

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 52.77.Dq, 61.05.cp, 61.46.-w, 61.66.Fn, 75.50.Gg, 75.60.Ej, 81.20.Fw

Магнетні та фотокаталітичні властивості нанодисперсних феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Л. А. Фролова, О. В. Хмеленко*, О. С. Ковров**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
просп. Гагаріна, 8,
49005 Дніпро, Україна

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
просп. Гагаріна, 72,
49010 Дніпро, Україна

**Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»,
просп. Дмитра Яворницького, 19,
49005 Дніпро, Україна

У роботі розглянуто залежність магнетних та фотокаталітичних властивостей феритів складу $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 < x < 1$ та $0 < y < 1$). Ферити синтезували плазмовим методом у вигляді наночастинок. Дослідження властивостей наноферитів проводили за допомогою рентгенофазового аналізу, вібраційної магнетометрії, спектроскопії. Фотокаталітичні властивості в реакції розкладу метиленового синього визначали за УФ-спектрограмами. Математичні рівняння залежностей функцій відгуку від складу одержані за допомогою симплексного методу. Встановлено, що намагнетченість насичення знижується для феритів складів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ зі збільшенням вмісту катіонів Цинку. Для всього ряду

Corresponding author: Liliya Anatoliyivna Frolova
E-mail: 19kozak83@gmail.com

*SHEI 'Ukrainian State University of Chemical Technology',
8 Gagarin Ave., UA-49005 Dnipro, Ukraine*

**Oles Honchar Dnipro National University,
72 Gagarin Ave., UA-49010 Dnipro, Ukraine*

***National Technical University 'Dnipro Polytechnic',
19 Dmytro Yavornytsky Ave., UA-49005 Dnipro, Ukraine*

Citation: L. A. Frolova, O. V. Khmelenko, and O. S. Kovrov, Magnetic and Photocatalytic Properties of Nanodispersed Ferrites $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 2: 159–171 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.02.0159](https://doi.org/10.15407/mfint.43.02.0159).

$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ феритів спостерігаються підвищені магнетні характеристики. Дослідження каталітичної активності по відношенню до реакції розкладання метиленового синього показало, що подвійні та потрійні ферити характеризуються високими фотокаталітичними властивостями. Спостерігається кореляція між фотокаталітичною активністю та енергією забороненої зони.

Ключові слова: ферити, плазмовий метод, симплексний метод, намагнетиченість насичення, фотокаталіз, коерцитивна сила.

The dependence of the magnetic and photocatalytic properties of the ferrites of $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composition (where $0 < x < 1$ and $0 < y < 1$) is considered. The ferrites are synthesized by the plasma method in the form of nanoparticles. A study of the nanoferrites properties is performed using X-ray phase analysis, vibration magnetometry, and spectroscopy. Photocatalytic properties in the decomposition reaction of methylene blue are determined by UV-spectrograms. Mathematical equations of the dependences of the response functions on the composition are obtained using the simplex method. As found, the saturation magnetization decreases for ferrites of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ compositions with increasing zinc cation content. For a number of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites, increased magnetic characteristics are observed. The study of catalytic activity against the decomposition reaction of methylene blue shows high photocatalytic properties for double and triple ferrites. A correlation between the photocatalytic activity and the band gap energy is determined.

Key words: ferrites, plasma method, simplex method, saturation magnetization, photocatalysis, coercive force.

(Отримано 18 липня 2020 р.; остаточн. варіант — 7 грудня 2020 р.)

1. ВСТУП

Впродовж останніх десятиріч ферити перехідних металів є об'єктом багатьох досліджень внаслідок поєднання високих магнетних, оптичних, електричних та каталітичних властивостей. Наноструктуровані ферити мають низку переваг порівняно з їх консолідованими аналогами, завдяки їхнім унікальним фізичним та хімічним властивостям [1]. Зокрема, нанодисперсні шпінелеві ферити використовують як матеріали для виготовлення каталізаторів синтезу багатьох органічних речовин, магнетних рідин, магнетних носіїв запису високої щільності, у біомедицині та радіолокації, природоохоронних технологіях [1–3].

Нині розроблено різноманітні технології одержання феритів. Як вихідну сировину використовують відповідні оксиди, солі, оксигідроксиди, карбонати, оксалати, цитрати [4–7]. Такі технології синтезу вимагають, зазвичай, використання високотемпературної обробки і складного апаратного забезпечення [8, 9]. Наприклад, під

час синтезу фериту Ніколу, Кобальту і Цинку використовують метод автоматичного спалювання золь-гелю, спільного осадження, кульового помелу, зворотних міцел, емульсійний метод та ін. [10–12]. Обрана технологія одержання фериту значно впливає на розмір та фазовий склад частинок одержаного продукту, що, своєю чергою, визначає його властивості. Крім того, властивості феритів можуть бути скеровані різними технологічними прийомами, такими як зміна складу (наприклад, заміна одного або декількох катіонів у кристалічній ґратниці на йон іншого металу).

З огляду на складну будову феритів, найпомітніший вплив на властивості феритів надає не тільки природа катіонів, але і їхнє розташування по підґратницям.

Наприклад, ферити Кобальту володіють високою магнетною анізотропією, коерцитивністю, механічною твердістю, хімічною стійкістю, помірною намагнетченістю насичення [13]. Крім того, це високостабільні напівпровідники, що мають величину забороненої зони близько 2,0 еВ. Це дає змогу використовувати їх як фотокаталізатори [14, 15]. Ферити Ніколу мають структуру частково оберненої шпінелі і володіють магнетом'якими властивостями. Шляхом зміни розмірів цих наночастинок або регулювання концентрації магнетом'яких (наприклад, фериту Ніколу) і магнетотвердих (наприклад, ферит Кобальту) фаз у цих матеріалах можна налаштовувати магнетні та оптичні властивості.

Структура феритів Цинку — це пряма шпінель, тобто йони Zn(II) знаходяться у тетраедричних позиціях, Fe(III) в октаедричних позиціях. ZnFe_2O_4 вважається також перспективним фотокаталізатором у видимій та ультрафіолетовій частині електромагнетного спектру. Енергія забороненої зони феритів Цинку складає близько 1,78 еВ. Однак через помірну фотокаталітичну активність ZnFe_2O_4 доцільно модифікувати його іншими елементами [16], або синтезувати композити, поєднавши його з іншими сполуками [17].

Саме подвійні та потрійні ферити ABCF_2O_4 хімічно стійкі та чутливі до ультрафіолетового і видимого світла в різноманітних реакціях [18]. Крім того, потрійні шпінельні ферити можуть володіти високою фотокаталітичною активністю та магнетними властивостями [19].

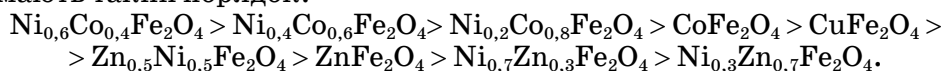
Наприклад, пористі нанодропи фериту Цинку є ефективним фотокаталізатором розкладання метиленового синього (МС), але ступінь розкладання 80% досягалася за 5 годин [20]. Досліджували властивості феритів $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0–1,0$), що одержували методом поверхневого мікрохвильового опромінення з використанням сечовини як палива. Встановлено, що значення ширини забороненої зони збільшували від 2,05 до 2,44 еВ зі збільшенням вмісту катіонів Ніколу. Значення намагнетченості насичення зменшувалися зі збільшенням вмісту Ніколу внаслідок різних магнетних моме-

нтів катіонів Mn^{2+} та Ni^{2+} . Зразок $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показав кращу фотокаталітичну активність розкладання метиленового синього (МС) (96,73% впродовж 4 годин) [21]. Встановлено загальні закономірності зміни властивостей феритів, заміщені одночасно Co^{2+} і Zn^{2+} ($\text{Co}_y\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за $y = 0,0-0,5$), що одержані гідротермальним методом. Аналіз впливу заміщення йонами Co^{2+} та Zn^{2+} , Mn^{2+} у шпінельних феритах MnFe_2O_4 показав, що значення енергетичної смуги знаходяться в межах 1,41–1,54 еВ. Менші значення E_g пояснюються більшим розміром частинок [22].

Шпінельні наночастинки фериту Кобальту зі складом $\text{Me}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$, $x = 0,0; 0,25; 0,5; 0,75$) синтезовано золь-гель методом. Ферит складу $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показав найкращі результати в реакції розкладання МС (96,0% видалення під час 100 хв обробки ультрафіолетовим випромінюванням у лужному розчині) [23]. Визначено також ступені розкладання МС для серії фотокаталізаторів CoFe_2O_4 , які синтезували гідрофазним методом під впливом УЗ випромінювання. Синтезовані зразки показали високу каталітичну активність для розкладу МС — 85% за 150 хв [24]. Проведено порівняльний аналіз фотокаталітичних властивостей феритів (MeFe_2O_4 : $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), які одержали методом співсадженьня-окислення. Енергія забороненої зони складала 1,11–1,81 еВ.

Виявлено, що МС руйнується на 78% протягом 1 хв під УФ-опромінюванням [25]. Для феритів $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8$ та 1,0), які одержали методом співсадженьня, встановлено, що розмір кристалітів та параметр ґратниці збільшуються зі збільшенням вмісту Ніколу. Наноферити мають оптичну смугу між 1,37 та 1,78 еВ. Фотокаталітична активність у реакції розкладання МС збільшується зі збільшенням вмісту йонів Ni^{2+} (150 хв) [26].

У роботі [27] досліджено каталітичну активність феритів, які мають такий порядок:



Отже, каталітична активність феритів Ni/Co збільшується зі збільшенням вмісту Ni внаслідок вищої каталітичної активності Ni порівняно з Co . У феритах Ni/Zn структурна ізотропія є ефективним фактором їхньої каталітичної активності. Каталітична активність фериту Cu вища, ніж феритів Ni/Zn , оскільки це обернена шпінель, та менша, ніж феритів Ni/Co у результаті каталітичної активності за рахунок катіонів. Тобто основними впливовими факторами автори вважають природу катіонів та оберненість структури феритів.

Таким чином, встановлено, що ферити, які вміщують декілька катіонів, мають поліпшені магнетні і каталітичні властивості, але час обробки розчинів складає від 10 хвилин до 4 годин [28].

Мета даної роботи полягає у встановленні взаємозв'язку між тех-

нологічними характеристиками феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$) та їхнім складом.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання феритів різного складу в даній роботі використано метод співосадження гідроксидів з наступною обробкою суспензії контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою, промиванням, сушінням.

Для дослідження готували розчини Феруму (II) сульфату, Ніколу сульфату, Кобальту сульфату, Цинку сульфату з концентрацією 0,5 моль/л. Золь гідроксидів, одержаний осадженням лугом, обробляли контактною низькотемпературною нерівноважною плазмою [29]. Рентгенограми феритів одержували на приладі ДРОН-2.0 у монокроматизованому CoK_α -випроміненні. Параметр ґратниці розраховували за рівнянням Селякова–Шеррера. Визначення магнетних характеристик проводили за допомогою вібраційного магнетометра.

Оптичні спектри дифузного відбиття одержували за допомогою спектрального комплексу з реєструвальним монохроматором МДР-12 і системою реєстрації фотонів на основі ФЕУ-136. Опромінення зразка проводили галогенною лампою потужністю 150 Вт з діафрагмою. Еталонним зразком слугував порошкоподібний MgO .

Енергію забороненої зони визначали зі спектрів дифузного відбиття за методикою, наведеною в [30]. Досліди каталітичного розкладання метиленового синього проводили у скляному реакторі за температури 25°C з одночасним постійним струшуванням. Як джерело опромінення використано УФ-лампу ДКВ 9 з ефективним спектральним діапазоном 180–275 нм. Інтенсивність ультрафіолетового випромінення становила близько 3 мВт/см^2 . Обробляли 100 мл водного розчину МС (10^{-5} М), а потім 0,05 г підготовленого наноферитного каталізатора. Далі 0,5 мл 3% H_2O_2 додавали у реактор з одночасним струшуванням. Перед додаванням каталізатора максимальне поглинання модельного розчину вимірювали за допомогою УФ-спектрофотометра в діапазоні 200–900 нм. Зміни початкової оптичної густини контролювали, беручи аліквоту розчину через рівні проміжки часу, піддаючи спектроскопічному аналізу.

Ступінь розкладання розраховували за рахунок зменшення концентрації МС у водному розчині за формулою:

$$S = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100\%, \quad (1)$$

де C_0 — початкова концентрація МС у розчині, моль/л, C_t — концентрація МС у розчині в момент часу t , моль/л.

Для вивчення впливу складу на властивості феритів використо-

ували симплекс-ґратчасте планування, що вимагає мінімальної кількості експериментів для вивчення впливу факторів на вибрані функції відгуку. Для сумішей виконується співвідношення:

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1,$$

де $x_i \geq 0$ — вміст компонентів, N — кількість компонентів.

У разі планування експерименту у вигляді діаграм «склад–властивості» передбачається, що досліджувана властивість є неперервною функцією аргументу і з достатньою точністю описується поліномом. Для трикомпонентних сумішей запишемо можливий поліном ($n = 3$):

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + y_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + y_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + y_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3. \quad (2)$$

Розрахунок коефіцієнтів у рівнянні регресії та перевірку його адекватності проводили за допомогою програми STATISTICA 12.

Поверхню відгуку на діаграмах «склад–властивість» зображували за допомогою ізоліній. Функціями відгуку були коерцитивна сила H_c , Е; намагненість насичення M_s , А/(м²·кг); параметр ґратниці a , Å; розмір кристаліту L , нм; ступінь розкладу метиленового синього S , %, енергія забороненої зони E_g , еВ.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Магнетні властивості

Магнетні властивості нанодисперсних феритів залежать від багатьох факторів, таких як природа заміщувальних катіонів, перерозподілу катіонів по тетраедричних і октаедричних підґратницях, розміру кристалітів, ступеню кристалічності тощо [31]. Визначені значення намагненості насичення, коерцитивної сили залежно від складу феритів зведено до табл. 1.

Математична обробка експериментальних даних дозволила одержати рівняння регресії, які адекватно описують взаємозв'язок магнетних та структурних показників зі складом дослідних зразків:

$$H_c = 1124,0x_1 + 749,81x_1x_2 - 2409,19x_1x_3 - 523,69x_1x_2 \times (x_1 - x_2) + 2023x_1x_3(x_1 - x_3) - 4305,38x_1x_2x_3, \quad (3)$$

$$M_s = 106x_1 + 26x_2 - 125x_1x_2 + 579,11x_2x_3 - 718x_1x_2x_3, \quad (4)$$

$$L = 415,0x_1 + 327,447x_2 + 365,552x_3 - 705,292x_1x_2 + 41,509x_1x_3 - 137,256x_2x_3 + 3636,12x_1x_2x_3 - \quad (5)$$

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики феритів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$).TABLE 1. Characteristics of ferrites $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$).

№	Co	Ni	Zn	H_c , Е	M_s , А·м ² /кг	L , Å	a , Å	S_{MC} , %	E_g , еВ
1	1	0	0	1124	105,41	415	8,35160	83,82	1,58
2	0,667	0,333	0	955	48,76	155	8,34111	97,83	1,66
3	0,333	0,667	0	503	27,80	274	8,34016	49,44	1,86
4	0	1	0	2	26,05	343	8,32012	94,00	1,80
5	0	0,667	0,333	7	19,00	263	8,37950	74,47	1,82
6	0	0,333	0,667	9	7,70	369	8,42310	95,31	1,84
7	0	0	1	19	3,93	350	8,36890	24,43	2,20
8	0,333	0	0,667	1	37,26	397	8,37950	87,36	1,75
9	0,667	0	0,333	70	74,94	402	8,34870	74,36	1,64
10	0,333	0,333	0,333	37	5,37	415	8,38530	95,34	1,75

$$\begin{aligned}
 & -1000,132x_1x_2(x_1 - x_2) - 77,517x_1x_3(x_1 - x_3), \\
 a = & 8,3509x_1 + 8,3194x_2 + 8,3682x_3 + 0,02884x_1x_2 + \\
 & + 0,02467x_1x_3 + 0,2629x_2x_3 - 0,0644x_1x_2(x_1 - x_2) - \\
 & - 0,1689x_1x_3(x_1 - x_3) - 0,18449x_2x_3(x_2 - x_3).
 \end{aligned} \quad (6)$$

Рівняння регресії використовували для побудови ізоліній магнетних характеристик феритів у досліджуваному факторному просторі (рис. 1–3).

Аналізуючи рівняння (3)–(6), можна сказати, що магнетні показники феритів системи $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ залежать від складу: зна-

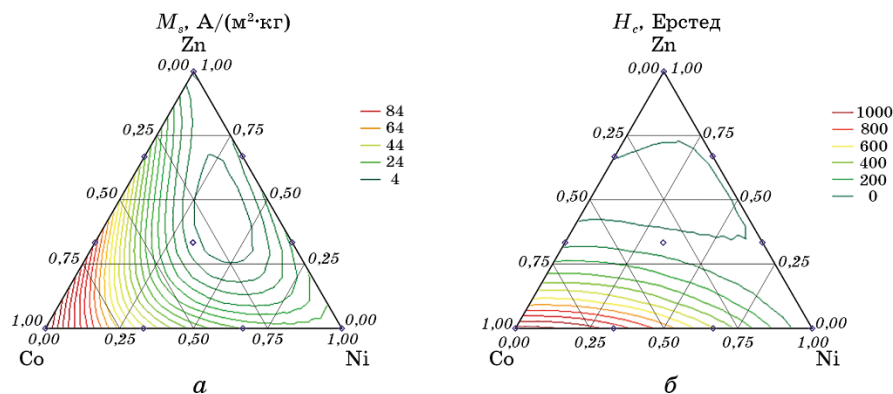


Рис. 1. Залежність намагненості насичення (а), коерцитивної сили (б) від складу.

Fig. 1. The dependence of the saturation magnetization (а) of the coercive force (б) on the composition.

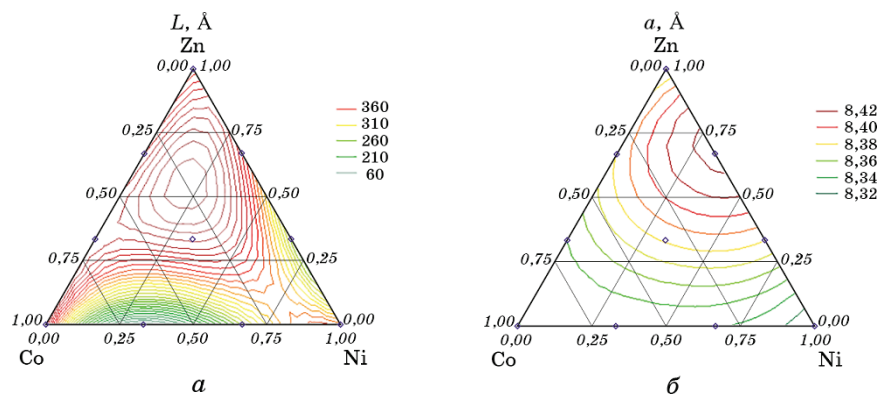


Рис. 2. Залежність розміру кристаліту (a) і параметра кристалічної ґратки (b) від складу феритів.

Fig. 2. The dependence of the size of the crystallite (a) and the parameter of the crystal lattice (b) on the composition of the ferrites.

чення намагненості насичення зменшується від 105,41 до 48,76 А·м²/кг для синтезованих наночастинок $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Деякий вплив на намагненість насичення спричиняє вміст катіонів Цинку. Збільшення вмісту Zn по стороні трикутника Ni–Zn

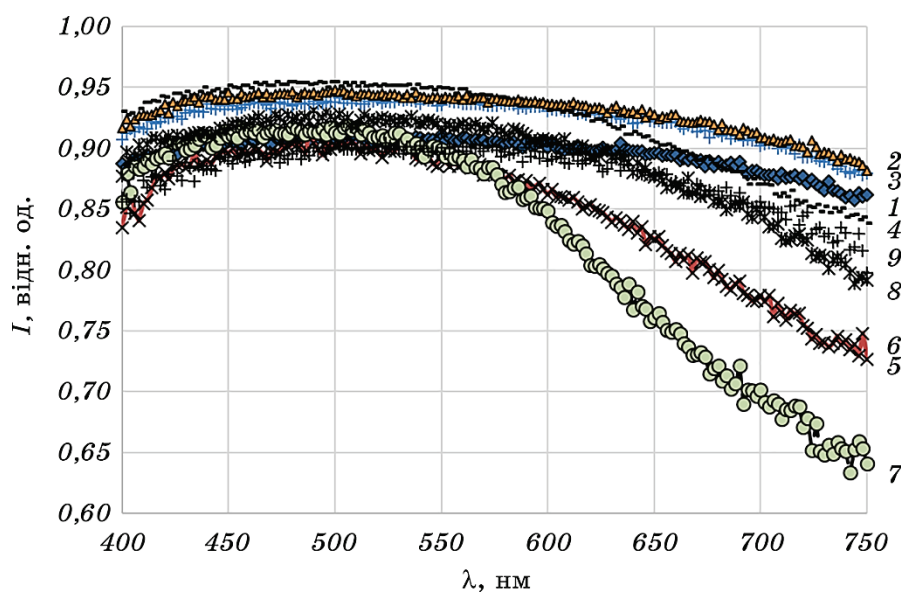


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття феритів (табл. 1).

Fig. 3. Spectra of diffuse reflection of ferrites (Table 1).

приводить до зменшення M_s від 26,05 до 3,93 А·м²/кг і для системи Co–Zn від 105,41 до 35,26 А·м²/кг.

Збільшення вмісту у феритах катіонів Кобальту обумовлює значне зростання коерцитивної сили від 2–3 до 1139,5 Е. Найбільший показник коерцитивної сили відповідає складу, що вміщує максимальну кількість катіонів Кобальту. Збільшення вмісту катіонів Кобальту призводить до збільшення коерцитивної сили у всіх складах. Ферити з підвищеною коерцитивною силою відповідають складам 1, 2, 3, а магнетні ферити з низькою коерцитивною силою складам 4, 5, 6, 7. На діаграмах можна виділити рівносторонній трикутник з координатами вершин Co (1; 0; 0)–Ni (0,75; 0; 0)–Zn (0,25; 0; 0), якому відповідає область більш високих значень намагнетченості насичення і більш низькі значення параметра ґратниці.

Відомо, що параметр ґратниці феритів залежить від йонного радіуса двовалентного металу. Як показано на рис. 2, б, параметри ґратниці зростали зі збільшенням вмісту Zn, як в кобальтових, так і у нікелевих феритах, що передбачає утворення композиційно однорідного твердого розчину. Це збільшення може бути пов'язано із заміною катіона Ni або Co катіоном Zn більшого розміру. У випадку, коли катіон з меншим йонним радіусом ($R(\text{Co}) = 0,72 \text{ \AA}$) заміщує більший катіон ($R(\text{Zn}) = 0,74 \text{ \AA}$), тому параметр ґратниці збільшується за рахунок розширення елементарної комірки. Зменшення параметрів ґратниці у разі збільшення вмісту Кобальту по стороні Ni–Co можна пояснити тим, що йонний радіус Кобальту складає 0,72 Å, який замінює йон Ніколу радіусом 0,69 Å.

3.2. Оптичні властивості

Оптичні властивості є ключовим фактором оцінювання ефективності фотокаталізаторів. Зі спектрів дифузного відбиття феритів складів $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$), які представлено на рис. 3, видно, що граничне поглинання відбувається від 650–730 нм, що свідчить про придатність феритів до фотокаталізу у широкому інтервалі довжини світла. Визначення ширини забороненої зони дає змогу оцінити величину енергії, необхідної для переводу електрона з валентної зони у зону провідності.

Ширина забороненої зони у зразках визначали за рівнянням:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad n = 2, \quad (7)$$

де α — коефіцієнт поглинання, ν — частота випромінювання, E_g — заборонена зона, еВ, A — константа пропорційності.

Значення E_g варіюються у діапазоні 1,58–2,2 еВ. Це можна пояснити переходом електронів як від O_{2p} до орбіталей Fe_{3d} , так і переходом електронів O_{2p} до орбіталей Me_{3d} (Me — Ni, Co, Zn) через різни-

цю в енергії орбіталей Fe_{3d} і Ni_{3d} , Fe_{3d} і Co_{3d} , Fe_{3d} і Zn_{3d} .

Фотокаталітичну активність феритів досліджували шляхом вимірювання ступеню деградації водного розчину МС у присутності феритів різних композицій у разі опромінення УФ-світлом. УФ-видимий спектр МС містив 4 піки поглинання за 665, 615, 295 та 246 нм. Значний пік за 664 нм був у видимій частині електромагнетного спектра з плечем на 615 нм, а інші два піки знаходились в УФ-області. Результати деградації МС у присутності всіх феритів наведено у табл. 1. Типову залежність оптичної густини розчину МС від довжини хвилі для складу $\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ наведено на рис. 4.

Очевидно, що основний пік поглинання молекул МС за 664 нм зменшується зі збільшенням часу опромінення. З рисунка 4 видно, що фотокаталітична активність феритів збільшується для потрібних складів (95,34%). Деградація МС збільшується з 24% для ZnFe_2O_4 до 74,47% для $\text{Ni}_{0,667}\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_2\text{O}_4$ після 60 хвилин впливу УФ-світла.

Процес розкладання МС залежно від складу фериту адекватно описується рівнянням:

$$S = 82,704x_1 + 95,32x_2 + 23,31x_3 - 61,712x_1x_2 + 132,92x_1x_3 + \\ + 122,655x_2x_3 + 354,55x_1x_2(x_1 - x_2) - 221,313x_1x_3(x_1 - x_3) - \\ - 302,563x_2x_3(x_2 - x_3). \quad (8)$$

Результати фотокаталітичної здатності однокомпонентних феритів, оцінені за ступенем розкладання МС (табл. 1), наступні:

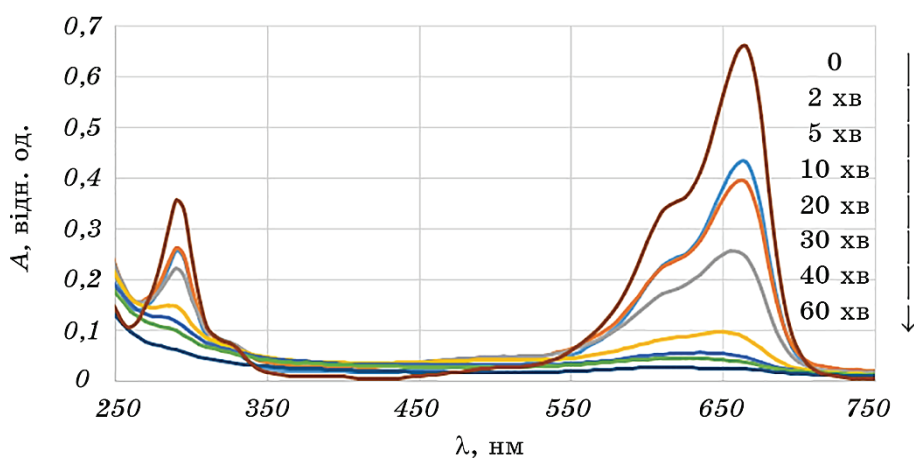


Рис. 4. УФ-спектри деградації метиленового синього у присутності фериту $\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (зразок 10).

Fig. 4. UV-spectra of methylene blue degradation in the presence of ferrite $\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (sample 10).

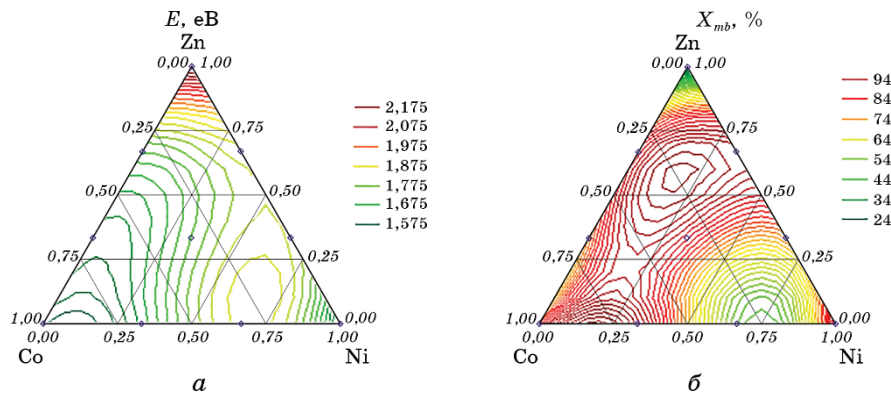
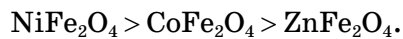


Рис. 5. Залежність енергії забороненої зони (а) та ступеню розкладання метиленового синього (б) від складу феритів.

Fig. 5. Dependence of the energy gap zone (a) and the degree of decomposition of methylene blue (b) on the composition of the ferrites.



Фотокаталітична ефективність сильно залежить від електронної конфігурації атомів. Залежно від заряду та розміру йона металу вони займають або тетраедричні, або октаедричні позиції феритової підґратниці. Каталітична активність феритів зумовлена також розташуванням різних катіонів у октаедричних ділянках. Як відомо, ферити Нікелу та Кобальту мають шпінельну структуру. Формула зворотної шпінелі з урахуванням розподілу катіонів може бути записана у вигляді $(\text{Fe}^{3+})[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Тому більш високий ступінь деградації у присутності феритів, що заміщені Ni та Co, можна віднести до октаедричного наповнення йонів, оскільки октаедричні ділянки мають важливий внесок у каталітичну активність, тоді як тетраедричні центри є каталітично неактивними. Оскільки ферит Цинку — пряма шпінель, його фотокаталітична активність нижча.

4. ВИСНОВКИ

Синтезовано ряд феритів системи Ni–Co–Zn з використанням контактно-низькотемпературної нерівноважної плазми. Основні магнетні властивості дослідних зразків зумовлені складом твердих розчинів на основі шпінелей. Одержані математичні моделі дають можливість регулювати значення намагнетченості насичення, коерцитивної сили, фотокаталітичної активності (рис. 5).

Магнетні дослідження показують, що за даних умов синтезу спостерігаються низькі значення намагнетченості для Ni–Zn феритів і високі для всього ряду Co–Zn, Co–Ni феритів. Підтверджена роль

природи катіона як основного фактора, що впливає на фотокаталітичні властивості феритів у реакції розкладання МС. Найефективнішими каталізаторами серед синтезованих відповідно до матриці планування були багатокомпонентні ферити $\text{Co}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (розкладання $\sim 98\%$ за 60 хв), NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 .

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. Živanov, M. Damjanović, N. Blaž, A. Marić, M. Kisić, and G. Radosavljević, *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, **2018**: 387 (2018).
2. M. Kaur and N. Kaur, and Vibha, *Ferrites: Synthesis and Applications in for Environmental Remediation* (Eds. Virender K. Sharma, Ruey-an Doong, Hyunook Kim, Rajender S. Varma, and Dionysios D. Dionysiou) (Texas: American Chemical Society: 2016), ch. 4, p. 113.
3. G. Mamba and M. Ajay, *Catalysts*, **6**: 79 (2016).
4. S. J. Olusegun, E. T. F. Freitas, L. R. S. Lara, H. O. Stumpf, and N. D. S. Mohallem, *Ceram. Int.*, **45**, No. 7: 8734 (2019).
5. F. Dehghani, H. Saeedeh, and A. Shibani, *J. Industrial and Engineering Chemistry*, **48**: 36 (2017).
6. S. E. Shirsath, D. Wang, S. S. Jadhav, M. L. Mane, and S. Li, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* (Eds. Lisa Klein, Mario Aparicio, and Andrei Jitianu) (Cham: Springer: 2018), p. 695.
7. I. Zalite, G. Heidemane, J. Grabis, and M. Maiorov, *Powder Technology* (Ed. Alberto Adriano Cavaleiro) (London: Intech Open Limited: 2018), ch. 6, p. 97.
8. C. Barathiraja, A. Manikandan, A. U. Mohideen, S. Jayasree, and S. A. Antony, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **29**, No. 2: 477 (2016).
9. N. Jahan, F.-U.-Z. Chowdhury, and A. K. M. Zakaria, *Mater. Science-Poland*, **34**, No. 1: 185 (2016).
10. X. Li, R. Sun, B. Luo, A. Zhang, A. Xia, and C. Jin, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**: 12268 (2017).
11. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 1141 (2000).
12. G. R. Patta, R. Kumar, B. V. Ragavaiah, and N. Veeraiah, *Appl. Phys. A*, **126**: 64 (2020).
13. L. Frolova, A. Derimova, and T. Butyrina, *Acta Phys. Polonica A*, **133**, No. 4: 1021 (2018).
14. P. A. Vinosha, B. Xavier, S. Krishnan, and S. J. Das, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18**, No. 8: 5354 (2018).
15. R. Sharma and S. Singhal, *Clean-Soil Air Water*, **46**, No. 1: 1700605 (2018).
16. M. T. Jamil, J. Ahmad, S. H. Bukhari, T. Sultan, M. Y. Akhter, H. Ahmad, and G. Murtaza, *J. Ovonic Res.*, **13**, No. 1: 45 (2017).
17. R. Sharma, S. Bansal, and S. Singhal, *J. RSC Adv.*, **5**, No. 8: 6006 (2015).
18. M. Li, Y. Xiong, X. Liu, X. Bo, Y. Zhang, C. Han, and L. Guo, *Nanoscale*, **7**, No. 19: 8920 (2015).
19. V. Anto Feradrick Samson, S. Bharathi Bernadsha, M. Mahendiran, K. Leo Lawrence, J. Madhavan, M. Victor Antony Raj, and S. Prathap, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**: 6574 (2020).

20. Zhigang Jia, Daping Ren, Yongcheng Liang, and Rongsun Zhu, *Mater. Lett.*, **65**, No. 19–20: 3116 (2011).
21. G. Mathubala, A. Manikandan, S. Arul Antony, and P. Ramar, *J. Mol. Struct.*, **1113**: 79 (2016).
22. S. Asiri, M. Sertkol, S. Guner, H. Gungunes, K. M. Batoo, T. A. Saleh, H. Sozeri, M. A. Almessiere, A. Manikandan, and A. Baykal, *Ceram. Int.*, **44**, No. 5: 5751 (2018).
23. M. I. A. Abdel Maksoud, G. S. El-Sayyad, A. H. Ashour, A. I. El-Batal, M. A. Elsayed, M. Gobara, A. M. El-Khawaga, E. K. Abdel-Khalek, and M. M. El-Okr, *Microbial Pathogenesis*, **127**: 144 (2019).
24. M. Sun, X. Han, and Sh. Chen, *Mater. Sci. Semiconductor Process.*, **91**: 367 (2019).
25. N. K. Gupta, Y. Ghaffari, S. Kim, J. Bae, K. S. Kim, and Md. Saifuddin, *Sci. Rep.*, **10**: 4942 (2020).
26. A. Lassoued and J. F. Li, *Solid State Sci.*, **104**: 106199 (2020).
27. R. Hosseini Akbarnejad, V. Daadmehr, A. T. Rezakhani, F. Shahbaz Tehrani, F. Aghakhani, and S. Gholipour, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **26**: 429 (2013).
28. K. K. Kefeni and B. B. Mamba, *Sustainable Materials and Technologies*, **23**: e00140 (2020).
29. L. Frolova, A. Pivovarov, and E. Tsepich, *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Springer: 2016), p. 213.
30. R. R. Lypez and R. Gymez, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **61**, No. 1: 1 (2012).
31. L. A. Frolova and M. P. Derhachov, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, No. 1: 505 (2017).