$. Крім того, введення іонів La призводить до збільшення питомої поверхні, яка є найбільшою для зразка 8La–NCF ($S_{\text{БЕТ}} = 151 \text{ M}^2/\text{г}$). У літературі спостерігається подібна тенденція: збільшення площі поверхні за БЕТ за рахунок введення La в структуру нікель-кобальтових феритів та описано в роботі [133].

Варто зазначити, що площа поверхні мезопор (S_{мезо}) є важливою для подальшої оцінки фізико-хімічних характеристик отриманих порошків. Найвище значення S_{мезо} становить 104 м²/г для зразка 4La–NCF з найбільшою кількістю наностержнів. Загальний об'єм пор прямопропорційний площі поверхні мезопор і дорівнює 0,35 см³/г (для NCF), 0,33 см³/г (для 2La–NCF), 0,52 см³/г (для 4La–NCF), 0,40 см³/г (для 8La–NCF) і 0,39 см³/г (для 12La–NCF). При збільшенні концентрації іонів La(III) радіус пор зменшувався від 14,7 до 5,3 нм. Це пов'язано з більшим радіусом рідкісноземельного елемента (r(La(III)) = 1,05 Å) порівняно з іоном заліза (r(Fe(III)) = 0,645 Å). Подібний вплив рідкісноземельних елементів на середній розмір пор шпінелей також спостерігався в літературі [141].

Таблиця 5.2

Питома поверхня (S_{БЕТ}), об'єм пор (V) і радіус пор (R_{DFT}) відпалених зразків La-вмісних Ni-Co феритів

Зразок	S _{bet} ,	S _{мезо} ,	S _{мікро} ,	V _{мезо} ,	V _{мікро} ,	V_{Σ} ,	V_{Me30}/V_{Σ} ,	R _{DFT} ,
	M^2/Γ	M^2/Γ	M^2/Γ	см ³ /г	см ³ /г	см ³ /г	%	НМ
NCF	83	50	33	0,331	0,019	0,350	94,6	14,7
2La–NCF	120	97	23	0,319	0,011	0,330	97,7	6,5
4La–NCF	122	104	18	0,519	0,001	0,520	99,8	6,7
8La–NCF	151	98	53	0,365	0,035	0,400	91,3	5,3
12La–NCF	99	81	18	0,380	0,010	0,390	97,4	5,3

5.3.2. Визначення точки нульового заряду поверхні феритів

Важливою передумовою для характеристики адсорбційної здатності наноферитів є визначення точки нульового заряду (pH_{TH3}), яка позначає pH, при якому поверхня адсорбенту є електронейтральною [142]. За pH < pH_{TH3} сорбенту їх поверхня позитивно заряджена і легко адсорбує аніони, тоді як за pH > pH_{TH3} на поверхні переважає надлишок негативних зарядів, що сприяє адсорбції

катіонів [143,144]. Значення р H_{TH3} наведено на рис. 5.7. Видно, що зі збільшенням La(III) в матриці NCF поступово зростає р H_{TH3} (NCF)=7,61 < p H_{TH3} (2La-NCF)=8,05 < p H_{TH3} (4La-NCF)=8,13 < p H_{TH3} (8La-NCF)=8,19 < p H_{TH3} (12La-NCF)=8,25. Таким чином, поверхня отриманих наноферитів є позитивно зарядженою, що робить їх здатними легко адсорбувати аніонні барвники, такі як Конго червоний, завдяки електростатичному притяганню [145].



Рис. 5.7 – Точка нульового заряду (pH_{TH3}) для відпалених La-вмісних Ni-Co наноферитів.

5.4. Вплив іонів лантану на адсорбційні властивості Ni-Co феритів в процесі адсорбції барвника Конго червоного

Кінетику адсорбції барвника Конго червоного на наноферитах складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}La_{0,02}Fe_{1,98}O_4$ вивчали за 293К ([КЧ]₀ = 10 мг/л). На рис.5.8а,в показано залежність кількості адсорбованого аніонного барвника q_t (мг/г) від часу контакту t (хв) для магнітних сорбентів, а саме: невідпаленого (Рис.5.8а) та відпаленого за 600°С (Рис.5.8в) зразка 2La-NCF. Спостерігається поступове збільшення адсорбційної здатності наноферитів 2La-NCF та зменшення швидкості адсорбції до досягнення насиченості. Це може бути пояснено тим, що

на поверхні La-вмісного Ni-Co фериту адсорбційні центри поступово насичуються [19].

Для пояснення механізму адсорбції кінетичні дані було проаналізовано з використанням програмного забезпечення OriginPro 2018 шляхом апроксимації за допомогою нелінійних рівнянь моделей адсорбції, а саме: псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, моделі Еловича та моделі міжчастинкової дифузії. Рівняння наведених кінетичних моделей (5.10-5.13) [146,147] зведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Модель	Рівняння						
Модель псевдопершого порядку	$q_t = (q_e - e^{-k_1 t}) \tag{5.10}$						
Модель псевдодругого порядку	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{5.11}$						
Модель Еловича	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \tag{5.12}$						
Модель міжчастинкової дифузії	$q_t = k_{IPD} t^{1/2} + C (5.13)$						
q _t (мг/г) – адсорбція в певний момент ча	су, $q_e (M\Gamma/\Gamma)$ – адсорбція в рівновазі, k_{IPD}						
(мг/(г·хв ^{1/2})) - стала швидкості міжча	стинкової дифузії, С (мг/г) – товщина						
граничного шару, $k_1(xB^{-1})$ – конста	нта швидкості з кінетичної моделі						
псевдопершого порядку, k ₂ (г/(мг·хв))	– константа швидкості з кінетичної						
моделі псевдодругого порядку, $k_2 q_e^2$ чи h (мг/(г·хв)) – початкова швидкість							
адсорбції з кінетичної моделі псевдодругого порядку, α (мг/(г·хв)) – початкова							
швидкість адсорбції згідно моделі Елов	ича, β (г/мг) – стала десорбції.						

Кінетичні моделі та їх рівняння для кінетики адсорбції

Модель псевдопершого порядку припускає, що механізмом адсорбції на поверхні адсорбенту буде фізична сорбція, модель псевдодругого порядку вказує, що процесом адсорбції є хемосорбція [19]. Модель Еловича застосовується для опису повільної адсорбції, пов'язаною із хімічною взаємодією, на неоднорідній поверхні адсорбента. Вона використовується, коли дані не описуються моделями псевдопершого чи псевдодругого порядку [148]. А модель міжчастинкової дифузії описує механізм адсорбції, при якому швидкість переносу адсорбату обмежується дифузією всередину пор частинок адсорбенту [5].



Рис.5.8 – Кінетичні моделі псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, міжчастинкової дифузії та Еловича для адсорбції Конго червоного на невідпалених (а) та відпалених за 600°С (в) зразках 2La-NCF. УФ-видимі спектри Конго червоного до та після адсорбції на поверхні (б) невідпаленого та (г) відпаленого за 600°С зразків (фото на рисунках ілюструє магнітні властивості феритів ([КЧ]₀ = 10 мг/л)).

З отриманих параметрів кінетичних моделей спостерігаємо (Табл. 5.4), що для кінетичної моделі псевдодругого порядку експериментальні дані добре узгоджуються з теоретично розрахованою кількістю адсорбованого барвника, про що свідчать вищі значення коефіцієнта кореляції \mathbb{R}^2 та нижчі значення χ^2 . Зокрема, для невідпаленого зразка 2La-NCF \mathbb{R}^2 =0,989, χ^2 =0,48, а для відпаленого зразка 2La-NCF $\mathbb{R}^2 = 0,944$, а χ^2 =0,53. Теоретично розраховане значення адсорбційної ємності (23,64 мг/г), пораховане з моделі псевдодругого порядку, співпадає з експериментально отриманим значенням (24,91 мг/г) для відпалених за 600°C зразків. Слід зазначити, що початкова швидкість адсорбції h та постійна швидкість k_2 збільшується після спікання зразків та становить 4,303 мг·г⁻¹·хв⁻¹ та 0,0077 г·мг⁻¹·хв⁻¹ відповідно до порівняння з невідпаленими зразками (h =0,629 мг·г⁻¹·хв⁻¹, k_2 =0,0008 г·мг⁻¹·хв⁻¹). Враховуючи дані табл. 5.4, видно, що для відпалених зразків адсорбційна рівновага досягається швидше (через 60 хв) в порівнянні з невідпаленими зразками, де досягнення адсорбційної рівноваги відбувається через 180 хв.

Таблиця 5.4

Кінетична модель	Параметр	2La-NCF	2La-NCF
		невідпалений	відпалений
			за 600°С
	$q_{e,eкcп.,}$ мг/г	24,65	24,91
	$k_{l}, \ xb^{-1}$	0,020	0,095
Модель псевдопершого	q _{1,e} , мг/г	23,64	22,67
порядку	\mathbb{R}^2	0,927	0,944
	X^2	1,78	3,57
	k_2 , г/(мг·хв)	0,0008	0,0077
Manani naapianina	q _{2,e} , мг/г	28,04	23,64
модель псевдодругого	h, мг/(г·хв)	0,629	4,303
порядку	\mathbb{R}^2	0,989	0,944
	X^2	0,48	0,53
Manan Minnaamuunapaï	$K_{IPD}, M\Gamma/(\Gamma \cdot XB^{1/2})$	1,323	0,449
Модель міжчастинкової лифирії	С, мг/г	3,904	16,671
дифузн	\mathbb{R}^2	0,860	0,359
	α, μγ/(Γ ·xb)	0,929	11,197
Манан, Енарина	β, г/мг	0,146	0,619
модель Еловича	\mathbb{R}^2	0,962	0,638
	X^2	1,49	0,69

Параметри кінетичних моделей адсорбції Конго червоного на феритах

На рис.5.86,г зображено порівняння спектрів барвника Конго червоного ([КЧ]₀ = 10 мг/л) до та після адсорбції, а також фото, що ілюструє магнітні властивості до та після адсорбції для невідпалених (Рис.5.8б) та відпалених за 600°С (Рис.5.8г) зразків 2La-NCF. Модель Еловича та модель міжчастинкової дифузії мали відносно нижчі значення коефіцієнта кореляції (Табл. 5.4), тому для опису механізму адсорбції їх не застосовували. Отже, отримані результати свідчать, що процес адсорбції Конго червоного на поверхні 2La-NCF був хемосорбційним.

Також було досліджено вплив мольного вмісту іонів La(III) на адсорбційні властивості нікель-кобальтових феритів (відпалених за температури 600°С) в процесі видалення барвника Конго червоного (Рис. 5.9а). З даних видно, що додавання лантану значно збільшило адсорбційну здатність. Недопований зразок NCF мав адсорбційну ємність 86 мг/г, тоді як La-вмісні нанопорошки, демонстрували ємність приблизно 200 мг/г (Табл. 5.5). Найвищу адсорбційну ємність має зразок 4La–NCF ($q_e = 243 \text{ мг/г}$), що в 2,8 раза перевищує адсорбційну ємність чистої матриці NCF. Таку високу адсорбційну здатність можна пояснити тим, що адсорбент 4La–NCF має найбільшу площу поверхні мезопор (S_{мезо}=104 м²/г), а також найбільшу кількість наностержнів.

Також було розраховано ефективність видалення барвника Конго червоного (Рис. 5.9б). Видно, що при збільшенні концентрації барвника від 10 до 500 мг/л у водному розчині ефективність видалення зменшується. Найнижчий відсоток видалення спостерігається для незаміщеного зразка NCF і знаходиться в діапазоні 79–7%. Найбільший відсоток видалення спостерігається для найбільш активного зразка 4La–NCF і становить 96% при [KЧ]₀ = 10 мг/л. Проте при [KЧ]₀=25 мг/л ми спостерігаємо, що ефективність видалення барвника найвища для зразка 4La–NCF і дорівнює 91%. Можна зробити висновок, що на адсорбційну здатність отриманих наноферитів впливає не лише вихідна концентрація барвника, а й концентрація заміщених іонів.



Рис. 5.9. (а) Ізотерми адсорбції барвника Конго червоного на поверхні Laвмісних Ni-Co феритів. (б) Видалення Конго червоного (m(ферит) = 20 мг; V (розчин КЧ) = 50 мл; pH = 7,0; T = 293 K; час = 24 години). (в) Модель Ленгмюра. (г) Модель Фрейндліха. (г) Модель Дубініна-Радушкевича. (д) IЧспектри зразків після експериментів з адсорбції (4La-NCF* – це спектр, який відноситься до спектру відповідного зразка, взятого до адсорбції). (е) Фото, що ілюструє магнітні властивості феритів ([КЧ]₀ = 50 мг/л).

Щоб зрозуміти природу взаємодії між молекулами барвника та поверхнею фериту, ізотерми адсорбції апроксимувалися відомими моделями: моделлю

Ленгмюра, моделлю Фрейндліха та моделлю Дубініна-Радушкевича (Рис. 5.9вг). Лінеаризовані форми цих моделей були використані для обчислення сталих [149], а результати наведені в табл. 5.5. На основі даних очевидно, що модель Ленгмюра краще підходить для опису даних адсорбції. Це підтверджується високими коефіцієнтами кореляції, які знаходяться в діапазоні від 0,9788 до 0,999 (Табл. 5.5). Коефіцієнт розподілу R_L знаходиться в діапазоні 0,01–0,08 (означає, що 0 < R_L < 1), що свідчить про сприятливу адсорбцію Конго червоного отриманими адсорбентами. Тому можна припустити, що між молекулами адсорбату міжмолекулярна взаємодія відсутня, активні центри є однорідними, і на поверхні нанофериту відбувається мономолекулярна адсорбція [150].

Таблиця 5.5

						1
Адсорбційна	Параметр	Зразок				
модель		NCF	2La-NCF	4La-NCF	8La-NCF	12La-NCF
	$q_{e,ekcfl.}$ (MF/F)	86	221	243	199	225
Молони	q_m (мг/г)	92	227	250	204	233
Понтриора	<i>K</i> _L (л/мг)	0,0264	0,1014	0,1399	0,0818	0,0960
ленгмюра	R _L	0,0730	0,0201	0,0146	0,0248	0,0212
	R^2	0,9788	0,9992	0,9998	0,9989	0,9995
Молеци	$K_{\rm F}({ m M}\Gamma/\Gamma)({ m M}\Gamma/\pi)^{ m n}$	17,93	44,33	51,96	37,08	41,51
Фрайциніна	1/n	0,2620	0,3181	0,148	0,3273	0,3362
Фреиндліха	R^2	0,9449	0,8671	0,8571	0,8824	0,8772
Молеци	$q_{ m DR}$ (M Γ/Γ)	65	117	122	112	122
модель	<i>K</i> _{DR} (моль ² /кДж ²)	0,001	0,0011	0,0011	0,0012	0,0012
Дуотнина-	<i>Е_{адс}</i> (кДж/моль)	22,36	21,32	21,32	20,41	20,41
Радушкевича	R^2	0,9261	0,9104	0,9061	0,9188	0,9236

Параметри моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича для адсорбції Конго червоного на La-вмісних Ni-Co феритах

Вивчаючи дані, ми можемо помітити, що коефіцієнт кореляції для моделі Фрейндліха нижчий порівняно з моделлю Ленгмюра. Зокрема коефіцієнт кореляції зменшився з 0,9449 для незаміщеного зразка NCF до 0,8571 для зразка 4La–NCF, що вказує на тенденцію до зменшення з додаванням лантану до матриці Ni-Co фериту. Оскільки параметр 1/п знаходиться між 0 і 1, це вказує на сприятливу адсорбцію аніонного барвника Конго червоного [151]. Аналізуючи дані табл. 5.5, можна побачити, що стала Фрейндліха (K_F), яка відповідає спорідненості барвника до поверхні адсорбенту, зростає при введенні La в матрицю NCF. Для найактивнішого зразка 4La–NCF ця стала найбільша (K_F = 51,96), що свідчить про добру адсорбційну здатність La-вмісного нанофериту.

Модель Ленгмюра і Фрейндліха не пояснює сам механізм адсорбції. У цьому випадку модель Дубініна-Радушкевича є більш надійною, оскільки вона допомагає оцінити середню вільну енергію ($E_{a,c}$) адсорбції [152]. З табл. 5.5 видно, що $E_{a,c}$ знаходиться в діапазоні від 20,41 до 22,36 кДж/моль, що свідчить про наявність хемосорбції [149]. Свідченням хемосорбції барвника на поверхні наноферитів може бути ІЧ-спектр зразка, отриманий після процесу адсорбції (Рис. 5.9д). Спостерігається, що основні піки Конго червоного представлені в спектрі фериту після адсорбції (Рис. 5.9д). А саме: сильний пік ~1041 см⁻¹ відповідає характерному зв'язку С–N [17], слабкий пік ~1511 см⁻¹ свідчить про N=N зв'язок азогрупи [153], смуги в діапазоні 1200-1100 см⁻¹ характерні для асиметричної вібрації зв'язку S=O [154], невеликий пік ~840 см⁻¹ пов'язаний з ароматичними скелетними коливаннями [155]. На рис. 5.9е показано магнітні властивості La-вмісних феритів, корисних для відділення адсорбенту від розчину після видалення барвника.

Беручи до уваги дані аналізу S_{БЕТ}, вимірювань рH_{TH3} та IЧ досліджень, можна зробити висновок, що механізм адсорбції Конго червоного на поверхні La-NCF зумовлений хемосорбцією [154]. Крім того, кількість лантану також має вирішальне значення. Це пояснюється значно більшим іонним радіусом іона La(III) (r(La) =1,06Å) порівняно з іоном Fe(III) (r(Fe)=0,64Å) і його вищою електронегативністю, що призводить до збільшення заряду поверхні та спотворення кристалічної ґратки [156]. Таке збільшення поверхневого заряду

може сприяти адсорбції Конго червоного на поверхні отриманих феритів за рахунок електростатичної адгезії [17].



Рис. 5.10 – Залежність адсорбційної здатності від (а) загальної площі поверхні та (б) площі поверхні мезопор. (в) Механізм адсорбції Конго червоного та окситетрацикліну на поверхні Ni_{0,5}Co_{0,5}La_xFe_{2-x}O₄.

Подібний вплив іонів La(III) на механізм адсорбції було виявлено для магнетиту та проаналізовано в [157]. Іншим фактором, який потенційно може вплинути на адсорбційні властивості, є питома площа поверхні, особливо площа поверхні мезопор (Рис.5.10 а,б). Що стосується найактивнішого сорбенту 4La-NCF, то він має найбільше значення $S_{Me30}=104 \text{ M}^2/\text{r}$, тому можна зробити висновок, що для цього зразка електростатичне притягання буде найсильнішим порівняно з іншими дослідженими феритами. Імовірний механізм адсорбції Конго червоного на La-вмісних Ni-Co феритах показано на рис.5.10в. Механізм адсорбції Конго червоного на La-вмісних Ni-Co феритах додатково доведений X-променевим фотоелектронним аналізом та обговорений у дослідженні [140] та зображено на рис.5.11.



Рис.5.11 – Х-променевий фотоелектронний спектр чистого порошку Конго червоного, зразка 4La-NCF до та після адсорбції КЧ [140].

5.5. Вплив іонів лантану на адсорбційні властивості Ni-Co феритів в процесі адсорбції антибіотика окситетацикліну

Дослідження адсорбції молекули антибіотика окситетрацикліну досліджували на La-вмісних Ni-Co феритах за 293К ([ОТЦ]₀ = 10 мг/л). Першим етапом було дослідження кінетики адсорбції антибіотика на невідпаленому та відпаленому за 600°С зразку 2La-NCF (рис. 5.12: а-невідпалені та б-відпалені за 600°С зразки). Для пояснення адсорбції було використано моделі псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, Еловича та модель міжчастинкової дифузії, а результати нелінійної апроксимації занесені в табл. 5.6. Відмінності між результатами можна побачити на рис. 5.12 для невідпаленого та відпаленого зразків. Для визначення найкращої моделі використано значення R² та χ^2 . Проаналізувавши дані, показано, що найкраще процес адсорбції ОТЦ на 2La-NCF феритах описується псевдокінетичною моделлю другого порядку, про що свідчать низькі значення χ^2 та високе значення \mathbb{R}^2 .



Рис.5.12 – Кінетичні моделі псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, модель міжчастинкової дифузії та модель Еловича для адсорбції окситетрацикліну на невідпаленому (а) та відпаленому (б) фериті 2La-NCF.

Експериментальна адсорбційна ємність становить 20,95 мг/г (для невідпаленого зразка) та 18,26 мг/г (для відпаленого зразка). При цьому теоретично розраховані значення становлять 22,43 та 20,47 мг/г відповідно. Отже, можна зробити висновок, що процес адсорбції між магнітними адсорбентами та молекулою антибіотика ОТЦ був процесом хемосорбційним.

Слід звернути увагу, що для відпаленого зразка фериту 2La-NCF адсорбційна рівновага досягається швидше, а саме через 50 хв, тоді як для невідпаленого зразка становить 180 хв. Це можна підтвердити, виходячи з сталих початкової h та постійної k_2 швидкості. З табл. 5.6 бачимо, що постійна швидкість в 2 рази більша для відпаленого фериту, а початкова швидкість більша в 1,8 рази, порівняно із невідпаленим зразком.

Таблиця 5.6

		2La-NCF	2La-NCF
Vinerune Merer		невідпалений	відпалений
Кінетична модель	Параметр		за 600°С
	$q_{e,e\kappa c \pi.,}$ MГ/Г	20,95	18,26
	$k_{l}, \ xb^{-1}$	0,028	0,056
Модель псевдопершого	$q_{1,e}, M\Gamma/\Gamma$	19,85	19,11
порядку	\mathbb{R}^2	0,929	0,698
	X^2	3,08	2,29
	<i>k</i> ₂ , г/(мг·хв)	0,002	0,005
	q _{2,e} , мг/г	22,43	20,47
модель псевдодругого	h, мг/(г·хв)	1,006	1,886
порядку	\mathbb{R}^2	0,961	0,992
	X^2	1,56	0,78
Manan kinnaamuuanaï	K_{IPD} , M $\Gamma/(\Gamma \cdot \mathbf{XB}^{1/2})$	0,911	0,656
модель міжчастинкової	С, мг/г	6,964	9,928
дифузн	\mathbb{R}^2	0,744	0,558
	α, μγ/(γ·xb)	3,680	26,68
Манан, Енаруна	β, г/мг	0,269	0,402
иодель Еловича	\mathbb{R}^2	0,922	0,895
	X^2	1.35	1.02

Параметри кінетичної моделі окситетрацикліну на феритах

Також було досліджено вплив мольного вмісту іонів La(III) на адсорбційні властивості нікель-кобальтових феритів (відпалених за температури 600°С) в процесі видалення антибіотика окситетрацикліну (Рис. 5.13а). Визначено, що адсорбційна здатність чистої матриці NCF становить 165 мг/г, тоді як введення La в структуру Ni-Co фериту збільшувало адсорбційну здатність приблизно в 2 рази. Найбільшу адсорбційну здатність має зразок 12La-NCF, і вона становить

395 мг/г. Це можна пояснити тим, що цей зразок має найменший розмір кристалітів і найвище значення р H_{TH3} . Результати показують, що адсорбція ОТЦ зростає зі збільшенням [ОТЦ]₀ і досягає максимуму за [ОТЦ]₀ = 500 мг/л. Це явище можна пояснити, висвітливши рушійну силу, відповідальну за рух молекул ОТЦ до поверхні La-вмісних Ni-Co феритів. Цей рух відбувається через процес дифузії, що призводить до збільшення частоти зіткнень між поверхнею молекул ОТЦ та активними центрами сорбенту, тим самим інтенсифікуючи адсорбцію [158].

Проаналізовано ефективність видалення ОТЦ поверхнею фериту залежно від концентрації ОТЦ (Рис.5.136). Було помічено, що збільшення [ОТЦ]₀ викликало зниження ефективності видалення в кілька разів. Максимальний відсоток видалення досягається при [ОТЦ]₀ = 25 мг/л і дорівнює 50%.

Для низьких концентрацій, а саме $[OTII]_0 = 10 \text{ мг/л} \text{ i } [OTII]_0 = 25 \text{ мг/л}$ ефективність видалення найвища для зразків 8La–NCF (90% видалення) і 4La– NCF (84% видалення). Для вищих концентрацій 50–1000 мг/л ми спостерігаємо найвищу ефективність для зразка 12La–NCF, яка зменшується від 80 до 16%. Максимальна ефективність видалення досягається за $[OTII]_0 = 10 \text{ мг/л}$, досягаючи 90% для зразка 8La–NCF. Для вищих концентрацій OTII зразок 12La– NCF демонструє найвищу ефективність видалення, але вона знижується до 16%, якщо $[OTII]_0=1000 \text{ мг/л}$. Проте висновок однозначний, що всі лантан вмісні зразки є кращими адсорбентами порівняно з незаміщеним зразком NCF.

Для глибшого розуміння механізму адсорбції окситетрацикліну на поверхні лантан вмісних зразків було застосовано три моделі (моделі Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича) (Рис.5.13в–г). Отримані параметри апроксимації наведено в табл. 5.7. Видно, що найкраще наближення спостерігається при використанні моделі Ленгмюра, для якої коефіцієнти кореляції R² зростають у такому порядку: 0,9932 (NCF), 0,9963 (2La–NCF), 0,9978 (4La– NCF), 0,9995 (8La–NCF) і 0,9979 (12La–NCF).



Рис. 5.13. (а) Ізотерми адсорбції окситетрацикліну (ОТЦ) з використанням відпалених La-вмісних Ni-Co феритів. (б) Відсоток видалення ОТЦ (m(ферит) =

20 мг; V (розчин ОТЦ) = 50 мл; pH = 7,0; T = 293 К; час = 24 години). (в) Модель Ленгмюра. (г) Модель Фрейндліха. (г) Модель Дубініна-Радушкевича. (д) IЧ-спектри зразків після експериментів з адсорбції (4La-NCF* – це спектр зразка до адсорбції). Коефіцієнт розподілу R_L зменшується зі збільшенням вмісту La від 0,0952 (для NCF) до 0,0342 (12La–NCF). Оскільки він знаходиться між 0 і 1, це означає сприятливу адсорбцію ОТЦ на поверхні досліджуваних зразків. Хоча коефіцієнт кореляції для моделі Фрейндліха нижчий порівняно з таким же для моделі Ленгмюра, все ж можна побачити, що введення лантану призводить до зменшення коефіцієнта n, що, у свою чергу, також вказує на сприятливу адсорбцію ОТЦ на магнітних зразках.

Таблиця 5.7

Параметри моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича для адсорбції ОТЦ на La-вмісних Ni-Co феритах

Адсорбційна	Параметр	Зразок	Зразок							
модель		NCF	2La–NCF	4La–NCF	8La–NCF	12La-NCF				
	$q_{e,e\kappa c \Pi.} (M\Gamma/\Gamma)$	165	358	328	278	395				
Молени	$q_m (M\Gamma/\Gamma)$	185	384	345	286	417				
Понтриора	<i>K</i> _L (л/мг)	0,0096	0,0199	0,0271	0,0495	0,0286				
ленімюра	$R_{ m L}$	0,095	0,049	0,036	0,039	0,034				
	R^2	0,9932	0,9963	0,9978	0,9995	0,9979				
Молеци	$K_{\rm F}({\rm M}\Gamma/\Gamma)({\rm M}\Gamma/\pi)^{\rm n}$	7,79	20,77	26,02	33,56	29,13				
Фрейциціуа	1/n	0,55	0,49	0,44	0,38	0,46				
Фреиндліха	R^2	0,8986	0,8521	0,8636	0,8587	0,8692				
Молень	$q_{ m DR}$ (M Γ/Γ)	89	120	107	94	120				
Модель Дубініна- Радушкевича	<i>K</i> _{DR} (моль ² /кДж ²)	0,0023	0,002	0,0017	0,0015	0,0018				
	<i>E_{ads}</i> (кДж/моль)	14,74	15,81	17,15	18,26	16,67				
	R^2	0,9372	0,9020	0,9155	0,9193	0,9236				

Іншим важливим параметром адсорбції є кількісне значення енергії адсорбції Е_{адс}, з якої можна зробити висновок: чи є адсорбція фізичною, чи хімічною. У цьому випадку використовується модель Дубініна-Радушкевича. Дані, наведені в табл. 5.7, свідчать про те, що Е_{адс} становить 14,74, 15,81, 17,15, 18,26 і 16,67 кДж/моль для зразків NCF, 2La–NCF, 4La–NCF, 8La–NCF та 12La–

NCF відповідно. Це свідчить про хемосорбцію молекул ОТЦ на поверхні досліджуваного зразка. Цей висновок також підтверджується даними ІЧ спектроскопії: у спектрах зразка 4La–NCF, отриманих після ОТЦ адсорбції, спостерігаються додаткові піки (Рис. 5.13д). Пік ~1465 см⁻¹ характерний для груп CH₃⁻⁻, представлених у молекулах ОТЦ. Слабка смуга з піком ~1250 см⁻¹ пояснюється коливаннями ароматичних кільцевих груп, які є частиною ОТЦ структури [159]. Пік ~1180 см⁻¹ можна віднести до феноксильованої C-OH групи антибіотика окситетрацикліну [160].

На рис. 5.14 показано залежність адсорбційної ємності зразків La-Co-Ni-Fe-O від загальної площі поверхні та площі поверхні мезопор. З рис. 5.14а і 5.14б видно, що адсорбційна здатність найвища для найбільш активного зразка, 12La-NCF, в обох випадках. Важливий вплив на адсорбційні властивості зразків має не лише загальна площа поверхні та площа поверхні мезопор, але й вміст La(III).



Рис. 5.14 – Залежність адсорбційної здатності (а) від загальної площі поверхні та (б) площі поверхні мезопор для видалення окситетрацикліну.

Ймовірний механізм адсорбції ОТЦ показаний на рис.5.10в і може бути пояснений поверхневим зарядом р H_{TH3} , вмістом La, а також питомою площею поверхні. р H_{TH3} зростає зі збільшенням вмісту La(III), тому поверхня зразків буде позитивно заряджена, оскільки рH досліджуваних забруднених розчинів нижчий за р H_{TH3} . Таким чином відбувається протонування поверхні, що призводить до утворення на поверхні – OH₂⁺. Відповідно молекула ОТЦ буде притягуватися поверхнею адсорбенту за участю негативно заряджених атомів оксигену. Механізм хемосорбції ОТЦ на La-вмісних Ni-Co феритах доведений Хпроменевим фотоелектронним аналізом (Рис.5.15) та обговорений в [140].



Рис.5.15 – Х-променевий фотоелектронний спектр чистого порошку окситетрацикліну, зразка 4La-NCF до та після адсорбції ОТЦ [140].

5.6. Порівняння синтезованих La-вмісних феритів з існуюючими літературними даними

У табл. 5.8 та 5.9 порівнюється адсорбційна здатність різних феритів, про які раніше повідомлялося в літературі, щодо видалення КЧ та ОТЦ відповідно. Очевидно, що синтезовані в цьому дослідженні ферити демонструють покращені адсорбційні властивості, ніж більшість описаних окремо феритових адсорбентів. Адсорбційна здатність може бути вищою для композитів із біовугілля, графену та шаруватих подвійних гідроксидів із шпінельними феритами, де магнітні наночастинки діють як ядро або композитний компонент, надаючи магнітні властивості, але не діють як адсорбент окремо.

Таблиця 5.8

Порівняння адсорбційної ємності різних феритів при видаленні барвника Конго червоного

Адсорбент	Метод синтезу	У	мови е	кспери		q_e , M Γ/Γ	Література	
		С₀,	m _{адс} ,	V,	Τ,	pН	КЧ	
		мг/л	мг/л	МЛ	Κ			
Co _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	гідро- термальний	100	50	100	293	-	107	[121]
CoFe ₂ O ₄	спів- осадження	10- 100	30	50	303	-	13,88	[161]
Fe _{2,95} La _{0,05} O ₄	сольво- термальний	30	15	50	286	7	107,6	[157]
CoFe ₂ O ₄	гідро- термальний	150	15	50	291	7	185,4	[17]
CoFe ₂ O ₄	гідро- термальний	50- 120	30	100	293	7	190,5	[9]
CoFe _{1,93} Gd _{0,07} O ₄	гідро- термальний	15- 120	50	100	293	-	263,1	[80]
CoFe ₂ O ₄	гідро- термальний	150	15	50	291	7	244,5	[18]
Co _{0,5} Ni _{0,5} La _{0,04} Fe _{1,96} O ₄	відновне співосадження	10- 500	20	50	293	7	243	В цій роботі

Ще одним способом підвищення адсорбційної здатності є використання складнішого гідротермального методу при синтезі шпінельних феритів [80]. Результати, отримані в даному розділі, доводять, що використання дуже простого методу синтезу разом із введенням іонів La(III) у структуру шпінелі підвищує адсорбційну здатність феритових наночастинок шпінелі до видалення Конго червоного та окситетрацикліну.

Таблиця 5.9

Адсорбент	Метод синтезу	Иетод синтезу Умови експерименту				q _e ,	Літ.	
							$M\Gamma/\Gamma$	
		С₀,	т _{адс} ,	V,	Τ,	pН	ОТЦ	
		мг/л	мг/л	МЛ	Κ			
	мікро-							
NiFe-O./Au	хвильовий-	30-	50	10		5	12 10	[12]
MIFe2O4/Au	гідро-	250	50	10	-	5	43,40	[13]
	термальний							
	спів-	10-	10	25			67.26	[162]
Mg-re@8005be	осадження	100	10	23	-	-	07,20	[102]
Zaalita/FaaO	спів-	20-	100	100	272	6	82.22	[150]
Zeolite/Fe ₃ O ₄	осадження	200		100	525	0	05,55	[139]
	золь-гель/							
Fe ₃ O ₄ @C@TiO ₂	гідро-	0-50	50	1000	298	-	87,3	[163]
	термальний							
CuFeeO	гідро-	50-	20	20	202	1	106	[164]
Cur(204	термальний	300	20	20	303	4	100	[104]
MWCNTs-	спів-	200	10	10	202	2.5	270	[165]
CuNiFe ₂ O ₄	осадження	300	10	10	303	5,5	270	[105]
Coo Nio FeeO	відновне	10-	20	50	203	7	165	В цій
000,51110,51 0204	співосадження	1000	20	50	295	/	105	роботі
Coo Nio Leo ve Ferre Co	відновне	10-	20	50	202	7	305	В цій
C00,51 10,51 a0,121 C1,88 C4	співосадження	1000	20	50	295	/	395	роботі

Порівняння адсорбційної ємності різних феритів при видаленні ОТЦ

РОЗДІЛ 6. МЕЗОПОРИСТІ Gd-ВМІСНІ Ni-C₀ ФЕРИТИ: СИНТЕЗ МЕТОДОМ ВІДНОВНОВНОГО СПІВОСАДЖЕННЯ, СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ, МОРФОЛОГІЯ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Магнітні шпінельні ферити привертають значну увагу науковців завдяки своєму потенціалу як каталізаторів та адсорбентів для очищення води від різного роду забруднювальних речовин, таких як важкі метали, барвники, антибіотики [15,53,166]. Структуру та фізико-хімічні властивості шпінельних феритів можна модифікувати шляхом зміни методу синтезу, а також типу та кількості іонів металу [50]. Наприклад, введення рідкісноземельних елементів може призвести до зміни симетрії кристалічної ґратки шпінелі через їх відносно великі атомні радіуси, що призводить до внутрішньої напруги [41,54]. Це, зі свого боку, сприяє утворенню менших частинок фериту, створюючи мезопористу структуру зі значною площею поверхні та утворюючи поверхнево-активні центрии [73]. Ці властивості роблять ферити зі структурою шпінелі дуже перспективними для використання в якості адсорбентів.

Метою цього розділу дисертаційної роботи було отримання мезопористих Gd-вмісних Ni-Co феритів та дослідження впливу іонів Gd(III) на структуру, морфологію та адсорбційні властивості феритів. Синтез феритів складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O_4$ (x=0 (NCF); 0,01 (10Gd-NCF); 0,025 (25Gd-NCF); 0,05 (50Gd-NCF) та 0,075 (75Gd-NCF)) проведено модифікованим методом відновного співосадження з використанням NaBH₄, як відновника.

6.1. Термогравіметричні дослідження співосаджених шпінелей

Для визначення термічної поведінки синтезованих зразків було проведено ТГ–ДТГ–ДТА аналіз, відповідні результати представлені на рис. 6.1а-ґ. Крива ТГ демонструє втрату маси зразка (у %), тоді як крива ДТГ показує піки, що відповідають стадіям втрати маси, отримані з даних аналізу ТГ. Загальна втрата маси становить 13% (для NCF), 25% (для 10Gd-NCF), 21% (для 25Gd-NCF), 32% (для 50Gd-NCF), 26% (для 75Gd-NCF), що пояснюється випаровуванням адсорбованої води та втратою кристалізаційної води. Як видно, Δm (%) далі суттєво не змінюється за температури вище 500-550°C, а це означає, що формування структури шпінелі у феритах майже завершено. Такий діапазон температур отримав назву «температура феритизації» [167].



Рис. 6.1 – (а-г) криві ТГ, ДТА та ДТГ синтезованих наноферитів. (д) Температурний пік, отриманий з кривої ДТА від вмісту Gd.

Крива ДТА чистого Ni-Co фериту показує вузький екзотермічний пік за 242°C, який пояснюється утворенням структури шпінелі. Для Gd-вмісних феритів широкий екзотермічний пік спостерігається в інтервалі температур 350-700°C. Це означає, що присутність f-елемента спричиняла підвищення температури формування добре кристалізованої структури шпінелі, що пов'язано з більшими енерговитратами при формуванні Gd-вмісних зразків і входженням більших іонів гадолінію в кристалічну гратку шпінелі. На рис. 6.1д показано залежність максимальної температури від 242°C до 501°C для

зразка 50Gd-NCF і подальше зниження до 441°C для зразка 75Gd-NCF. Таким чином, для отримання однофазних, добре кристалізованих Gd-вмісних зразків з активними поверхневими центрами та розвиненою внутрішньою поверхнею потрібна температура спікання 600°C. Цей вибір температури має на меті забезпечити бажане фазове перетворення та розвиток внутрішньої поверхні, які є вирішальними для загальної активності та стабільності зразків фериту.

6.2. Вплив іонів Gd(III) на структурні параметри та морфологію нікель-кобальтових феритів, отриманих методом відновного співосадження

6.2.1. Дослідження структури за допомогою X-променевого дифракційного та IU-аналізів

Х-променеві дифрактограми невідпалених і відпалених 600°C за наноферитів наведено на рис.6.2а,б. На рис. 6.2а спостерігаються слабо виражені піки, що належать структурі шпінелі. Можна побачити, що готові зразки з гадолінієм демонструють високий ступінь аморфності порівняно з незаміщеним зразком, який демонструє набагато вищий ступінь кристалічності. Після відпалу дифракційні піки стали набагато інтенсивнішими (Рис.6.26), а площини кристалів з індексами (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533) і (642), характерні для кубічної структури шпінелі з просторовою групою Fd3m [168]. Аналізуючи головний дифракційний максимум (311), було помічено, що його повна ширина на півмаксимумі зростає зі збільшенням вмісту Gd(III), що, у свою чергу, призводить до зменшення розміру кристалітів. Таку ж тенденцію спостерігали науковці для Gd-вмісних Ni-Mn-Cr феритів [169]. Розмір кристалітів розраховували за методом Шерера [170]: він дорівнює 14, 6, 8, 5 і 4 нм для зразків NCF, 10La-NCF, 25La-NCF, 50La-NCF і 75La-NCF відповідно (Рис.6.2в). Різке зменшення розміру кристалітів із додаванням Gd(III) можна пояснити вищими значеннями енергії зв'язку Gd³⁺-O²⁻ порівняно з енергією

зв'язку Fe³⁺–O^{2–} [51]. Введення Gd(III) може викликати спотворення симетрії кристалу, спричиняючи внутрішню напругу внаслідок порушення ґратки [124]. Залежність параметра елементарної комірки та аніонного параметра від вмісту Gd(III) також розраховано за відомими формулами [171] та нанесено на графік (Рис. 6.2г). Зі збільшенням вмісту Gd(III) параметр елементарної комірки зростає від 8,326 до 8,348 Å, а аніонний параметр зменшується від 0,3897 до 0,3894. Подібні тенденції спостерігали в дослідженні [172]. Збільшення значень параметра елементарної комірки можна пояснити заміщенням менших іонів Fe(III) (r = 0,645 Å) більшими іонами Gd(III) (r = 0,938 Å) [173].



Рис. 6.2 – Х-променеві дифрактограмми (а) невідпалених і (б) відпалених Gdвмісних нікель-кобальтових феритів. (в) Залежність розміру кристаліту від вмісту Gd. (г) Параметр елементарної комірки (а) та аніонного параметру (u) від вмісту Gd.

Це заміщення викликає розширення комірки ґратки, що впливає на розмір кристалітів. У роботі [74] особливо підкреслено цю структурну поведінку Gdвмісного Co-Mg фериту, що проливає світло на складну взаємодію між заміщеними іонами та структурними властивостями.

ІЧ-спектри, показані на рис. 6.3, представляють невідпалені зразки (Рис. 6.3а) і зразки, відпалені за 600°С (Рис. 6.3б). У невідпалених зразках лише зразок NCF має дві смуги поглинання в області низьких частот. Проте після відпалу для всіх досліджуваних наноферитів спостерігаються обидві смуги поглинання v₁ і v₂ з піками в діапазоні 412...424 см⁻¹ і 582...598 см⁻¹ відповідно. Смуга v₁ відповідає коливанням М–О в октаедричній позиції, а v₂ вказує на коливання М– O в тетраедричній позиції [107,174]. Ці піки свідчать про структуру шпінельних феритів. Смуги 1650 см⁻¹ і 3600-3200 см⁻¹ пов'язані з групами -OH і коливальним



Рис. 6.3 – IЧ спектри (а) невідпалених і (б) відпалених Gd-вмісних нікелькобальтових феритів.

6.2.2. Морфологія поверхні та енергодисперсійний аналіз

На рис. 6.4 показані СЕМ мікрофотографії найбільш типових Gd-Ni-Co феритів. Синтезовані порошки були дуже пухкими та агрегованими, утворюючи

грудки, які видно на мікрофотографіях. Агрегація частинок також відбувається завдяки магнітним властивостям матеріалів. Програмне забезпечення ImageJ було використано для оцінки середнього розміру частинок, і відповідні гістограми представлені як вставки на рис. 6.4а-д.



Рис. 6.4. СЕМ-зображення невідпалених (а, б, в) і (г, г, д) відпалених за 600°С феритів: (а, г) NCF; (б, г) 10Gd-NCF; (в,д) 50Gd-NiCoFe. Спектри ЕДС відпалених за 600°С феритів: (е) NCF; (є) 10Gd-NCF; (ж) 50Gd-NiCoFe.

Збільшення концентрації Gd призвело до зменшення середнього розміру зерна від 9 до 8 мкм, тоді як для відпалених зразків зменшення розміру зерна становить від 8 до 7 мкм. Трапляються також великі агломерати, розмір яких коливається від 15 до 25 мкм. Подібні результати для Gd-вмісних феритів були отримані у роботі [166]. Зменшення розміру зерна можна пояснити відносно більшим розміром іона Gd(III) порівняно з Fe(III), що перешкоджає механізму росту частинок. Атомний і масовий відсоток хімічних елементів у Ni-Co феритах було знайдено за допомогою ЕДС аналізу і наведено в табл. 6.1. Зі спектрів ЕДС (Рис. 6.4е-ж) ми спостерігаємо лише піки, що відповідають елементам Ni, Co, Fe, Gd і О. Експериментально отриманий склад зразків збігається з теоретично прогнозованим.

Таблиця 6.1

Зразок	Ni		Со		Gd		Fe		0	
	Mac.,%	ат.,%	mac.,%	ат.,%	мас.,%	ат.,%	mac.,%	ат.,%	mac.,%	ат.,%
NCF	11,30	6,45	14,08	8,01	0	0	47,36	28,43	27,26	57,11
10Gd-NCF	11,46	6,56	13,64	7,78	0,47	0,1	47,23	28,43	27,20	57,13
25Gd-NCF	9,18	5,27	13,47	7,70	1,53	0,33	48,56	29,30	27,26	57,41
50Gd-NCF	12,06	7,08	13,90	8,13	3,81	0,83	43,78	27,01	26,45	56,96
75Gd-NCF	12,57	6,83	13,54	7,97	5,06	1,12	43,53	27,04	26,31	57,04

Експериментально отриманий хімічний склад відпалених зразків

 $Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O_4$

6.3. Вплив іонів Gd(III) на величину питомої поверхневі наночастинок складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄

Рис. 6.5а-б показують ізотерми адсорбції/десорбції N_2 і розподіл пор за розміром для зразків Gd-NCF. Усі ізотерми належать до IV-типу (за класифікацією IUPAC) і показали наявність петлі гістерезису H3. Отримані зразки мають мезопористу структуру з невеликою кількістю мікропор. У табл. 6.2 представлені текстурні характеристики, такі як площа поверхні, об'єм пор і радіус пор. Питома поверхня $S_{\text{БЕТ}}$ зростає зі збільшенням вмісту Gd і становить 80, 120, 116, 113 і 139 м²/г для зразків NCF, 10Gd-NCF, 25Gd-NCF, 50Gd-NCF і 75Gd-NCF відповідно. Збільшення $S_{\text{БЕТ}}$ зі збільшенням Gd у Zn–Mg шпінельних

феритах спостерігали вчені в роботі [124]. Як і у випадку з S_{БЕТ}, найменше значення S_{мезо} характерно для незаміщеного Ni-Co фериту і становить 50 м²/г, тоді як для зразка 75Gd-NCF S_{мезо} = 120 м²/г. Отримані об'єми пор найбільші для зразка 25Gd-NCF (V_Σ = 0,49 см³/г, V_{мезо}= 0,476 см³/г), тоді як об'ємна частка мезопор становить 98% для зразків 50Gd-NCF та 75Gd-NCF. Середній радіус пор, розрахований методом DFT, зменшується при додаванні іонів Gd(III) і знаходиться в діапазоні від 15 нм (для NCF) до 5 нм (для 50Gd-NCF).



Рис. 6.5 – (а) Ізотерми адсорбції/десорбції N₂ та (б) розподіл пор за розміром для відпалених Gd-вмісних зразків Ni-Co-фериту.

Таблиця 6.2

Параметр	Зразок				
	NCF	10Gd-NCF	25Gd-NCF	50Gd-NCF	75Gd-NCF
$S_{\text{БЕТ}}, M^2/\Gamma$	83	120	116	113	139
$S_{me30}, m^2/\Gamma$	50	95	88	98	120
$S_{\text{mikpo}}, M^2/\Gamma$	33	25	28	18	19
$S_{Me30}/S_{\Sigma}, \%$	60	79	76	87	86
$V_{Me30}, cM^3/\Gamma$	0,331	0,32	0,476	0,412	0,441
$V_{\Sigma}, c M^3 / \Gamma$	0,35	0,33	0,49	0,42	0,45
V_{Me30}/V_{Σ} , %	95	97	97	98	98
R _{DFT} , нм	15	7	9	5	9

Текстурні характеристики відпалених зразків Gd-вмісних Ni-Co-феритів

6.4. Вплив іонів Gd(III) на адсорбційні властивості Ni-Co феритів відносно барвника Конго червоного

Властивості адсорбенту в основному визначаються поверхневим зарядом, який впливає на іонізацію активних центрів і, отже, визначає його адсорбційну здатність щодо молекул/іонів різних забруднюючих речовин залежно від їх заряду [176]. Тому важливо оцінити точку нульового заряду досліджуваних адсорбентів. р H_{TH3} — значення pH розчину, за яким заряд позитивних поверхневих частинок дорівнює заряду негативних, а загальний заряд поверхні адсорбенту стає нульовим [125]. За р $H < pH_{TH3}$ поверхня адсорбованих частинок с позитивно зарядженою, тобто на поверхні може спостерігатися протонування аніонних форм, а за р $H > pH_{TH3}$ поверхня набуває негативного заряду і сприяє адсорбції катіонів [177]. Тому, коли рH розчину нижче або вище р H_{TH3} , поверхня адсорбенту протонується і депротонується відповідно [178]. На рис. 6.6 наведено значення р H_{TH3} досліджуваних зразків від вмісту Gd(III). Спостерігаємо зростання величин р H_{TH3} зі збільшенням вмісту гадолінію: 7,61, 7,83, 7,92, 8,15 і 8,43 для NCF, 10Gd-NCF, 25Gd-NCF, 50Gd-NCF і 75Gd-NCF відповідно.



Рис. 6.6. рН_{ТНЗ} відпалених Gd-вмісних Ni-Co наноферитів.

Оскільки адсорбційні властивості проводились за нейтрального значення pH, яке є меншим за pH_{TH3} досліджуваних шпінельних феритів, поверхня адсорбенту набуває позитивного заряду (Рис. 6.6). Це вказує на те, що відпалені ферити зі структурою шпінелі будуть адсорбувати аніонні частинки, такі як дисоційовані частинки аніонного барвника Конго червоного.

На рис. 6.7 показано адсорбцію барвника Конго червоного на поверхні невідпаленого відпаленого зразків 25Gd-NCF апроксимацію i i даних кінетичними моделями: модель псевдопершого експериментальних псевдодругого порядку, модель Еловича, порядку, модель модель міжчастинкової дифузії. Параметри, представлені в табл. 6.3, показують, що модель псевдодругого порядку найкраще відповідає експериментальним даним порівняно з іншими кінетичними моделями. Коефіцієнт кореляції становить 0,994 і 0,961 для синтезованих і відпалених зразків 25Gd-NCF, а значення χ^2 близьке до 0. Сталі h і k₂ вищі для відпаленого Gd-вмісного зразка, і для цього зразка швидше досягається адсорбційна рівновага. Це спостерігається і на кінетичних кривих: для невідпаленого зразка адсорбційна рівновага досягається через 180 хв, а для відпаленого – через 60 хв. Оскільки швидкість адсорбції пропорційна квадрату концентрації барвника, у цьому випадку КЧ на поверхні 25Gd-NCF, то процес адсорбції контролюється хемосорбцією між молекулами КЧ та Gd-вмісних Ni-Co феритів, як це спостерігалося у випадку La-вмісних Ni-Со феритах. Модель Еловича (Табл. 6.3) використовується для дослідження процесів хемосорбції і характерна для адсорбентів з неоднорідною поверхнею Кінетичні дані, апроксимовані за моделлю Еловича, показують, що [146]. невідпалений зразок 25Gd-NCF демонструє найвище значення коефіцієнта кореляції (R²=0,976) і це значення зменшується до R²=0,887 для відпалених Gdвмісних Ni-Co феритів. Про вдале застосування моделі Еловича також свідчать низькі значення χ^2 , які становлять 0,97 і 1,18 для невідпалених і відпалених феритів. Параметр швидкості адсорбції а більший для відпаленого зразка 25Gd-NCF і узгоджується з даними кінетичної моделі псевдодругого порядку.
Коефіцієнт десорбції β низький і становить 0,129 і 0,390 для невідпалених і відпалених зразків відповідно, що свідчить про високу адсорбційну здатність Gdвмісних феритів. Отже, процес адсорбції барвника Конго червоного на поверхні 25Gd-NCF є хемосорбцією. На рис. 6.76,г показано порівняння спектрів Конго червоного до та після адсорбції ([KЧ]₀ = 10 мг/л), а також фото, що ілюструє магнітні властивості зразків 25Gd-NCF до та після адсорбції (Рис.6.76 та 6.7г).



Рис.6.7 – Апроксимація кінетичних даних адсорбції Конго червоного моделями псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, моделлю міжчастинкової дифузії, моделлю Еловича на (а) невідпаленому і (в) відпаленому зразках 25Gd-NCF. Спектри барвника Конго червоного до та після експерименту з адсорбції на (б) невідпаленому та (г) відпаленому зразку (вставні фотографії ілюструють магнітні властивості фериту ([КЧ]₀ = 10 мг/л).

Для оцінки адсорбційної здатності відпалених Gd-Ni-Co феритів проаналізовано ізотерми адсорбції (Рис. 6.8а), отримані дані наведено в табл. 6.4. Експерименти проводили при [КЧ]₀ = 10...500 мг/л. Адсорбційна ємність зразка NCF дорівнює 86 мг/г і зросла на 23, 30, 66 і 51% для зразків 10Gd-NCF, 25Gd-NCF, 50Gd-NCF і 75Gd-NCF відповідно.

Таблиця 6.3

Кінетична модель		25Gd-NCF	25Gd-NCF
	Параметр	невідпалений	відпалений
			за 600°С
	$q_{e,eксп.,}$ МГ/Г	24,21	24,38
Модель псевдопершого порядку	$k_{1}, \text{ xB}^{-1}$	0,015	0,051
	$q_{1,e}, M\Gamma/\Gamma$	23,32	22,49
	\mathbb{R}^2	0,956	0,925
	X^2	2,63	4,38
Модель псевдодругого порядку	<i>k</i> ₂ , г/(мг·хв)	0,0005	0,0035
	q _{2,e} , мг/г	29,24	24,18
	h, мг/(г·хв)	0,427	2,046
	\mathbb{R}^2	0,994	0,961
	X^2	0,212	0,62
Модель	K_{IPD} , мг/(Γ ·хв ^{1/2})	1,389	0,706
міжчастинкової	С, мг/г	2,051	12,876
дифузії	\mathbb{R}^2	0,919	0,536
Модель Еловича	α, $M\Gamma/(\Gamma \cdot XB)$	0,612	8,594
	β, г/мг	0,129	0,390
	\mathbb{R}^2	0,976	0,887
	X^2	0,97	1,18

Параметри кінетичних моделей адсорбції Конго червоного на феритах

Цікаво зазначити, якщо концентрація Конго червоного менше 100 мг/л, то спостерігається майже однакова активність зразків 50Gd-NCF і 75Gd-NCF. Якщо концентрація Конго червоного вище 100 мг/л, тоді адсорбційна здатність зразка 75Gd-NCF нижча порівняно зі зразком 50Gd-NCF (Рис.6.8а). Найвища адсорбційна здатність 254 мг/г спостерігається для зразка 50Gd-NCF, що можна пояснити тим, що цей зразок має найвищий відсоток поверхні мезопор ($S_{meso}/S_{\Sigma} = 87\%$) серед досліджуваних зразків.



Рис. 6.8 – (а) Ізотерми адсорбції барвника Конго червоного. (б) Відсоток видалення Конго червоного (умови: m(фериту) = 20 мг; V = 50 мл; pH = 7,0; T = 293 К; час = 24 години). (в) Модель Ленгмюра. (г) Модель Фрейндліха. (г) Модель Дубініна-Радушкевича.

Ефективність адсорбції, особливо в контексті видалення барвника з водного розчину, є критичним параметром, який слід враховувати. Зв'язок між відсотком видалення барвника та концентрацією барвника Конго червоного, а також кількістю домішок іонів Gd(III) графічно представлено на рис. 6.86 в діапазоні від 10 до 100 мг/л Конго червоного. Дані гістограми демонструють тенденцію до зниження відсотка видалення Конго червоного із збільшенням концентрації барвника. Це свідчить про те, що присутність іонів Gd(III) у структурі фериту має достатній позитивний вплив на ефективність видалення, особливо при змінних концентраціях барвника Конго червоного. Для зразка NCF відсоток видалення є найнижчим і зменшується з 79%, коли [КЧ]₀=10 мг/л, до 20%, коли [КЧ]₀=100 мг/л. Для найбільш активного зразка 50Gd-NCF відсоток видалення знаходиться в межах 92...69% для [КЧ]₀=10...100 мг/л. Якщо концентрація Конго червоного нижче 100 мг/л, тоді відсоток видалення майже однаковий для зразків 50Gd-NCF і 75Gd-NCF (Рис.6.8б). Однак, коли концентрації Конго червоного перевищують 100 мг/л, відсоток видалення для зразка 75Gd-NCF значно нижчий порівняно зі зразком 50Gd-NCF (Рис. 6.8б). Водночас слід зазначити, що адсорбційна активність Gd-вмісних зразків, значно вища порівняно з незаміщеним нікель-кобальтовим феритом.

Щоб зрозуміти, як молекули барвника Конго червоного зв'язуються з поверхнею досліджуваних феритів, ізотерми адсорбції було апроксимовано за допомогою лінеаризованих рівнянь моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича [149] (Рис. 6.8в-г та Табл. 6.4). З отриманих значень R² випливає, що процес адсорбції найкраще пояснюється моделлю Ленгмюра. Значення R² знаходяться в діапазоні від 0,9788 до 1. З отриманих даних видно, що введення Gd(III) в матрицю NCF збільшує адсорбційну здатність (q_{e,eксп.}). Значення q_{e,eксп.} добре узгоджується з теоретичним q_m. Стала К_L, пов'язана з енергією адсорбції, зростає від 0,0264 до 0,3314 л/мг зі збільшенням кількості Gd(III). Значення сталої розподілу R_L вказує на сприятливі умови для адсорбції Конго червоного поверхнею фериту, оскільки воно знаходиться в діапазоні 0< R_L<1 і також зменшується з додаванням Gd(III). Таким чином, Gd-вмісні ферити зі структурою шпінелі однорідну мають поверхню, придатну для

мономолекулярної адсорбції Конго червоного. Наближення ізотерм адсорбції за допомогою моделі Фрейндліха призводить до прийнятних умов адсорбції, на які вказують сталі 1/n і K_F, розраховані за моделлю Фрейндліха. Зразки 50Gd-NCF і 75Gd-NCF показують найвищі значення постійної Фрейндліха, що дорівнює 43,85 і 54,33 (мг/г)(мг/л)ⁿ відповідно. Модель Дубініна-Радушкевича була застосована для кращого розуміння фізико-хімічного зв'язку між молекулами барвника та поверхнею адсорбенту. Енергію адсорбції було розраховано та наведено в табл. 6.4. Значення Е перевищують 16 кДж/моль, що вказує на явище хемосорбції між поверхнею досліджуваних адсорбентів і молекулами барвника Конго червоного.

Таблиця 6.4

Параметри ізотерм, отриманих з моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича для адсорбції Конго червоного на відпалених Gd-вмісних Ni-Co

Адсорбційна	Параметр	Зразок				
модель		NCF	10Gd-NCF	25Gd-NCF	50Gd-NCF	75Gd-NCF
Модель Ленгмюра	$q_{e,ekcn.}$ (M Γ/Γ)	86	111	122	254	176
	$q_m (M\Gamma/\Gamma)$	92	118	132	263	178
	<i>K</i> _L (л/мг)	0,0264	0,0406	0,0618	0,1053	0,3314
	$R_{\rm L}$	0,0730	0,0487	0,0325	0,0193	0,0062
	R^2	0,9788	0,9938	0,9951	0,9994	1
Модель Фрейндліха	$K_{\rm F}({\rm M}\Gamma/\Gamma)({\rm M}\Gamma/\pi)^{\rm n}$	17,93	23,52	17,12	43,85	54,33
	1/n	0,262	0,275	0,356	0,356	0,245
	R^2	0,9449	0,9772	0,9706	0,8758	0,8449
Модель Дубініна- Радушкевича	$q_{\mathrm{DR}} (\mathrm{M}\Gamma/\Gamma)$	65	76	91	57	96
	<i>K</i> _{DR} (моль ² /кДж ²)	0,001	0,001	0,0013	0,0013	0,0008
	Е (кДж/моль)	22,36	22,37	19,61	19,61	25
	R^2	0,9261	0,9808	0,9859	0,9195	0,9049

феритах

6.5. Вплив іонів Gd(III) на адсорбційні властивості Ni-Co феритів щодо антибіотика окситетацикліну

Адсорбцію антибіотика окситетрацикліну досліджували на Gd-вмісних Ni-Со феритах за 293 К ([ОТЦ]₀ = 10 мг/л). Для цього були побудовані кінетичні

149

криві залежності адсорбції антибіотика (qt) від часу (t) для невідпалених та відпалених зразків 25Gd-NCF, які представлені на рис. 6.9а,б. Для пояснення механізму адсорбції використано моделі псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, Еловича, та міжчастинкової дифузії, а результати апроксимації нелінійних моделей наведено в табл. 6.5. Наближення експериментальних даних до кінетичних моделей можна побачити на рис. 6.9.



Рис.6.9 – Кінетичні моделі псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, міжчастинкової дифузії, Еловича для адсорбції окситетрацикліну на невідпалених (а) та відпалених за 600°С (б) 25Gd-NCF феритах

Для оцінки найкращої моделі були враховані значення R² і χ^2 . Після аналізу даних було зроблено висновок, що адсорбція окситетрацикліну на феритах 25Gd-NCF найкраще описується кінетичною моделлю псевдодругого порядку, про що свідчать низькі значення χ^2 та високі значення R². Для Gd-вмісних феритів q_e \approx 20 мг/г для обох зразків і розрахункове значення становить 21,09 (для невідпаленого зразка) та 22,11 мг/г (для відпаленого зразка). Отже, можна зробити висновок, що процес адсорбції між магнітними адсорбентами та молекулою антибіотика ОТЦ був хемосорбцією. Слід зазначити, що для відпалених Gd-вмісних феритів адсорбційна рівновага досягається швидше, а саме через 60 хв, а для синтезованого зразка –240 хв для Gd-вмісного фериту відповідно. Це можна підтвердити на основі початкової h та постійної k₂ констант швидкості. З табл. 6.5 видно, що для відпаленого 25Gd-NCF постійна швидкість вища в 2 рази, а початкова швидкість більша у 3,6 раза.

Таблиця 6.5

	Параметр	25Gd-NCF	25Gd-NCF
Кінетична модель		невідпалений	відпалений
			за 600°С
	$q_{e,eксп.,}$ МГ/Г	20,21	20,57
Модель псевдопершого порядку	k_{l} , $x B^{-1}$	0,04069	0,077
	$q_{1,e}, M\Gamma/\Gamma$	18,61	20,93
	\mathbb{R}^2	0,955	0,941
	X^2	1,87	0,51
Модель псевдодругого порядку	<i>k</i> 2, г/(мг·хв)	0,003	0,006
	q _{2,e} , мг/г	21,09	22,11
	h, мг/(г·хв)	1,111	3,943
	\mathbb{R}^2	0,979	0,977
	X^2	0,88	1,11
Модель міжчастинкової дифузії	K_{IPD} , мг/(г·хв ^{1/2})	0,774	0,401
	С, мг/г	8,391	14,986
	\mathbb{R}^2	0,785	0,357
Модель Еловича	α, μγ/(γ·xb)	9,229	12,344
	β, г/мг	0,33	0,693
	R ²	0,907	0,835
	X^2	1,17	0,55

Параметри кінетичної моделі окситетрацикліну на феритах

Досліджено здатність зразків Gd–NCF видаляти молекули окситетрацикліну з водного розчину. Відповідні ізотерми адсорбції показані на рис. 6.10а. Як і у випадку з барвником Конго червоним, введення гадолінію в структуру нікель-кобальтового фериту покращує його адсорбційні властивості щодо видалення ОТЦ. Адсорбційна ємність зразка NCF становить 165 мг/г, тоді як для всіх Gd-вмісних зразків адсорбційна ємність в 1,5 рази вища. Так само, як і в експериментах Конго червоним, найактивнішим адсорбентом є зразок 50Gd-NCF з найвищою адсорбційною ємністю 298 мг/г. Активність зразка NCF не така висока, як у Gd-вмісних зразків ($q_{e,ekcn} = 165$ мг/г).



Рис. 6.10 – (а) Ізотерми адсорбції окситетрацикліну (ОТЦ) з використанням відпалених Gd-вмісних Ni-Co феритів. (б) Відсоток видалення ОТЦ (m(фериту) = 20 мг; V (розчин ОТЦ) = 50 мл; pH = 7,0; T = 293 K; час = 24 години). (в) Модель Ленгмюра. (г) Модель Фрейндліха. (г) Модель Дубініна-Радушкевича.

На відміну від Gd-вмісних зразків, низьке значення адсорбційної ємності може бути пов'язане з найменшою загальною площею поверхні та площею

поверхні мезопор ($S_{Me30}=50 \text{ м}^2/\Gamma$, $S_{EET}=83 \text{ M}^2/\Gamma$). Відсоток видалення ОТЦ зображено на рис.6.106. Можна побачити, що зразок 50Gd-NCF демонструє найвищу активність, усуваючи 93% ОТЦ з 10 мг/л розчину, тоді як зразок NCF видаляє лише 37% ОТЦ з того самого розчину. Відсоток видалення зменшується зі збільшенням вмісту ОТЦ, однак можна чітко побачити, що всі зразки, що містять Gd, є набагато кращими адсорбентами порівняно з незаміщеним феритом.

Для розуміння механізму адсорбції ОТЦ на поверхні феритів було проведено аналіз ізотерм адсорбції моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича (Рис. 6.10в-г). Результати наведені в табл. 6.6. З даних випливає, що модель Ленгмюра краще відповідає експериментальним даним і вказує на мономолекулярну адсорбцію на однорідній поверхні адсорбенту (Рис. 6.10в). Коефіцієнти кореляції R² знаходяться в діапазоні 0,9932...0,9997, а значення q_m, аналогічні експериментально отриманим. Величини сталої Ленгмюра К_L менші одиниці і зростають із введенням іонів Gd(III) в матрицю NCF (Табл. 6.6). Найвище значення спостерігається для зразка 50Gd-NCF ($K_L =$ 0,0569 л/мг), що вказує на найвищу спорідненість молекул ОТЦ до поверхні адсорбенту. Отримані результати свідчать про те, що введення Gd у структуру шпінелі значно покращує адсорбційні властивості синтезованих феритів щодо видалення антибіотиків. Апроксимація даних моделлю Фрейндліха демонструє нижчі значення R² (Табл. 6.6), але, незважаючи на це, спостерігаються подібні тенденції. Параметр 1/n, розрахований за моделлю Фрейндліха (Рис. 6.10г), знаходиться в діапазоні від 0 до 1, що означає сприятливі умови адсорбції. Конкретні значення 1/п становлять 0,548 для NCF, 0,444 для 10Gd-NCF, 0,347 для 25Gd-NCF, 0,369 для 50Gd-NCF і 0,423 для 75Gd-NCF зразків відповідно. Крім того, використовуючи модель Дубініна-Радушкевича (Рис.6.10г), було розраховано вільну енергію адсорбції. Варто зазначити, що для всіх зразків, у тому числі й незаміщених, значення вільної енергії (Е) перевищують 14

кДж/моль, що вказує на те, що адсорбція ОТЦ на Gd-вмісних зразках відбувається шляхом хемосорбції внаслідок хімічних взаємодій [20].

Таблиця 6.6

Зразок Адсорбційна модель NCF 10Gd-NCF 25Gd-NCF 50Gd-NCF 75Gd-NCF Параметр 209 298 278 165 270 $q_{e,ekcn.}$ (M Γ/Γ) 185 385 213 303 286 $q_m(M\Gamma/\Gamma)$ Молель 0.0096 *K*_L (л/мг) 0.0216 0.0500 0.0569 0.0382 Ленгмюра 0,0952 0,0447 0.0199 0.0175 0,0258 $R_{\rm L}$ R^2 0,9932 0,9966 0.9995 0,9997 0,9997 $K_{\rm F}({\rm M}\Gamma/\Gamma)({\rm M}\Gamma/\pi)^n$ 7,79 19,62 27.83 38,09 25,76 Модель 0,548 0,444 1/n 0,347 0,369 0,423 Фрейндліха R^2 0,8986 0,8773 0,8446 0,8880 0,8563 89 98 93 $q_{\rm DR}$ (M Γ/Γ) 80 105 Модель $K_{\rm DR}$ (моль²/кДж²) 0.0018 0.0014 0.0014 0.0017 0.0023 Дубініна-14,74 18,90 18,90 Е (кДж/моль) 16,67 17,15 Радушкевича R^2 0.9199 0.9372 0,9088 0.9479 0,9202

Параметри моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича адсорбції ОТЦ на відпалених Gd-вмісних Ni-Co феритах

6.6. Механізм та чинники, що впливають на адсорбцію Конго червоного і окситетрацикліну

Щоб підтвердити хімічну взаємодію між адсорбентами та молекулами барвника/антибіотика, було виконано ІЧ спектроскопію та Х-променеву фотоелектронну спектроскопію зразків після адсорбції, а дані зображені на рис. 6.11а,6 та 6.12 відповідно. Спектри показують появу нових піків, які належать специфічним хімічним зв'язкам, представленим у молекулі Конго червоного або ОТЦ. Пік 1511 см⁻¹ характерний для ароматичних зв'язків –С=С, пік 1477 см⁻¹ свідчить про зв'язок азогрупи (–N=N–) [131], а пік 1369 см⁻¹ відповідає зв'язку С–N (Рис. 6.11а). Валентні смуги в діапазоні 1250–1052 см⁻¹ характерні для

асиметричного коливання зв'язку SO₃–H [154]. Невеликий пік 833 см⁻¹ пов'язаний з ароматичними скелетними коливаннями C–H [179] (Рис. 6.11а). Крім того, дані IЧ спектроскопії свідчать про те, що адсорбція Конго червоного на феритових поверхнях відбувається не лише через електростатичне притягання, але й через утворення водневих зв'язків. Електростатичне притягання виникає внаслідок взаємодії між позитивно зарядженою поверхнею адсорбентів і негативно зарядженими $-SO_3^{2-}$ групами молекул барвника. Одночасно відбувається утворення водневих зв'язків за рахунок наявності атомів Нітрогену в аміногрупі $-NH_2$. На рис.6.116 спостерігається поява піків, що відповідають структурі ОТЦ. Пік 1457 см⁻¹ приписують метильним групам –CH₃ молекул ОТЦ [159,180], піки 1326 см⁻¹ і 1164 см⁻¹ приписують зв'язку С–N [181] і феноксилу С–OH [160] групи антибіотика відповідно.



Рис. 6.11 – ІЧ-спектри зразка 50Gd-NCF після адсорбції (а) Конго червоного та (б) ОТЦ (50Gd-NCF* відноситься до зразка до адсорбції). (в) Ймовірний механізм адсорбції Конго червоного та окситетрацикліну на поверхні Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄.

Імовірний механізм адсорбції Конго червоного і ОТЦ на поверхні Gdвмісного фериту проілюстровано на рис. 6.11в. В обох випадках наявність мезопор сприяє адсорбції забруднюючих речовин через механізм заповнення пор. У випадку Конго червоного адсорбція також включає утворення H-зв'язків і електростатичного притягання, оскільки молекули барвника зазнають дисоціації та існують у вигляді аніонів у розчинах. Окситетрациклін може існувати в різних іонізуючих формах залежно від pH розчину [182,183]. У нашому випадку експерименти з адсорбції проводилися за природного pH, що означає, що ОТЦ переважно існує як нейтральна молекула (цвітеріон) у розчині. Він передбачає утворення H-зв'язків між атомами кисню зі структури ОТЦ та протонованою поверхнею адсорбенту (Рис. 6.11в).

На рис.6.12. показані отримані XPS спектри барвника Конго червоного, окситетрацикліну, а також зразка 50Gd–NCF до/після адсорбції КЧ та ОТЦ [184]. Як видно з рис.6.12, отримане широке сканування для КЧ виявляє лінії, призначені елементам С, N, O, S, що представляє хімічний склад барвника. XPS аналіз зразка 50Gd–NCF показав, що він не містить азоту та сірки, демонструючи інтенсивні лінії, що походять від елементів Fe, Co, Ni та Gd. Через те, що N і S не трапляються в хімічному складі поверхні адсорбенту, виявлення цих елементів після адсорбції документує ефективну іммобілізацію молекул КЧ на поверхні зразка.

Спектр XPS антибіотика окситетрацикліну містить піки, що належать елементам C, O i N, що зустрічаються в хімічному складі антибіотика. Як видно на рис.6.12, спектр XPS для зразка 50Gd–NCF містить піки, що належать елементам C, O, Fe, Co, Ni та Gd, але не містить сигналів, пов'язаних з N. Як видно з цього сканування, поява N ліній була відзначена для зразків 50Gd–NCF після адсорбції ОТЦ, що свідчить про успішне приєднання ОТЦ до поверхні адсорбенту [184].



Рис.6.12 – Огляд Х-променевих фотоелектронних спектрів зразка КЧ, ОТЦ, 50Gd–NCF до/після адсорбції КЧ та ОТЦ [184].

Аналіз мікроструктури, розміру частинок, площі поверхні та вмісту Gd(III) також показує кілька відповідних висновків. Зі збільшенням концентрації Gd(III) параметр елементарної комірки зазнає збільшення, а розмір кристалітів зменшується. Відповідно, площа питомої поверхні збільшується. Ці результати свідчать про те, що іони Gd(III) призводять до спотворення тетраедричних і октаедричних підґраток, а це сприяє утворенню активних центрів на поверхні [80]. Ці зміни значно посилюють адсорбцію Конго червоного та ОТЦ. Вищу адсорбційну здатність Gd-вмісного Ni-Co фериту також можна пояснити розвиненою мезопористою площею поверхні отриманих феритів. Проте вплив іонів гадолінію адсорбційної здатності на підвищення залишається незаперечним. Зв'язок між співвідношенням «адсорбційна здатність/питома площа поверхні» та концентрацією домішки Gd зображено на рис. 6.13а-г, ілюструючи, що зразок 50Gd-NCF демонструє найвищу питому адсорбційну здатність серед Gd-вмісних феритів, навіть незважаючи на те, що найбільшу питому поверхню має зразок 75Gd-NCF.



Рис. 6.13 – Залежність питомої адсорбційної здатності відпалених Gd-вмісних Ni-Co феритів від вмісту Gd: (а) вплив площі поверхні мезопор на видалення Конго червоного; (б) вплив площі поверхні БЕТ на видалення Конго червоного; (в) вплив площі поверхні мезопор на видалення ОТЦ; (г) вплив площі поверхні БЕТ на видалення ОТЦ.

ВИСНОВКИ

1. В дисертаційній роботі синтезовано La- та Gd-вмісні нікелькобальтові ферити за допомогою методів золь-гель самозаймання та відновного співосадження, та досліджено їх адсорбційні властивості по відношенню до органічних полютантів.

2. Синтезовано серію зразків складу Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄ (x=0; 0,01; 0,025; 0,05) методом золь-гель самозаймання з використанням полівінілового спирту як відновника. Показано, що введення іонів La(III) призводить до кристалітів та покращує зменшення розміру адсорбційні властивості синтезованих зразків. Досліджено, що максимальна адсорбційна ємність щодо барвника Конго червоного спостерігається для зразка з x(La)=0,025 і становить 39,36 мг/г, а ефективність видалення складає 98%. Показано, що механізм адсорбції пояснюється хемосорбцією барвника на поверхні La-вмісних феритів. Досліджено, що зразок з x(La)=0,025 є найактивнішим каталізатором розкладу гідроген пероксиду (ступінь розкладу H₂O₂ складає 94%, а константа швидкості 0.03267 xB^{-1}).

3. Вперше синтезовано серію Gd-вмісних Ni-Co феритів складу Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_xFe_{2-x}O₄ (x=0; 0,01; 0,025; 0,05) методом золь-гель самозаймання з використанням полівінілового спирту. Встановлено, що збільшення вмісту Gd (x=0,025 моль) призводить до зростання параметра елементарної комірки з 8,3428 Å (x=0,01) до 8.3498 Å (x=0,025), збільшення S_{БЕТ} на 50% і сприяння формування мезопор із середнім радіусом 3,9 – 4,9 нм для Gd-вмісних феритів. Показано, що іони Gd(III) підвищують позитивний заряд поверхні феритів (pH_{TH3} = 7,22–7,39), покращуючи хемосорбцію аніонного барвника Конго червоного. Зразок з вмістом x(Gd)=0,25моль має найбільше значення адсорбційної ємності – 63,38 мг/г. Адсорбція найкраще описується моделлю Ленгмюра, а, отже, відбувається мономолекулярна адсорбція.

4. Запропоновано модифікований метод відновного співосадження з використанням натрій боргідриду для синтезу La- та Gd-вмісних нікелькобальтових феритів. Показано, що із збільшенням вмісту La(III) у зразках $Ni_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O_4$ (ge x = 0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12), отриманих цим методом, розмір кристалітів зменшується на 65%, а площа поверхні мезопористих зразків зростає у 1,8 рази (від 83 до 151 м²/г). Синтезовані La-вмісні Ni-Co ферити виявили значну адсорбційну ефективність, зокрема 4La-NCF зразок продемонстрував найвищу адсорбційну здатність щодо видалення барвника Конго червоного (243 мг/г), тоді як зразок 12La-NCF показав найвищу адсорбційну здатність щодо молекул окситетрацикліну (395 мг/г).

5. Досліджено структуру, морфологію та адсорбційні властивості Gdвмісних Ni-Co феритів, синтезованих за допомогою методу відновного співосадження. Показано, що при збільшенні вмісту Gd(III) розмір кристалітів зменшується з 14 нм (для нікель-кобальтового фериту) до 4 нм (для зразка х(Gd)=0,075моль). Виявлено, що введення Gd(III) у структуру фериту викликає формування мезопористої структури, значно збільшує питому поверхню (до 139 м²/г для зразка 75Gd-NCF), призводить до утворення поверхнево-активних центрів шляхом спотворення октаедричних підґраток шпінельної структури та покращує адсорбційні властивості Gd-вмісних феритів. Встановлено, що найвищу адсорбційну ємність має зразок 50Gd-NCF (254 мг(Конго червоного)/г і 298 мг(ОТЦ)/г). Кінетична модель псевдодругого порядку вказує на забруднювачів, хемосорбцію під видалення ЩО час підтверджується розрахованою енергією адсорбції в діапазоні від 14 до 25 кДж/моль.

6. Досліджено, що присутність іонів La(III) та Gd(III) у шпінельній структурі посилює позитивний заряд поверхні феритів, що сприяє їх ефективнішій взаємодії з молекулами барвника та антибіотика за рахунок електростатичного притягання, утворення водневих зв'язків та хемосорбції. Показано, що загальна площа питомої поверхні, а також площа поверхні мезопор разом із присутністю вміст іонів La(III) та Gd(III) істотно покращують адсорбційні властивості зразків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review / A. Soufi et al. *Applied surface science advances*. 2021. Vol. 6. P. 100145. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145</u>

2. Brabers V. A. M. Chapter 3 Progress in spinel ferrite research. *Handbook* of magnetic materials. 1995. P. 189–324. URL: <u>https://doi.org/10.1016/s1567-2719(05)80032-0</u>

3. Spinels: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond / Q. Zhao et al. *Chemical reviews*. 2017. Vol. 117, no. 15. P. 10121–10211. URL: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051

4. Spinel ferrite nanoparticles: synthesis, crystal structure, properties, and perspective applications / T. Tatarchuk et al. *Springer proceedings in physics*. Cham, 2017. P. 305–325. URL: <u>https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_22</u>

5. Salih S. J., Mahmood W. M. Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: from synthesis to application. *Heliyon*. 2023. Vol. 9, no. 6. P. e16601. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601</u>

6. Emerging spinel ferrite catalysts for driving CO₂ hydrogenation to highvalue chemicals / J. I. Orege et al. *Matter*. 2023. Vol. 6, no. 5. P. 1404–1434. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.03.024</u>

7. Goodarz M., B. E. Crystalization in spinel ferrite nanoparticles. *Advances in crystallization processes*. 2012. URL: <u>https://doi.org/10.5772/35731</u>

8. Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles for environmental applications / F. R. Mariosi et al. *Ceramics international*. 2020. Vol. 46,no. 3.P. 2772–2779. URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.266

9. Synthesis, characterization and adsorption capability for Congo red of CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles / Z. Ding et al. *Journal of alloys and compounds*. 2015. Vol. 640. P. 362–370. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.020</u>

10. Ethanol-assisted synthesis and adsorption property of flake-like NiFe₂O₄ nanoparticles / W. Wang et al. *Ceramics international*. 2015. Vol. 41, no. 10.
P. 13624–13629. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.159</u>

11. Nanosized spinel ferrites synthesized by sol-gel autocombustion for optimized removal of azo dye from aqueous solution / P. Samoila et al. *Journal of nanomaterials*.2015.Vol. 2015.P. 1–13. URL: <u>https://doi.org/10.1155/2015/713802</u>

12. Investigation of the adsorption of the tetracycline antibiotic by $NiFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ nanoparticles / J. Y. D. Alessandro Idehara et al. *Environmental nanotechnology, monitoring & management.* 2023. P. 100830. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100830</u>

13. Adsorptive removal of oxytetracycline antibiotics on magnetic nanoparticles NiFe₂O₄/Au: characteristics, mechanism and theoretical calculations / T. P. Nguyen et al. *Materials chemistry and physics*. 2024. P. 129672. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129672</u>

14. Kefeni K. K., Mamba B. B., Msagati T. A. M. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review. *Separation and purification technology*. 2017. Vol. 188. P. 399–422.

URL: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015

15. Tatarchuk T., Soltys L., Macyk W. Magnetic adsorbents for removal of pharmaceuticals: a review of adsorption properties. *Journal of molecular liquids*. 2023.
P. 122174. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122174</u>

16. Reddy D. H. K., Yun Y.-S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?. *Coordination chemistry reviews*. 2016. Vol. 315. P. 90–111. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012</u>

17. Markedly enhanced coercive field and Congo red adsorption capability of cobalt ferrite induced by the doping of non-magnetic metal ions / L. Zhang et al. *Chemical engineering journal*. 2014. Vol. 241. P. 384–392. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.071</u>

18. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M=Mn,

Fe, Co, Ni) spinel ferrites / L. Wang et al. *Chemical engineering journal*. 2012. Vol. 181-182. P. 72–79. URL: https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.088

19. Zhang X., Xia Y., Wang Z. Adsorption of Congo red on magnetic cobaltmanganese ferrite nanoparticles: adsorption kinetic, isotherm, thermodynamics, and electrochemistry. *Plos one*. 2024. Vol. 19, no. 10. P. e0307055. URL: <u>https://doi.org/10.1371/journal.pone.0307055</u>

20. Teymur Y. A., Güzel F. Microwave-assisted synthesis, characterization, and oxytetracycline antibiotic sorption performance of a novel magnetic nanohybrid material: MnFe₂O₄@black cumin solid waste-derived activated carbon. *Journal of environmental chemical engineering*. 2024. P. 112641. URL: https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112641

21. Nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *Recent advances in polymer nanocomposites: synthesis and characterisation*. 2010. P. 7–24. URL: <u>https://doi.org/10.1201/b12170-2</u>

22. Types, synthesis methods and applications of ferrites / S. F. Shaikh et al. *Spinel ferrite nanostructures for energy storage devices*. 2020. P. 51–82. URL: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819237-5.00004-3

23. Novel Methods of Spinel Ferrites Production: Mini-Review/L.A. Frolova et al. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2024. Vol.32. P.662–668. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i3.308828

24. The latest research progress on MnZn ferrite and their applications / Z. Chen et al. *Open ceramics*.2024.P. 100732.

URL: https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100732

25. Sukhatskiy Y. V., Shepida M. V., Korniy S. A. Sonochemical synthesis of MnFe₂O₄ spinel nanoparticles. *Materials science*. 2024. URL: <u>https://doi.org/10.1007/s11003-024-00802-w</u>

26. Synthesis and catalytic activity of spinel ferrites: a brief review/ S.K. Dutta et al. *Biointerface research in applied chemistry*. 2021. Vol. 12, no. 4. P. 4399–4416. URL: <u>https://doi.org/10.33263/briac124.43994416</u>

27. Strategy for oxygen vacancy enriched CoMn spinel oxide catalyst activated peroxodisulfate for tetracycline degradation: process, mechanism, and toxicity analysis / J. Gao et al. *RSC advances*. 2023. Vol. 13, no. 17. P. 11472–11479. URL: <u>https://doi.org/10.1039/d3ra00852e</u>

28. Reducing agent (NaBH₄) dependent structure, morphology and magnetic properties of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanorods / B. Saravanakumar et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2017. Vol. 428. P. 78–85. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.017</u>

29. Hydrothermally synthesized magnesium doped zinc ferrite nanoparticles: an extensive study on structural, optical, magnetic, and dielectric properties / B. Mishra et al. *Materials chemistry and physics*. 2022. P. 126791. URL: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126791

30. Influence of NaBH₄ on the size, composition, and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal method / M. Y. Rafique et al. *Journal of nanoparticle research*. 2012. Vol. 14, no. 10. URL: https://doi.org/10.1007/s11051-012-1189-6

31. Effect of La³⁺ doping on structural, magnetic and LPG gas-sensing properties of Mg-Zn nano-ferrites / B. Mishra et al. *Materials science and engineering:*b. 2024. Vol. 299. P. 117029. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117029</u>

32. Lu J., Dreisinger D. B., Cooper W. C. Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy*. 1997. Vol. 45, no. 3. P. 305–322. URL: <u>https://doi.org/10.1016/s0304-386x(96)00086-2</u>

33. Szűcs H. Numerical study to investigate the effect of sample size sensitivity porous materials with respect different geometrical on to 2024. parameters. Results in materials. P. 100554. URL: https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100554

34. Naik B., Ghosh N. A review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials. *Recent patents on nanotechnology*. 2009. Vol. 3, no. 3. P. 213–224.

URL: https://doi.org/10.2174/187221009789177768

35. Microstructure, ion adsorption and magnetic behavior of mesoporous γ-Fe₂O₃ ferrite nanoparticles / F. Nasirpouri τa iH. *RSC advances*. 2023. T. 13, № 36.
C. 25140–25158. URL: <u>https://doi.org/10.1039/d3ra01663c</u>

36. Biobased ordered porous materials in the nano- to microscales / Y. Chun et al. *Current opinion in colloid & interface science*. 2024. P. 101822. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.cocis.2024.101822</u>

37. Pal N., Seikh M. M., Bhaumik A. Magnetic properties of mesoporous cobalt–silica–alumina ternary mixed oxides. *Journal of solid state chemistry*. 2013. Vol. 198. P. 114–119. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.09.032</u>

38. Synthesis of mesoporous iron oxide nanoparticles for adsorptive removal of levofloxacin from aqueous solutions: kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism / S. Mpelane et al. *Alexandria engineering journal*. 2022. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.02.014</u>

39. Template based synthesis of mesoporous ferrite composites with reducedgraphene oxide for Electromagnetic shielding application / S. Malik et al. Appliedsurfacescienceadvances.2023.Vol. 18.P. 100463.URL: https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100463

40. Structural, electrical, magnetic, and anti-cancer properties of Gd-doped Mg–Cd ferrites / P. Jinka et al. *Hybrid advances*. 2024. P. 100163. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100163</u>

41. Enhanced activity of La-substituted Nickel–Cobalt ferrites in Congo Red dye removal and hydrogen peroxide decomposition / I. Starko et al. *Water, air, & soil pollution*. 2024. Vol. 235, no. 8. URL: <u>https://doi.org/10.1007/s11270-024-07329-5</u>

42. Study of structural, optical and electrical properties of La^{3+} doped $Mg_{0.25}Ni_{0.15}Cu_{0.25}Co_{0.35}Fe_{2-x}La_xO_4$ spinel ferrites / A. Aslam et al. *Physica B: condensed matter*. 2021. Vol. 602. P. 412565.

URL: https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412565

43. Lanthanum doped $Zn_{0.5}Co_{0.5}La_xFe_{2-x}O_4$ spinel ferrites synthesized via co-

precipitation route to evaluate structural, vibrational, electrical, optical, dielectric, and thermoelectric properties / A. Aslam et al. *Journal of physics and chemistry of solids*. 2021. Vol. 154. P. 110080.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110080

44. Al Angari Y. M. Magnetic properties of La-substituted NiFe₂O₄ via eggwhite precursor route. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2011. Vol. 323, no. 14. P. 1835–1839. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.02.003</u>

45. Structural and photocatalytic properties of new rare earth La^{3+} substituted MnFe₂O₄ ferrite nanoparticles / M. M. Baig et al. *Ceramics international*. 2020. Vol. 46, no. 14. P. 23208–23217.

URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.103

46. Improved cut-off frequency in Gd/La doped NiZnCo ferrites / Z. Xueyun et al. *Materials science and engineering: b.* 2021. Vol. 272. P. 115334. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115334</u>

47. Structural, optical, dielectric and magnetic studies of Gadolinium-added Mn-Cu nanoferrites / R. R. Kanna et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2018. Vol. 453. P. 78–90. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.019</u>

48. Puli V. S., Adireddy S., Ramana C. V. Chemical bonding and magnetic properties of gadolinium (Gd) substituted cobalt ferrite. *Journal of alloys and compounds*. 2015. Vol. 644. P. 470–475.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.031

49. Mössbauer studies and enhanced electrical properties of R (R=Sm, Gd and Dy) doped Ni ferrite / S. S. R. Inbanathan et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2014. Vol. 353. P. 41–46.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.019

50. Jing J., Liangchao L., Feng X. Structural analysis and magnetic properties of Gd-doped Li-Ni ferrites prepared using rheological phase reaction method. *Journal of rare earths*. 2007. Vol. 25, no. 1. P. 79–83. URL: <u>https://doi.org/10.1016/s1002-0721(07)60049-0</u>

51. Effect of Gd and La doping on the structure, optical and magnetic properties of NiZnCo ferrites / X. Zhou et al. *Ceramics international*. 2019. Vol. 45, no. 5. P. 6236–6242. URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.102

52. Mössbauer and structure-magnetic properties analysis of $A_yD_{1-y}C_xFe_{2-x}O_4$ (C=Ho,Gd,Al) ferrite nanoparticles optimized by doping / Q. Lin et al. *Molecules*. 2023. Vol. 28, no. 10. P. 4226.

URL: https://doi.org/10.3390/molecules28104226

53. Kumar L., Kar M. Effect of Ho³⁺ substitution on the cation distribution, crystal structure and magnetocrystalline anisotropy of nanocrystalline cobalt ferrite. *Journal of experimental nanoscience*. 2012. Vol. 9, no. 4. P. 362–374. URL: <u>https://doi.org/10.1080/17458080.2012.661474</u>

54. Crystal chemistry and single-phase synthesis of Gd³⁺substituted Co-Zn ferrite nanoparticles for enhanced magnetic properties / R. A. Pawar et al. *RSC advances*. 2018. Vol. 8, no. 44. P. 25258–25267.

URL: https://doi.org/10.1039/c8ra04282a

55. The structural and magnetic properties of gadolinium doped CoFe₂O₄ nanoferrites / Q. Lin et al. *Journal of nanomaterials*. 2015. Vol. 2015. P. 1–6. URL: <u>https://doi.org/10.1155/2015/294239</u>

56. Impact of the rare earth elements doping on the copper ferrite spinel magnetic nanoparticles / K. E. Kumar et al. *Magnetic nanoparticles and polymer nanocomposites*. 2024. P. 373–402. URL: <u>https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85748-2.00014-1</u>

57. International union of pure and applied chemistry. *Nachrichten aus Chemie und Technik*. 2010. Vol. 12, no. 19. P. 387–389.

URL: https://doi.org/10.1002/nadc.19640121905

58. European Rare Earths Competency Network (ERECON) - Growth -European Commission URL: <u>https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-</u> <u>materials/specific-interest/erecon_en</u>

59. Rare earths and the balance problem: how to deal with changing

markets? / K. Binnemans et al. *Journal of sustainable metallurgy*. 2018. Vol. 4, no. 1. P. 126–146. URL: https://doi.org/10.1007/s40831-018-0162-8

60. Elaya Kumar K., Muthulingam S., Manikandan A. Impact of rare earth element cerium on structural and magnetic characterization of different nanoferrites. *Cerium - chemistry, technology, geology, soil science and economics*. 2024. URL: https://doi.org/10.5772/intechopen.1004167

61. Understanding rare earth elements as critical raw materials / W. L. Leal Filho et al. *Sustainability*. 2023. Vol. 15, no. 3. P. 1919.

URL: <u>https://doi.org/10.3390/su15031919</u>

62. Rafie S. F., Abu-Zahra N., Sillanpää M. A comprehensive review of spinel ferrites and their magnetic composites as highly efficient adsorbents of rare earth elements. *Emerging contaminants*. 2025. Vol. 11, no. 1. P. 100429.

URL: https://doi.org/10.1016/j.emcon.2024.100429

63. Morphological study of Lanthanum-doped nano spinel ferrite via normal micelles method / K. A. Ganure et al. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*. 2018. Vol. 28, no. 5. P. 1821–1828.

URL: https://doi.org/10.1007/s10904-018-0825-8

64. Structural and electrical properties of lanthanum substituted spinel ferrites/ I. Ahmad et al. *World Applied Sciences Journal*. 2013. Vol.22 no.6. P.796–801.

https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=c66d7c4aeec3512 017f96c2968ca0526b87ede83

65. Structural, magnetic and dielectric study of La^{3+} substituted $Cu_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite nanoparticles synthesized by the co-precipitation method / S. Ikram et al. *Journal of alloys and compounds*. 2018. Vol. 769. P. 1019–1025. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.065</u>

66. Synthesis and characterization of La³⁺ doped Ni nanoferriteby sol-gel method/ S.M. Rathod et al. *Bionano Frontier*. 2015. Vol.8. no.3

67. Luo J. H. Synthesis and magnetic properties of La-doped Ni

ferrites. Advanced materials research. 2010. Vol. 148-149. P. 736-739.

URL: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.148-149.736

68. D.S. Ridha, A study on the dielectric properties of La⁺³ doped nickel ferrite, *Kirkuk University Journal /Scientific Studies*. 2016. Vol.11. no.1. P.304–314. URL:<u>https://www.researchgate.net/publication/323144934_A_study_on_the_dielectric_c_properties_of_La3_doped_nickel_ferrite_</u>

69. A study on dielectric and magnetic properties of lanthanum substituted cobalt ferrite / S. U. Haque et al. *Journal of alloys and compounds*. 2017. Vol. 701. P. 612–618. URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.309

70. Influence of La doping and synthesis method on the properties of CoFe₂O₄
nanocrystals / S. F. Mansour et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*.
2016. Vol. 420. P. 7–18. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.082</u>

71. Stergiou C., Litsardakis G. Structural and magnetic properties of Yttrium and Lanthanum-doped Ni-Co and Ni-Co-Zn spinel ferrites. *Electroceramics xiv conference*, Bucharest, Romania. 2014. URL: <u>https://doi.org/10.1063/1.4901668</u>

72. Ren X., Xu G. Electromagnetic and microwave absorbing properties of NiCoZn-ferrites doped with La³⁺. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2014. Vol. 354. P. 44–48. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.056</u>

73. Magneto-structural behaviour of Gd doped nanocrystalline Co-Zn ferrites governed by domain wall movement and spin rotations / A. B. Mugutkar et al. *Ceramics international*. 2018. Vol. 44, no. 17. P. 21675–21683. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.255</u>

74. Magnetic and structural properties of single-phase Gd³⁺-substituted Co-Mg ferrite nanoparticles / E. Abouzir et al. *RSC advances*. 2020. Vol. 10, no. 19.
P. 11244–11256. URL: https://doi.org/10.1039/d0ra01841d

75. Investigation on structure, thermodynamic and multifunctional properties of Ni–Zn-Co ferrite for Gd³⁺ substitution / M. D. Hossain et al. *RSC advances*. 2022. Vol. 12, no. 8. P. 4656–4671. URL: <u>https://doi.org/10.1039/d1ra04762k</u>

76. Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites

synthesized by sol-gel auto-combustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes / P. Samoila et al. *Applied catalysis B: environmental*. 2017. Vol. 202. P. 21–32. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.012</u>

77. Boosting catalytic wet-peroxide-oxidation performances of cobalt ferrite by doping with lanthanides for organic pollutants degradation / P. Samoila et al. *Journal of environmental chemical engineering*. 2021. Vol. 9, no. 1. P. 104961. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104961</u>

78. Synthesis of pure and Lanthanum-doped barium ferrite nanoparticles for efficient removal of toxic pollutants / S. Keerthana et al. *Journal of hazardous materials*. 2022. Vol. 424. P. 127604. URL: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127604

79. Effects of La³⁺ doping on the structure, properties and application of Mn– Zn ferrite / T. Wu et al. *Materials chemistry and physics*. 2020. Vol. 252. P. 123328. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123328</u>

80. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red / X. Zhao et al. *Chemical engineering journal*. 2014. Vol. 250. P. 164–174.

URL: https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.113

81. Synthesis of nanostructured Gadolinium doped mixed ferrite: a novel catalyst for the mineralization of textile dyes / T. Kousar et al. *Ceramics international*.
2023. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.234</u>

82. Nanosized spinel ferrites synthesized by sol-gel autocombustion for optimized removal of azo dye from aqueous solution / P. Samoila et al. *Journal of nanomaterials*. 2015. Vol. 2015. P. 1–13.

URL: https://doi.org/10.1155/2015/713802

83. Nguyen X. S., Pham T. D., Ngo K. D. Effect of different salt precursors on zinc ferrite synthesis and their photo-Fenton activity. *Ceramics international*. 2024. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.285</u>

84. Effect of rare earth oxides and La^{3+} ion concentration on some properties

of Ni-Zn ferrites / E. E. Ateia et al. *Physica B: condensed matter*. 2014. Vol. 445. P. 60–67. URL: https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.094

85. Influence of Y and La substitution on particle size, structural and magnetic properties of nanosized nickel ferrite prepared by using citrate precursor method / L. N. Anh et al. *Journal of alloys and compounds*. 2015. Vol. 647. P. 419–426. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.240</u>

86. Structural, optical, and magnetic properties of Zn-doped CoFe₂O₄ nanoparticles / T. Tatarchuk et al. *Nanoscale research letters*. 2017. Vol. 12, no. 1. URL: <u>https://doi.org/10.1186/s11671-017-1899-x</u>

87. Effect of rare earth elements on low temperature magnetic properties of Ni and Co-ferrite nanoparticles / N. Boda et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2019. Vol. 473. P. 228–235.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.023

88. Structural characterization and antistructure modeling of cobaltsubstituted zinc ferrites / T. R. Tatarchuk et al. *Journal of alloys and compounds*. 2017. Vol. 694. P. 777–791. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.067</u>

89. Rajesh Babu B., Tatarchuk T. Elastic properties and antistructural modeling for Nickel-Zinc ferrite-aluminates. *Materials chemistry and physics*. 2018. Vol. 207. P. 534–541. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.084</u>

90. Effect of Zn addition on structural, magnetic properties, antistructural modeling of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nano ferrite / S. Raghuvanshi et al. *2nd international conference on condensed matter and applied physics (icc 2017)*, Bikaner, India. 2018. URL: <u>https://doi.org/10.1063/1.5032390</u>

91. Synthesis, characterization and antistructure modeling of Ni nanoferrite / S. N. Kane et al. 2nd international conference on condensed matter and applied physics (icc 2017), Bikaner, India. 2018.

URL: https://doi.org/10.1063/1.5032424

92. Dual control on structure and magnetic properties of Mg ferrite: role of swift heavy ion irradiation / S. Raghuvanshi et al. *Journal of magnetism and magnetic*

materials. 2019. Vol. 471. P. 521-528.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.004

93. Effects of enhanced clusterization of water at a surface of partially silylated nanosilica on adsorption of cations and anions from aqueous media / I. F. Mironyuk et al. *Microporous and mesoporous materials*. 2019. Vol. 277. P. 95–104. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.016</u>

94. M. Shoba, S. Kaleemulla. Investigation of spinel structure $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ nanoparticles synthesized by PEG assisted wet chemical method . *Mechanics, Materials Science & Engineering Journal*. 2017. Vol.9 no.1. URL: <u>https://hal.science/hal-01498156/document</u>

95. The effect of neodymium substitution on the structural and magnetic properties of nickel ferrite / İ. Şabikoğlu et al. *Progress in natural science: materials international.* 2015. Vol. 25, no. 3. P. 215–221.

URL: https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.06.002

96. Structural, electronic and magnetic properties of RE^{3+} -doping in CoFe₂O₄: a first-principles study / Y. H. Hou et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2017. Vol. 421. P. 300–305.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.027

97. Yehia M., Ismail S. M., Hashhash A. Structural and magnetic studies of rare-earth substituted nickel ferrites. *Journal of superconductivity and novel magnetism.* 2013. Vol. 27, no. 3. P. 771–774.

URL: https://doi.org/10.1007/s10948-013-2340-z

98. Comparative study between Ni–Co ferrite and multi rare earth element doped Ni-Co ferrite / P. Sowjanya et al. *Materials science and engineering: b.* 2023. Vol. 297. P. 116753. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116753</u>

99. Hossain M. D., Hossain M. A., Sikder S. S. Hysteresis loop properties of rare earth doped spinel ferrites: a review. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2022. Vol. 564. P. 170095.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170095

100. A study on dielectric and magnetic properties of lanthanum substituted cobalt ferrite / S. U. Haque et al. *Journal of alloys and compounds*. 2017. Vol. 701.
P. 612–618. URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.309

101. Infrared and structural studies of Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrites / K. A. Mohammed et al. *Physica B: condensed matter*. 2012. Vol. 407, no. 4. P. 795–804. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.097</u>

102. Akhtar M. N., Khan M. A. Effect of rare earth doping on the structural and magnetic features of nanocrystalline spinel ferrites prepared via sol gel route. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2018. Vol. 460. P. 268–277. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.069</u>

103. M. Jelli, V. Thopudurthy, K. Reddy C.V. Enhanced saturation magnetization in La³⁺ doped NiCo ferrites prepared by sol–gel auto-combustion method. *Journal of rare earths*. 2023. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.08.011</u>

104. M. M. L. Sonia, S. Blessi, S. Pauline. Role of Lanthanum substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline Nickel ferrites. *International Journal of Advance Research In Science And Engineering*. 8354 (2014) 360–367.

URL:<u>https://ijarse.com/images/fullpdf/1406972298_43_ROLE_OF_LANTHA</u> <u>NUM_SUBSTITUTION_ON_THE_STRUCTURAL_AND_MAGNETIC_PROPER</u> <u>TIES_OF_NANOCRYSTALLINE_NICKEL_FERRITES.pdf</u>

105. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde / H. S. Mansur et al. *Materials science and engineering: c.* 2008. Vol. 28, no. 4. P. 539–548. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088</u>

106. Ghazi N., Mahmoudi Chenari H., Ghodsi F. E. Rietveld refinement, morphology analysis, optical and magnetic properties of magnesium-zinc ferrite nanofibers. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2018. Vol. 468. P. 132– 140. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.084</u>

107. Fenton-like water disinfection using fixed-bed reactor filled with a $CoFe_2O_4$ catalyst: mechanisms, the impact of anions, electromagnetic heating, and

toxicity evaluation / T. Tatarchuk et al. *Separation and purification technology*. 2024. P. 127748. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127748</u>

108. Liu X. Progress in the mechanism and kinetics of fenton reaction. *MOJ* ecology & environmental sciences. 2018. Vol. 3, no. 1.

URL: https://doi.org/10.15406/mojes.2018.03.00060

109. Hussain S., Aneggi E., Goi D. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environmental chemistry letters*. 2021. Vol. 19, no. 3. P. 2405–2424.

URL: https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z

110. Oxygen vacancy associated surface fenton chemistry: surface structure dependent hydroxyl radicals generation and substrate dependent reactivity / H. Li et al. *Environmental science & technology*. 2017. Vol. 51, no. 10. P. 5685–5694. URL: <u>https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00040</u>

111. Spinel Cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for H₂O₂ decomposition: synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation / T. Tatarchuk et al. *Ceramics international*. 2020. Vol. 46, no. 17. P. 27517–27530. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243</u>

112. Kinetic studies on the catalytic degradation of Rhodamine B by hydrogen peroxide: effect of surfactant coated and non-coated iron (III) oxide nanoparticles / M. S. Ansari et al. *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 10. P. 2246. URL: <u>https://doi.org/10.3390/polym12102246</u>

113. Degradation and mineralization of phenol compounds with goethite catalyst and mineralization prediction using artificial intelligence / F. Tisa et al. *Plos one*. 2015. Vol. 10, no. 4. P. e0119933.

URL: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0119933

114. Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: kinetics, mechanism and toxicity investigations / F. Ali et al. *Process safety and environmental protection*. 2018. Vol. 117. P. 307–314.

URL: https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.004

115. Yuan H., Zhou X., Zhang Y.-L. Degradation of acid pharmaceuticals in the UV/H₂O₂ process: effects of humic acid and inorganic salts. *CLEAN - soil, air, water*.
2012. Vol. 41, no. 1. P. 43–50.

URL: https://doi.org/10.1002/clen.201200107

116. Perovskite evolution on La modified $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ spinel through thermal ageing with enhanced oxidation activity: is sintering always an issue? / W. Tang et al. *Chemical engineering journal*. 2023. P. 147073.

URL: https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147073

117. Heating efficiency of Gd- and Co-doped γ -Fe₂O₃ nanoparticles measured by AC magnetometer for magnetic-mediated hyperthermia / O. M. Lemine et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2023. T. 587. C. 171279. URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171279

118. Structure and magnetic properties of Ni_{0.7}Mn_{0.3}Fe₂O₄ nanoparticles doped with La₂O₃ / L. Zhao et al. *Physica status solidi (a)*. 2004. Vol. 201, no. 14. P. 3121–3128. URL: <u>https://doi.org/10.1002/pssa.200406856</u>

119. Effect of Sm³⁺ substitution on dc electrical resistivity and magnetic properties of Ni-Co ferrites / B. Suryanarayana et al. *Journal of the indian chemical society*. 2022. P. 100623. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100623</u>

120. Structural, magnetic, and electrical evaluations of rare earth Gd³⁺ doped in mixed Co-Mn spinel ferrite nanoparticles / M. Yousaf et al. *Ceramics international*.
2021. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.136</u>

121. Rapid hydrothermal synthesis of magnetic $Co_x Ni_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles and their application on removal of Congo red / R. Chen et al. *Chemical engineering journal*. 2014. Vol. 242. P. 226–233.

URL: https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.016

122. Correlation between the magnetic-microstructure and microwave mitigation ability of $M_xCo_{(1-x)}Fe_2O_4$ based ferrite-carbon black/PVA composites / G. Datt et al. *Physical chemistry chemical physics*. 2018. Vol. 20, no. 41. P. 26431–26442. URL: <u>https://doi.org/10.1039/c8cp05235b</u>

123. Alothman Z. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*. 2012. Vol. 5, no. 12. P. 2874–2902.

URL: https://doi.org/10.3390/ma5122874

124. Structural, thermal, spectral, optical and surface analysis of rare earth metal ion (Gd³⁺) doped mixed Zn–Mg nano-spinel ferrites / S. B. Somvanshi et al. *Ceramics international*. 2020. Vol. 46, no. 9. P. 13170–13179. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.091</u>

125. Influence of alginate encapsulation on point of zero charge (pH_{PZC}) and thermodynamic properties of the natural and Fe(III) - modified zeolite / M. Kragović et al. *Procedia manufacturing*. 2019. Vol. 32. P. 286–293. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.216</u>

126. Al-Maliky E. A., Gzar H. A., Al-Azawy M. G. Determination of point of zero charge (PZC) of concrete particles adsorbents. *IOP conference series: materials science and engineering*. 2021. Vol. 1184, no. 1. P. 012004. URL: <u>https://doi.org/10.1088/1757-899x/1184/1/012004</u>

127. New activated carbon derived from Gundelia tournefortii seeds for effective removal of acetaminophen from aqueous solutions: adsorption performance / S. Mokhtaryan et al. *Arabian journal of chemistry*. 2023. P. 105253. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105253</u>

128. Debnath S., Das R. Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. *Ceramics international*. 2023. Vol.49. no.10. P.16199-16215. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.218</u>

129. Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles / X. Wu et al. *Ceramics international*. 2016. Vol. 42, no. 3. P. 4246–4255.

URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.100

130. Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark / K. Litefti et al. *Scientific reports*. 2019. Vol. 9, no. 1. URL: https://doi.org/10.1038/s41598-019-53046-z

131. Comparison of dye degradation potential of biosynthesized copper oxide, manganese dioxide, and silver nanoparticles using Kalopanax pictus plant extract / S. A. Moon et al. *Korean journal of chemical engineering*. 2018. Vol. 35, no. 3. P. 702–708. URL: <u>https://doi.org/10.1007/s11814-017-0318-4</u>

132. Margoshes M., Fassel V. A. The infrared spectra of aromatic compounds. *Spectrochimica acta*. 1955. Vol. 7. P. 14–24.

URL: https://doi.org/10.1016/0371-1951(55)80003-3

133. Fabrication and characterizations of structurally engineered lanthanum substituted nickel-cobalt ferrites for the analysis of electric and dielectric properties / V. G. Deonikar et al. *Inorganic chemistry communications*. 2020. Vol. 119. P. 108074. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108074</u>

134. Synthesis of ferrites using various parts of plants: a mini review / S. Kalia et al. *Journal of physics: conference series*. 2021. Vol. 1964, no. 3. P. 032003. URL: <u>https://doi.org/10.1088/1742-6596/1964/3/032003</u>

135. Ranga R., Kumar K., Kumar A. Influence of rare-earth La^{3+} ion doping onmicrostructural, magnetic and dielectric properties of $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Fe_{2-x}La_xO_4$ ($0 \le x \le 0.1$)ferritenanoparticles. Ceramicsinternational.2023.URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.048

136. Al-Bassami N. S., Mansour S. F., Abdo M. A. Reducing dielectric loss and improving coercivity and elastic parameters of cobalt-magnesium ferrite nanoparticles with La³⁺ doping aid. *Journal of rare earths*. 2024. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.05.009</u>

137. Characterization of Rare earth material Samarium substituted Magnesium Nano Ferrites synthesized by Citrate-Gel Auto Combustion method/ N. Venkatesh. *IOSR Journal of Applied Chemistry Ver. II.* 2015. Vol.8. P.22–27. https://doi.org/10.9790/5736-08522227

138. Improved magnetic and dielectric quality factors with low losses in rare earth (Eu) substituted Co-Ni-Zn ferrites for high frequency devices / M. S. Sikder et

al. Results in physics. 2023. P. 106320.

URL: https://doi.org/10.1016/j.rinp.2023.106320

139. Tunable and wideband high-performance rare earth-doped Ni-Mg-Cu-Zn nano ferrite-based meta-absorbers for C-band application / M. N. Akhtar et al. *Journal of rare earths*. 2023. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.12.007</u>

140. T. Tatarchuk, I. Starko. Mesoporous La-substituted Nickel-Cobalt ferrites synthesized via reduction method resulting in significantly enhanced adsorption properties/ *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2025. Vol.13. P.115657. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115657</u>

141. Photocatalytic degradation of oxytetracycline with the REMs (Er, Tm, Yb)doped Nickel and Copper aluminates / E. Regulska et al. *Materials science and engineering: b.* 2022. Vol. 285. P. 115959.

URL: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115959

142. Removal of tetracycline and ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetic Copper ferrite nanoparticles / M. Yang et al. *Journal of science: advanced materials and devices*. 2024. Vol. 9, no. 2. P. 100717.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2024.100717

143. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution / A. I. Ivanets et al. *Ceramics international*. 2018. Vol. 44, no. 8. P. 9097–9104.

URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.117

144 Kefeni K. K., Mamba B. B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: review. *Sustainable materials and technologies*. 2020. Vol. 23. P. e00140.

URL: https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140

145. Preparation of NiFe₂O₄ nanoparticles by solution combustion method as photocatalyst of Congo Red / P. L. Hariani et al. *Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis*. 2021. Vol. 16, no. 3. P. 481–490.

URL: <u>https://doi.org/10.9767/bcrec.16.3.10848.481-490</u>

146. Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles / J. López-Luna et al. *SN applied sciences*.
2019. Vol. 1, no. 8. URL: https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3

147. Langmuir adsorption kinetics in liquid media: interface reaction model / M. A. Islam et al. *ACS omega*. 2021. Vol. 6, no. 22. P. 14481–14492. URL: <u>https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01449</u>

148. Edet, U.A., Ifelebuegu, A.O. Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick Waste. *Processes*. 2020. Vol.8. 665. URL: <u>https://doi.org/10.3390/pr8060665</u>

149. Sirach R., Dave P. N. β-Cyclodextrin polymer/zinc ferrite nanocomposite: Synthesis, characterization, and adsorption application for the removal of malachite green and Congo red. *Journal of hazardous materials advances*. 2023.
T. 10. C. 100300. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100300</u>

150. Identification of structural and optical properties and adsorption performance of $(Cd_{0.4}Ni_{0.4}Mn_{0.2})Fe_{2-x}Ru_xO_4$ nanoparticles for the removal of Congo red dye / S. Kassem et al. *Arabian journal of chemistry*. 2023. P. 105477. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105477</u>

151. Template-free hydrothermal synthesis of hexaferrite nanoparticles and its adsorption capability for different organic dyes: comparative adsorption studies, isotherms and kinetic studies / U. Jinendra et al. *Materials science for energy technologies*. 2019. Vol. 2, no. 3. P. 657–666.

URL: https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.08.005

152. The development of Zinc-doped Nickel ferrite nano-adsorbent for the adsorption of Chromium (VI) from wastewater / M. Masuku et al. *Journal of water process engineering*. 2024. Vol. 64. P. 105587.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105587

153. Elumalai S., Muthuraman G. Recovery of methyl orange and Congo red from aqueous solutions using tri-octyl amine (TOA) in benzene as carrier. *Process safety and environmental protection*. 2015. Vol. 96. P. 177–183.
URL: https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.05.007

154. Olusegun S. J., Mohallem N. D. S. Comparative adsorption mechanism of doxycycline and Congo red using synthesized kaolinite supported $CoFe_2O_4$ nanoparticles. *Environmental pollution*. 2020. Vol. 260. P. 114019.

URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114019</u>

155. Wang L., Wang A. Adsorption properties of Congo Red from aqueoussolution onto surfactant-modified montmorillonite. Journal of hazardous materials.2008. Vol. 160, no. 1. P. 173–180.URL: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.104

156. Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles / X. Wu et al. *Ceramics international.* 2016. Vol. 42, no. 3. P. 4246–4255.

URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.100

157. Preparation of nanocrystalline $Fe_{3-x}La_xO_4$ ferrite and their adsorption capability for Congo red / L. Wang et al. *Journal of hazardous materials*. 2011.Vol.196. P.342-349. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.032</u>

158. Assessment of the diversity and abundance of the total and active fungal population and its correlation with humification during two-phase olive mill waste ("alperujo") composting / G. Tortosa et al. *Bioresource technology*. 2020. Vol. 295. P. 122267. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122267</u>

159. Başkan G., Açıkel Ü., Levent M. Investigation of adsorption properties of oxytetracycline hydrochloride on magnetic zeolite/Fe₃O₄ particles. *Advanced powder technology*. 2022. Vol. 33, no. 6. P. 103600.

URL: https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103600

160. Oxytetracycline versus doxycycline collagen sponges designed as potential carrier supports in biomedical applications / Tihan et al. *Pharmaceutics*. 2019. Vol. 11, no. 8. P. 363. URL: <u>https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11080363</u>

161. Adsorption of Congo Red dye using cobalt ferrite nanoparticles/ K.R.A. Sidhaarth et al. *International Journal of Civil Engineering and Technology*. 2018.

Vol.9. P.1335–1347. URL: <u>https://www.researchgate.net/profile/Baskar-Sellamuthu/publication/328234540_Adsorption_of_congo_red_dye_using_cobalt_fer</u> <u>rite_nanoparticles/links/62f77286c6f6732999c83aa6/Adsorption-of-congo-red-dye-</u> using-cobalt-ferrite-nanoparticles.pdf

162. Enhanced adsorption performance of oxytetracycline in aqueous solutions by Mg-Fe modified suaeda-based magnetic biochar / W. Jiang et al. *Environmental research*. 2023. P. 117662. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117662</u>

163. Preparation of $Fe_3O_4@C@TiO_2$ and its application for oxytetracycline hydrochloride adsorption / Q.-L. Hu et al. *Rare metals*. 2017. Vol. 39, no. 11. P. 1333–1340. URL: <u>https://doi.org/10.1007/s12598-017-0940-7</u>

164. Synthesis and characterization of CuFe₂O₄/NiMgAl-LDH composite for the efficient removal of oxytetracycline antibiotic / J. O. Eniola et al. *Journal of saudi chemical society*. 2020. Vol. 24, no. 1. P. 139–150.

URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.11.001</u>

165. Carbon nanotube-loaded copper-nickel ferrite activated persulfate system for adsorption and degradation of oxytetracycline hydrochloride / Y. Ma et al. *Journal of colloid and interface science*. 2023. Vol. 640. P. 761–774. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.001</u>

166. Facile fabrication and grain-size depended on structural behavior of Cadmium-Substituted nano Co-Ni ferrites by chemical method / P. Kashid et al. *Ain shams engineering journal*. 2023. P. 102549.

URL: https://doi.org/10.1016/j.asej.2023.102549

167. Thermal study of ferritization temperature of Cu–Mg–Zn ferrites: TG/DTG/DTA (STA) studies / D. N. Bhosale et al. *Thermochimica acta*. 1998. Vol. 316, no. 2. P. 159–165. URL: <u>https://doi.org/10.1016/s0040-6031(98)00360-8</u>

168. Starko I., Tatarchuk T., Bououdina M. La-doped $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles: effect of cobalt precursors on structure and morphology. *Molecular crystals and liquid crystals*. 2018. Vol. 674, no. 1. P. 110–119.

URL: <u>https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578517</u>

169. Magnetic properties of nanosized Gd doped Ni-Mn-Cr ferrites prepared using the sol-gel autocombustion technique / P. Samoila et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2015. Vol. 378. P. 92–97.

URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.174

170. Lafta S. H. Comparison of field sweep and frequency sweep evaluations of Co-Ni ferrite nanoparticles in the short circuit FMR method. *Kuwait journal of science*. 2024. Vol. 51, no. 2. P. 100199.

URL: https://doi.org/10.1016/j.kjs.2024.100199

171. Effect of doping different rare earth ions on microstructural, optical, and magnetic properties of nickel-cobalt ferrite nanoparticles / K. Tanbir et al. *Journal of materials science: materials in electronics*. 2019. Vol. 31, no. 1. P. 435–443. URL: https://doi.org/10.1007/s10854-019-02546-9

172. Effect of Gd-doping on structural, optical, and magnetic properties of NiFe₂O₄ as-prepared thin films via facile sol–gel approach / H. Yao et al. *ACS omega*. 2021. Vol. 6, no. 9. P. 6305–6311.

URL: https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06097

173. Ghosh M. P., Mandal S., Mukherjee S. Correlations between microstructural and magnetic properties of Gd³⁺-doped spinel ferrite nanoparticles. *The european physical journal plus*. 2020. Vol. 135, no. 1.

URL: <u>https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00112-5</u>

174. Se-doped magnetic Co-Ni spinel ferrite nanoparticles as electrochemical catalysts for hydrogen evolution / M. J. Sadiq Mohamed et al. *ACS applied nano materials*. 2023. URL: <u>https://doi.org/10.1021/acsanm.3c00464</u>

175. Rietveld refinement, 3D view and electrochemical properties of rare earth lanthanum doped nickel ferrite to fabricate high performance electrodes for supercapacitor applications / T. Ilayas et al. *Ceramics international*. 2023. URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.154

176. Kasavo R. N., Bhaumik M., Brink H. G. Removal of Chromium from aqueous solution using a nanocomposite of Nickel Ferrite and polyaniline doped with

2-napthalene sulfonic acid. Journal of environmental chemical engineering. 2023. P. 111229. URL: https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111229

177. Adsorption of acid red 18 from aqueous solutions by GO-COFe₂O₄: adsorption kinetic and isotherms, adsorption mechanism and adsorbent regeneration / M. R. Zare et al. *Desalination and water treatment*. 2024. Vol. 317. P. 100219. URL: https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100219

178. Chromium adsorption capacity from tannery wastewater on thermally activated adsorbent derived from kitchen waste biomass / M. A. Hashem et al. *Cleaner water*. 2023. P. 100001. URL: https://doi.org/10.1016/j.clwat.2023.100001

179. Olukanni O. D. Decolorization of dyehouse effluent and biodegradation of Congo Red by bacillus thuringiensis RUN1. *Journal of microbiology and biotechnology*. 2013. Vol. 23, no. 6. P. 843–849.

URL: https://doi.org/10.4014/jmb.1211.11077

180. In situ attenuated total reflectance fourier-transform infrared study of oxytetracycline sorption on magnetite / S. Rakshit et al. *Journal of environmental quality*. 2013. Vol. 42, no. 3. P. 822–827. URL: <u>https://doi.org/10.2134/jeq2012.0412</u>

181. Fabrication of the magnetic mesoporous silica Fe-MCM-41-A as efficient adsorbent: performance, kinetics and mechanism / Y. Guo et al. *Scientific reports*.
2021. Vol. 11, no. 1. URL: <u>https://doi.org/10.1038/s41598-021-81928-8</u>

182. Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: kinetics and mechanism studies / C. Zhao et al. *Applied catalysis B: environmental.* 2013. Vol. 134-135. P. 83–92. URL: <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.003</u>

183. Kulshrestha P., Giese, R. F., Aga D. S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil. *Environmental science & technology*. 2004. Vol. 38, no. 15. P. 4097–4105. URL: https://doi.org/10.1021/es034856q

184. Engineering of mesoporous Gd-substituted Ni-Co ferrites as adsorbents for efficient elimination of Congo Red dye and oxytetracycline / I. Starko et al. *Water*,

air, & soil pollution. 2025. Vol. 236, no. 3. URL: <u>https://doi.org/10.1007/s11270-025-</u> 07816-3

додатки

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, що індексуються в міжнародій наукометричній базі Scopus:

1. **Starko I.,** Tatarchuk T., Bououdina M. (2018). La-doped $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles: effect of cobalt precursors on structure and morphology. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 674(1), 110-119. (Scopus; Q3)

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

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

ISSN: 1542-1406

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)

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

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

ISSN: 1573-2932

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)

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

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

ISSN: 1614-7499

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)

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

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

ISSN: 2213-3437

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)

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

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

ISSN: 1573-2932

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

ISSN: 1729-4428

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Starko I.Y., Tatarchuk T.R. (2018, 27-30 серпня). The influence of La^{3+} doping on the structure and properties of $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ synthesized by various methods. 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO2018, Київ (Україна), C.260

URL: <u>https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/03/</u> starko-i.y.pdf 2. Юрів 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: <u>https://nauka.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/122/2023/10/2023-</u> 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%20Каразінськ i%20читання-2023.pdf

6. Старко I., 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: <u>https://dspace.nuft.edu.ua/server/api/core/bitstreams/58447bb6-823b-</u> 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

Апробація результатів дисертації

досліджень Результати представлено на науково-практичних конференціях: 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO2018. – Київ, 2018; XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». - Київ, 2020; II Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» – Житомир, 2022; Звітна наукова конференція викладачів, докторантів, аспірантів університету за 2022 рік Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023; XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2023" – Харків, 2023; ІІ-а Міжнародна науково-практична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології"- Київ, 2024; IV Всеукраїнська інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» – Житомир, 2024.