ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, *2024*, *том 69*, *№ 2*, *с. 258–267*

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. Д. И. Немкова[a, *], С. В. Сайкова[a, b], А. Е. Кроликов[a], Е. В. Пикурова[a, b], А. С. Самойло[a]

[a] *Сибирский федеральный университет, Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия*
[b] *Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия*

**e-mail: diana.saykova@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.
После доработки 10.11.2023 г.
Принята к публикации 10.11.2023 г.

Ферриты цветных металлов являются многообещающими магнитными катализаторами, которые после использования легко отделить от реакционной смеси с помощью магнитного поля. Однако характерное для них быстрое время электронно-дырочной релаксации снижает их активность в фотореакциях. Данная проблема решается получением гибридных наноструктур на основе ферритов, например композитов с оксидом цинка. Каталитическая активность таких структур в значительной степени зависит от метода их синтеза. В данной работе для получения наиболее стехиометричного и однородного по составу и структуре прекурсора феррита никеля использовано щелочное соосаждение ионов Fe^{2+} и Ni^{2+}, имеющих близкие значения ПР гидроксидов. Методом планирования и обработки результатов эксперимента исследовано влияние реакционных параметров на содержание фазы феррита никеля и размер полученных частиц. В найденных оптимальных условиях синтезированы сферические наночастицы диаметром 15.9 ± 1.1 нм. На основе полученного материала и оксида цинка сформированы магнитные композиты различного количественного состава. Фотокаталитическая активность гибридных структур показана на примере фотодеградации красителя кристаллического фиолетового.

Ключевые слова: феррит, оксид цинка, магнитные композиты, фотокатализ, щелочное осаждение
DOI: 10.31857/S0044457X24020135 **EDN:** ZHBGME

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты представляют собой соединения оксида железа(III) с оксидами других металлов. Существуют различные типы структур ферритов, наиболее важными из которых являются феррошпинели, ферроганаты, гексаферриты и ортоферриты [1]. Состав феррошпинелей может быть выражен формулой MFe_2O_4, где M = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} и др.

Феррошпинели имеют хорошие магнитные свойства, характеризуются значительной термической и химической стабильностью, а также высокой твердостью, что делает их отличными кандидатами для применения во многих областях науки и техники, таких как радиоэлектроника, медицина, электричество и катализ. Различают нормальные (прямые), обращенные (обратные), а также смешанные шпинели. В элементарной ячейке, которая содержит восемь формульных единиц MFe_2O_4, в случае нормальной шпинели двухзарядные катионы окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, а трехзарядные катионы находятся в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. В обращенной шпинели восемь тетраэдрических мест, напротив, заняты трехзарядными ионами, а 16 октаэдрических – статистически распределенными двух- и трехзарядными ионами. Феррит никеля $NiFe_2O_4$ представляет собой черные или коричневые кристаллы с кубической структурой обращенной шпинели [2, 3].

Фотокатализ является одним из важнейших направлений в практическом приложении современной науки. Фотокатализаторы служат альтернативой общепринятым подходам очистки сточных вод от органических загрязнителей и очень эффективны благодаря простоте аппаратного оформления и экономичности. При использовании реакции фотодеградации органические вещества разлагаются в мягких условиях с формированием безвредных продуктов (CO_2 и H_2O). Кроме того, фотокатализаторы позволяют использовать один из самых доступных источников энергии – солнечный свет. В настоящее время безусловными лидерами в этой области являются фотокатализаторы на основе

диоксида титана и оксида цинка из-за их химической стабильности, подходящей ширины запрещенной зоны и достаточного времени жизни электронно-дырочных пар. Однако существует проблема их отделения от обрабатываемой жидкости, особенно если они используются с целью увеличения площади поверхности реакции в наноразмерном или высокодисперсном состоянии. Таким образом, поиск недорогих и высокоэффективных фотокатализаторов, которые легко отделяются от реакционной смеси и пригодны для повторного использования, все еще остается важной проблемой.

В недавних исследованиях [4–7] показано, что ферриты цветных металлов, такие как $CuFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и др., являются многообещающими магнитными катализаторами, которые после использования легко отделить от очищенной воды с помощью магнитного поля. К сожалению, несмотря на подходящую для фотокаталитического применения ширину запрещенной зоны, ферритам свойственно быстрое время электронно-дырочной релаксации, что снижает их активность в фотореакциях [8]. Однако данная проблема решается получением гибридных наноструктур на основе ферритов, например композитов с оксидами титана или цинка.

На данный момент известно множество способов получения наночастиц феррита никеля, среди них выделяют: твердофазный [9, 10], золь-гель [11–15], левитационно-струйный [16, 17], ультразвуковой [18] методы, синтез в микроэмульсиях [19–21], метод самовоспламенения [22, 23], сольвотермальный метод [24–26], метод щелочного соосаждения [27–31], анионообменное осаждение [32].

Щелочное соосаждение является одним из наиболее простых и легко масштабируемых вариантов получения наночастиц феррита никеля, однако для образования монофазного продукта необходимо, чтобы осаждение обоих катионов (никеля и железа) происходило с сопоставимой скоростью и глубиной. Так можно предотвратить образование неоднородностей, появляющихся за счет быстрого и более полного осаждения одного компонента и более длительного и неполного осаждения другого. В случае часто применяемого совместного щелочного или аммиачного осаждения катионов железа(III) и никеля(II) возможно нарушение стехиометрии осадка вследствие существенно различающихся значений ПР их гидроксидов, что приводит к более полному и быстрому осаждению Fe^{3+} (ПР = $= 6.3 \times 10^{-38}$) по сравнению с Ni^{2+} (ПР = 2.0×10^{-15}) [33], а также за счет склонности катионов Ni^{2+} к образованию устойчивых аммиачных комплексов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (pK = 8.01).

В данной работе для решения этой проблемы использовали соль железа(II), гидроксид которого имеет более близкое к никелю значение произведения растворимости (ПР = 7.1×10^{-16}). В дальнейшем образовавшийся гидроксид железа(II) окисляли до железа(III) с помощью кислорода воздуха или пероксида водорода.

Цель настоящей работы – оптимизация условий синтеза наночастиц феррита никеля путем щелочного соосаждения ионов Fe^{2+}, Ni^{2+} и получение на их основе композитов $NiFe_2O_4/ZnO$ для фотокаталитического разложения красителя кристаллического фиолетового.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: NaOH (ч. д. а., Химреактивснаб), 35% H_2O_2 (х. ч., ЛенРеактив), ZnO (х. ч., Химснаб-СПБ), краситель кристаллический фиолетовый $C_{25}N_3H_{30}Cl$ (ч. д. а., ЛенРеактив), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (х. ч., Химреактивснаб), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (х. ч., Химреактивснаб).

Для исследования фотокаталитической активности полученных в работе композитов нами был выбран краситель кристаллический фиолетовый (**КФ**) — основный трифенилметановый краситель с химической формулой $C_{25}H_{30}N_3Cl$ (рис. 1а). Кристаллический фиолетовый широко используется в бактериологии, аналитической химии, а также в производстве для окрашивания шерсти, шелка, хлопчатобумажных изделий, пшеничной соломы, бумаги, кожи, перьев, что может приводить к загрязнению используемым красителем сточных вод [34–36]. КФ имеет широкий максимум поглощения в интервале длин волн 470–640 нм ($\lambda_{max} = 590$ нм), оптический спектр поглощения его водного раствора ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) приведен на рис. 1б.

Наночастицы феррита никеля получали методом щелочного соосаждения из солей железа(II) и никеля(II). К смеси растворов сульфата никеля (10 мл, $C = 0.4–0.8$ моль/л) и железа(II) (20 мл, $C = 0.4–0.8$ моль/л) по каплям в течение 5–20 мин добавляли раствор NaOH ($C = 1–4$ моль/л). Объем щелочи (л) рассчитывали по формуле:

$$\frac{r \cdot n(Fe^{2+} + Ni^{2+})}{C_{NaOH}}, \quad \frac{r \cdot n(Fe^{2+} + Ni^{2+})}{C_{NaOH}},$$

$$V = \frac{r \cdot n(Fe^{2+} + Ni^{2+})}{C_{NaOH}},$$

где r — мольное отношение реагентов;

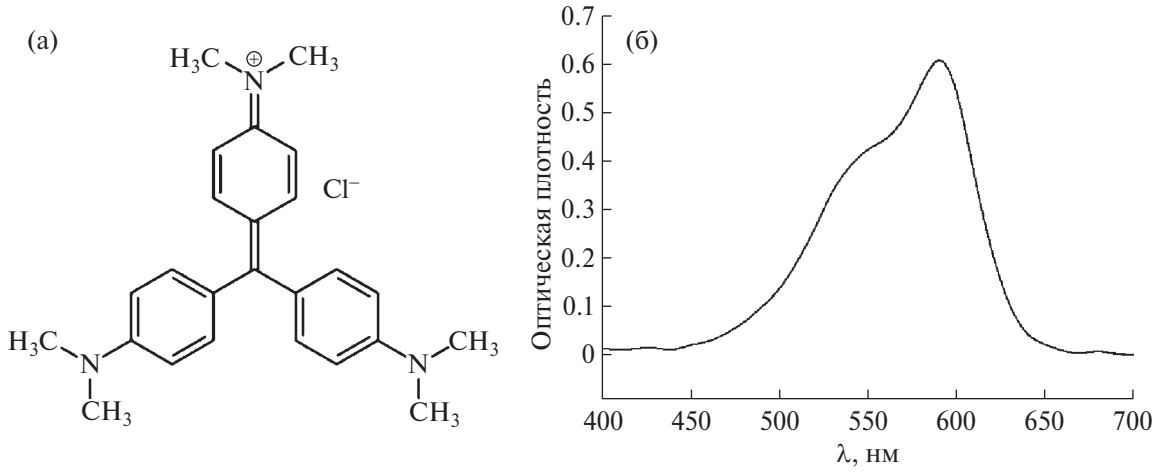

Рис. 1. Структурная формула (а) и электронный спектр поглощения (б) кристаллического фиолетового.

$$r = \frac{n_{NaOH}}{n(Fe^{2+} + Ni^{2+})} = 2.4 - 4.0.$$

Синтез проводили на магнитной мешалке в течение 1 ч при температуре 25–80°C. В некоторых опытах для окисления железа(II) до железа(III) в смесь добавляли 35%-ный раствор перекиси водорода (0.4–0.8 мл), и/или осаждение проводили при пропускании кислорода воздуха (использовали микрокомпрессор АЭН-4, 50 л/ч). Образовавшийся осадок промывали водой до нейтрального значения pH и отрицательной качественной реакции на сульфат-ионы с хлоридом бария, высушивали в течение 2 ч при температуре 80°C и прокаливали в течение 3 ч при температуре 650°C [37].

Для получения композитов $NiFe_2O_4$/ZnO смешивали порошки $NiFe_2O_4$ и ZnO в соотношениях, указанных в табл. 1, и добавляли 20 мл дистиллированной воды. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин, используя ультразвуковую ванну “Сапфир” (60 Вт, 35 кГц), переносили в тигель, высушивали при температуре 80°C и прокаливали в течение 3 ч при температуре 800°C.

Для проведения фотокаталитического разложения к 20 мл водного раствора красителя (1.0×10^{-5}–2.5×10^{-5} M) добавляли навеску $NiFe_2O_4$/ZnO массой 50 мг, смесь выдерживали в темноте в течение 30 мин для установления равновесия абсорбции/десорбции красителя на поверхности катализатора. Фотокаталитическую реакцию проводили в реакторе (рис. 2), снабженном люминесцентной ультрафиолетовой лампой (ультрафиолет типа UV-C, длина волны 253.7 нм, мощность УФ-излучения 5 Вт). Степень деструкции (z) красителя определяли по формуле:

$$z = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%,$$

Таблица 1. Условия получения композитов $NiFe_2O_4$/ZnO

Параметр	Образец				
	K1	K2	K3	K4	K5
Мольная доля (χ) ZnO	0.28	0.36	0.54	0.70	0.77
m_{ZnO}, г	0.058	0.082	0.142	0.22	0.271
$m_{NiFe_2O_4}$, г	0.442	0.418	0.358	0.28	0.229

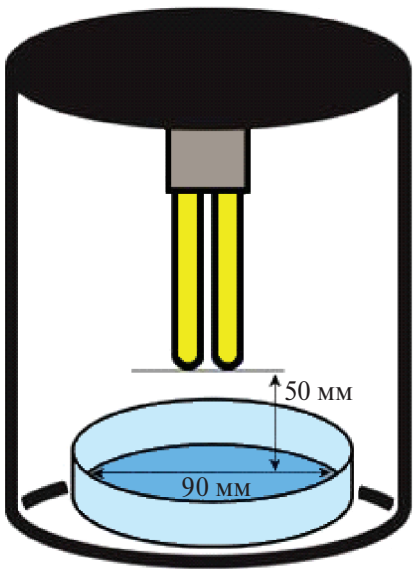

Рис. 2. Схема установки для проведения фотокаталитической реакции.

где A_i — оптическая плотность красителя за время i, A_0 — начальная оптическая плотность красителя.

Для получения электронных спектров поглощения в диапазоне длин волн 200–800 нм использовали спектрофотометр Specol 1300, измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического слоя 1 см.

Таблица 2. Значения независимых переменных

Параметр	*X*1 τ, мин	*X*2 воздух	*X*3 *r*	*X*4 *T*, °C	*X*5 C_{NaOH}, моль/л	*X*6 $V_{H_2O_2}$, мл	*X*7 C_M, моль/л
Верхний уровень варьирования	20	Есть	4.0	80	4	0	0.8
Нижний уровень варьирования	5	Нет	2.4	25	1	0.4–0.8*	0.4

* Количество добавленного пероксида водорода эквимолярно количеству Fe^{2+}.

Таблица 3. Значения частных откликов целевых функций

Параметр	№ опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	Δ
p, %	100.0	100.0	100.0	85.9	100.0	99.0	96.9	87.8	±0.9
d, нм	19.7	14.3	20.0	22.9	31.6	20.7	12.3	18.8	±0.4

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре Shimadzu XDR-600 в CuK_α-излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных Объединенного комитета по стандартам в порошковой дифракции Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Размер области когерентного рассеяния полученных частиц рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера.

Микрофотографии и картины микродифракции электронов получали на электронном микроскопе Hitachi 7700M при ускоряющем напряжении 100–110 кВ. Обработку микрофотографий и построение диаграмм распределения проводили с помощью программы ImageJ и пакета Microsoft Excel. Статистическому анализу было подвергнуто 467 частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля

Изучение влияния реакционных параметров щелочного соосаждения никеля и железа на фазовый состав конечного продукта и размер его наночастиц проводили с использованием метода планирования и обработки результатов эксперимента (дробный факторный эксперимент ДФЭ 2^{7-4}) [38, 39]. На основании анализа литературных данных и предварительных опытов были выбраны следующие факторы (уровни варьирования приведены в табл. 2): время осаждения (τ); пропускание воздуха (воздух); мольное отношение реагентов (*r*); температура синтеза (*T*); концентрация NaOH (C_{NaOH}); объем H_2O_2 ($V_{H_2O_2}$); начальные концентрации солей (C_M).

В рамках исследования построены две математические модели. В качестве целевой функции модели 1 выбран выход фазы образца феррита никеля (*p*, %), определенный методом рентгенофазового анализа, в качестве целевой функции модели 2 – размер частиц феррита никеля (Δ, нм) по данным РФА.

В работе использовали стандартную матрицу планирования ДФЭ 2^{7-4} [38, 39]. При реализации дробно-факторного эксперимента проводили три серии из восьми опытов. Статистический анализ результатов эксперимента осуществляли в программе Statistica Doe. Среднюю квадратичную ошибку и доверительный интервал (Δ, приведен в табл. 3) определяли при вероятности 0.95.

Процесс осаждения вели по методике, приведенной выше. С целью контроля полноты осаждения гидроксидов контактные растворы после синтеза прекурсоров отделяли центрифугированием и исследовали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. По результатам анализа, степень осаждения всех образцов близка к 100%.

Образцы после прокаливания исследовали методом РФА, на основании полученных данных для каждого опыта определяли долю фазы $NiFe_2O_4$, а также рассчитывали размер области когерентного рассеяния. Все полученные результаты представлены в табл. 3.

В ходе статистического анализа подтверждена однородность выборочных дисперсий, определены коэффициенты регрессии и порог их значимости (табл. 4, значимые коэффициенты подчеркнуты).

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов, полученных в опытах 1–8, из которых видно, что чистая фаза феррита никеля формируется в опытах 1–3 и 5, в остальных случаях помимо целевого продукта образуется примесь гематита.

В результате эксперимента получены две математические модели, описывающие влияние условий на содержание фазы феррита никеля и размер полученных частиц:

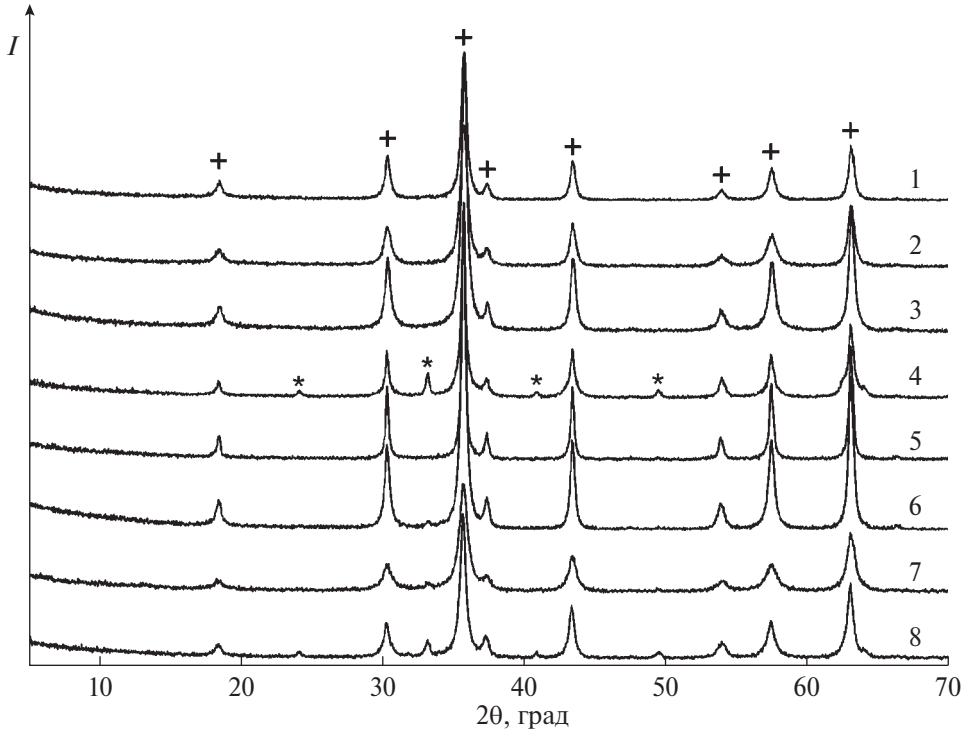

Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных в опытах 1–8: + — $NiFe_2O_4$, * — Fe_2O_3.

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнений регрессии

Функция отклика	Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
p, %	1.4	92.3	–3.6	–4.1	–0.6	–3.5	–1.2	–1.7	1.2
d, нм	1.0	20.0	–0.9	–1.5	0.8	3.2	–0.2	–3.8	1.1

Примечание. Подчеркнуты значимые коэффициенты.

$$p = 92.3 - 3.6 \times 1 - 4.1 \times 2 - 3.5 \times 4 - 1.7 \times 6, \quad (1)$$

$$d = 20.0 - 1.5 \times 2 + 3.2 \times 4 - 3.8 \times 6 + 1.1 \times 7. \quad (2)$$

В наибольшей степени на процесс осаждения влияют введение в систему пероксида водорода, пропускание воздуха и температура синтеза. Добавление H_2O_2 способствует образованию чистой фазы феррита никеля вследствие более полного окисления железа(II). Однако пропускание воздуха и повышенная температура (80°C) увеличивают содержание Fe_2O_3 (рис. 4). Увеличение длительности добавления щелочи в реакционную среду от 5 до 20 мин также способствует образованию гематита.

На размер частиц наибольшее влияние оказывают пропускание воздуха, добавление пероксида водорода, а также температура синтеза. Добавление H_2O_2 приводит к небольшому увеличению частиц, тогда как пропускание воздуха и понижение температуры, наоборот, снижают размер частиц.

Направленность и степень влияния некоторых факторов (добавление H_2O_2 и пропускание воздуха) для разных моделей различны, поэтому анализ полученных данных проводили таким образом, чтобы выявить факторы, способствующие получению частиц чистофазного феррита с наименьшим размером. Оптимальными реакционными параметрами являются следующие: длительность добавления щелочи — 5 мин; r — 2.4; температура синтеза — 25°C; C(NaOH) – 1 моль/л; добавление H_2O_2, C($NiSO_4$, $FeSO_4$) = 0.4 моль/л.

По данным рентгенофазового анализа, образец 9, полученный в оптимальных условиях, представляет собой чистую фазу феррита никеля (рис. 4, все рентгеновские рефлексы характерны для $NiFe_2O_4$), размер кристаллита, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера, составляет 13.6 ± 0.4 нм. Следует отметить, что каждая частица феррита никеля состоит из одного кристаллита.

Необходимо учитывать, что при определении размера частиц по рентгенографическим данным возможны погрешности, связанные как с используемым оборудованием (инструментальное уширение пиков, точность юстировки), так и со свой-

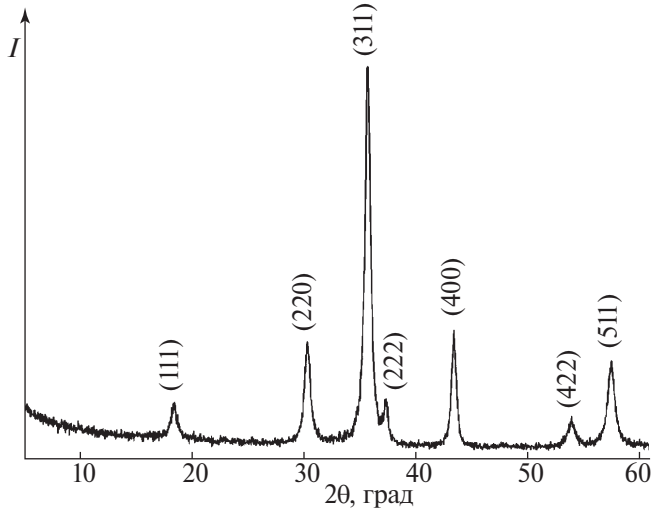

Рис. 4. Дифрактограмма образца 9, полученного в оптимальных условиях и прокаленного при 650°C.

ствами самого материала, например, дефекты кристаллической решетки тоже приводят к уширению рентгеновских пиков. Поэтому образцы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5а). Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА, средний размер частиц составил 15.9 ± 1.1 нм. Распределение частиц по размерам, рассчитанное по 467 частицам, представлено на рис. 5б.

Получение композита $NiFe_2O_4/ZnO$ и изучение его фотокаталитической активности

Полученные в оптимальных условиях частицы были использованы для синтеза магнитных композитов $NiFe_2O_4/ZnO$. Смесь порошков феррита никеля (d = 16 нм) и оксида цинка (d = 60–80 нм) отжигали при 800°C. Дифрактограммы полученных образцов приведены на рис. 6. На дифрактограмме присутствуют рентгеновские рефлексы, соответствующие фазам замещенного феррита $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (JCPDS 77-9650) и оксида цинка, кроме того, видна небольшая примесь гематита.

Уточнение состава и параметров ячеек полученных материалов (программа Topas 3) показало, что в процессе высокотемпературной обработки часть цинка из оксида диффундирует в решетку феррита никеля, замещая никель в октаэдрах MO_6 с образованием замещенного феррита $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$. Поскольку радиус цинка в октаэдрическом окружении (0.74 нм) несколько больше радиуса никеля (0.69 нм) [40], внедрение цинка в решетку феррита никеля приводит к увеличению размеров его ячейки (табл. 5). На рис. 7 показано изменение параметра ячейки (а) феррита в зависимости от доли оксида цинка в составе композита. Видно, что увеличение молярной доли ZnO в составе композита более 0.36 не влияет на размер ячейки вследствие ограниченного замещения. Несмотря на большое содержание

Таблица 5. Состав и параметры ячейки композита

Параметр	$NiFe_2O_4$	K1	K2	K3	K4	K5
$a(NiFe_2O_4)$, Å	8.3570	8.3773	8.3916	8.3925	8.3917	8.3883
3σ	0.0010	0.0019	0.0011	0.0012	0.0014	0.0018
$\omega(Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4)$	–	91.4	93.1	72.5	50.4	37.7
ω(ZnO)	–	5.3	1.8	23.6	46.8	61.1
$\omega(Fe_2O_3)$	–	3.3	5.1	3.9	2.7	1.2

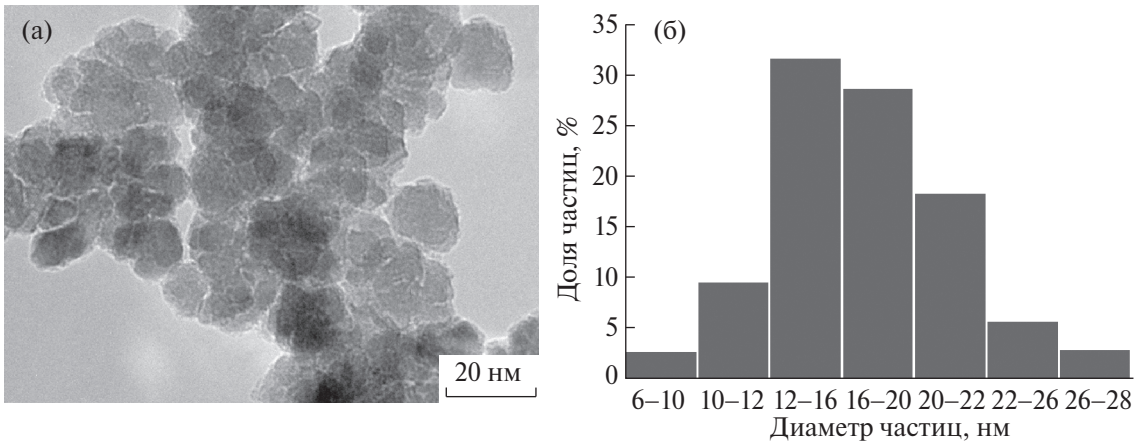

Рис. 5. Микрофотография ПЭМ (а) и распределение по размерам (б) частиц образца 9, полученного в оптимальных условиях и прокаленного при 650°C.

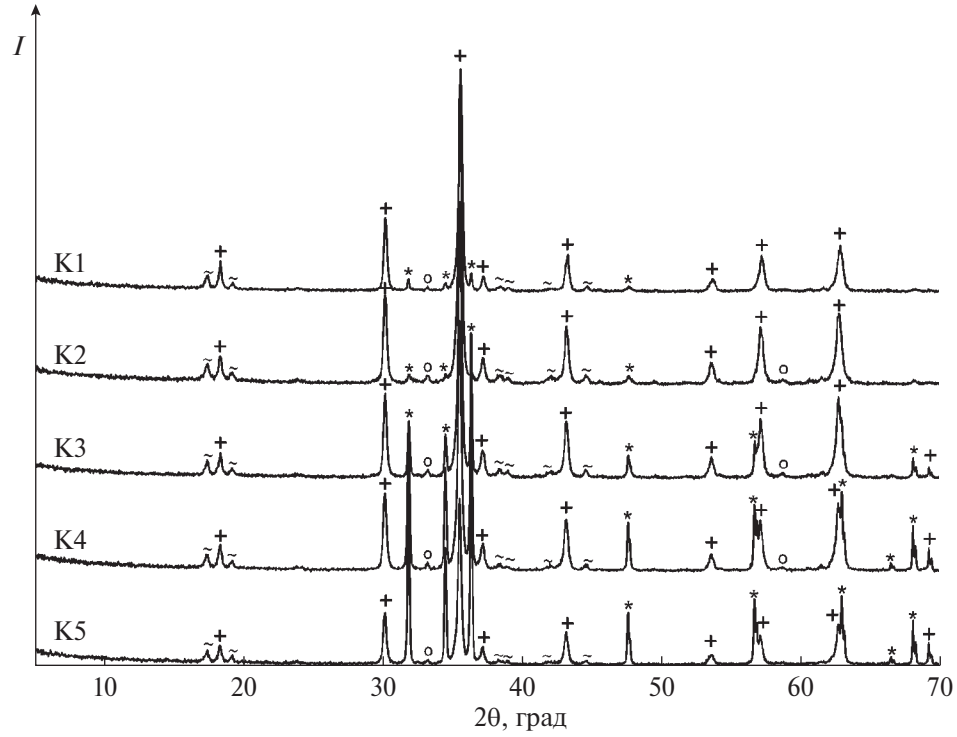

Рис. 6. Дифрактограммы композитов, полученных на основе $NiFe_2O_4$ и ZnO после обжига при 800°C: + – $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, * – ZnO, o – Fe_2O_3, ~ – неидентифицируемые рентгеновские рефлексы.

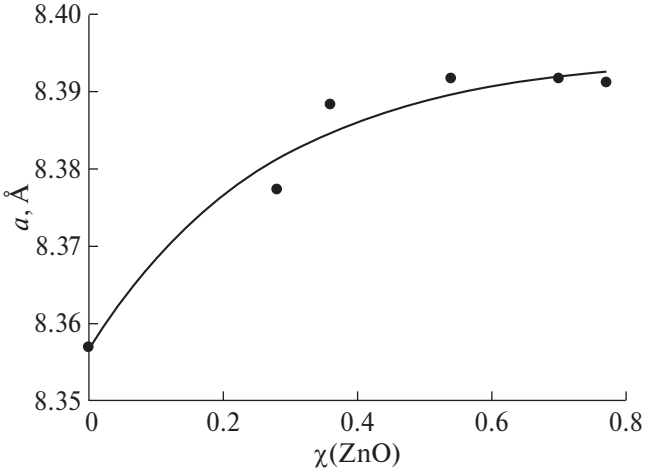

Рис. 7. Зависимость параметра решетки фазы со структурой шпинели от мольной доли ZnO в композитах на основе $NiFe_2O_4$ и ZnO.

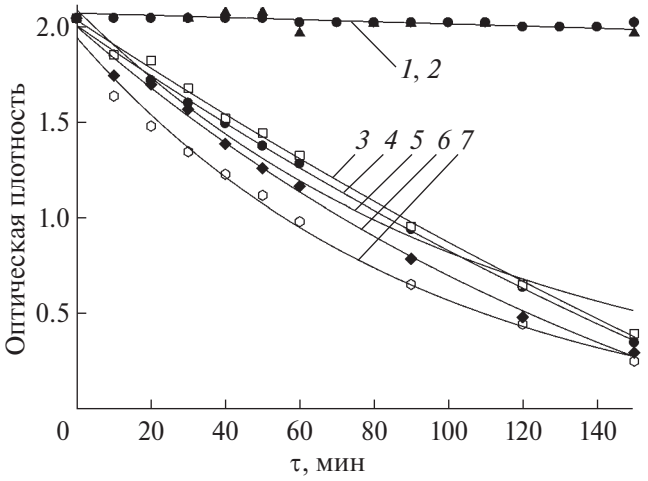

Рис. 8. Изменение оптической плотности раствора кристаллического фиолетового (λ_{max} = 590 нм) в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения: *1* – $NiFe_2O_4$, *2* – $ZnFe_2O_4$, *3* – образец K4, *4* – образец K3, *5* – образец K2, *6* – образец K5, *7* – образец K1.

оксида цинка в образцах K4 и K5, они, как и все остальные композиты, проявляют значительные магнитные свойства и поэтому могут быть отделены от фотокаталитической системы путем магнитной сепарации (в поле постоянного магнита).

Фотокаталитическую активность феррита никеля, цинка и композитов $NiFe_2O_4$/ZnO исследовали на примере фотодеградации органического красителя кристаллического фиолетового. Изменение оптической плотности КФ в максимуме поглощения (при длине волны 590 нм) в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения для всех полученных образцов, а также чистофазных ферритов никеля и цинка приведено на рис. 8.

Ферриты никеля и цинка не показывают фотокаталитической активности в условиях эксперимента, это может быть связано с характерной для них быстрой электронно-дырочной рекомбинацией

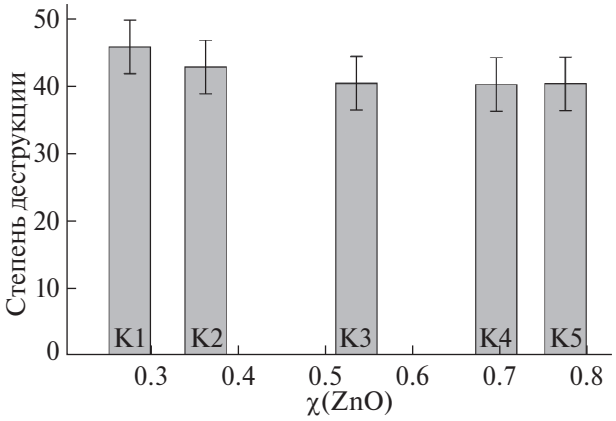

Рис. 9. Влияние состава фотокатализатора на степень деструкции кристаллического фиолетового (1 ч).

[41]. В случае композита вследствие электрохимического взаимодействия ZnO и $NiFe_2O_4$ и различия в энергиях связей Zn^{2+}–O^{2-} и Ni^{2+}–O^{2-} время жизни и перенос фотогенерированных носителей заряда заметно возрастают, что приводит к снижению количества рекомбинаций и увеличению ширины запрещенной зоны. Поглощение в более широкой области спектра способствует процессу разложения органических красителей [42].

Зависимость фотокаталитической активности ($\tau = 1$ ч) композита $NiFe_2O_4$/ZnO от его состава представлена на рис. 9. Незначительное снижение степени деструкции при переходе от образца K1 к K2 можно объяснить уменьшением количества фазы оксида цинка в композите (от 5.3 до 1.8 мол. %) вследствие внедрения ионов цинка в структуру феррита (табл. 5). Дальнейший рост содержания оксида цинка до 61.1 мол. % в пределах ошибки не сказывается на степени деструкции кристаллического фиолетового. При этом при использовании чистофазного оксида цинка за 1 ч в условиях эксперимента краситель разлагается на 80%. Мы предполагаем, что отсутствие зависимости каталитической активности композитов $NiFe_2O_4$/ZnO от содержания в них ZnO (1.8–61.1 мол. %) может быть связано с изменением поверхностных свойств гибридного материала в ходе его прокаливания и требует дополнительного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения наночастиц феррита никеля применен метод щелочного соосаждения ионов Fe^{2+} и Ni^{2+}, предотвращающий нарушение стехиометрии прекурсора вследствие осаждения катионов с сопоставимой скоростью и глубиной за счет близких значений ПР гидроксидов железа(II) и никеля(II). Методом математического планирования и обработки результатов эксперимента (ДФЭ 2^{7-4}) изучено влияние реакционных параметров и подобраны оптимальные условия, в которых получены сферические частицы феррита никеля размером 15.9 ± 1.1 нм.

На основе синтезированных наночастиц $NiFe_2O_4$ и ZnO получены магнитные композитные материалы различного состава. Показано, что они могут быть применены в качестве легко отделяемого магнитного фотокатализатора для разложения широко используемого синтетического красителя кристаллического фиолетового.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Литюк Л.М., Журавлев Г.И.* Химия и технология ферритов: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1983. 256 с.
2. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.
3. *Преображенский А.А., Бишард Е.Г.* Магнитные материалы и элементы. М.: Высш. шк., 1986. 256 с.
4. *Zangeneh H., Zinatizadeh A.A., Zinadini S. et al.* // Composites Part B. 2019. V. 176. P. 107158. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107158
5. *An P., Zuo F., Li X. et al.* // Nano. 2013. V. 8. № 6. P.1350061-1. https://doi.org/10.1142/S1793292013500616
6. *Iqbal A., Haq A. ul, Cerron-Calle G.A. et al.* // Catalysts. 2021. V. 11. P. 806. https://doi.org/10.3390/catal11070806
7. *Shokri A.* // Environ. Chall. 2021. V. 5. P. 100332. https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100332
8. *Arumugham N., Mariappan A., Eswaran J. et al.* // J. Hazard. Mater. 2022. V. 8. P. 100156. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100156
9. *Peymanfar R., Ramezanalizadeh H.* // Optik. 2018. V. 169. P. 424. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.072
10. *Yang H., Zhang X., Weiqin A., Guangzhou Q.* // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. № 6. P. 833.
11. *Azizi A., Sadrnezhaad S.K.* // Ceram. Int. 2010. V. 36. № 7. P. 2241. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.06.004.

12. *Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 37. P. 86. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084
13. *Лисневская И.В., Боброва И.А., Петрова А.В., Лупейко Т.Г.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. С. 474.
14. *Sivakumar P., Ramesh R., Ramanand A. et al.* // Mater. Res. Bull. 2011. № 46. P. 2208. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.09.010
15. *Mana R., Raguram T., Rajni K.S.* // Mater. Today: Proc. 2019. № 18. P. 1753.
16. *Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Белоусова О.В.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1172.
17. *Hernandeza P.T., Kuznetsov M.V., Morozov I.G., Parkind I.P.* // Mater. Sci. Eng., B. 2019. № 244. P. 81. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.05.003
18. *Shafi K., Koltypin Y., Gedanken A.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 33. P. 6409.
19. *Fang J., Shama N., Tung L.D.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 7483.
20. *Rodriguez-Rodriguez A.A., Moreno-Trejo M.B., Melendez-Zaragoza M.J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 30. P. 12421. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.183
21. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
22. *Udhayaa P.A., Bessy T.C., Meena M.* // Mater. Today: Proceedings. 2019. V. 8. P. 169. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.096
23. *Mapossa A.B., Dantas J., Silva M.R.* // Arabian J. Chem. 2019. V. 30. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.09.003
24. *Jifeng Q., Tinghua Ch., Shi L. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2019. V. 30. P. 1198. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.01.021
25. *Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Schacht-Hernandez P. et al.* // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.012
26. *Zhang S., Jiang W., Li Y. et al.* // Sens. Actuators, B. 2019. V. 291. P. 266. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.090
27. *Chen D.H., He X.R.* // Mater. Res. Bull. 2001. № 36. P. 1369. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00620-1
28. *Hassan A., Khan M.A., Shahid M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 393. P. 56. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.033
29. *Velmurugan K., Venkatachalapathy V.S.K., Sendhilnathan S.* // Mater. Res. 2010. V. 13. P. 299. https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300005
30. *Gadkari A.B., Shinde T.J., Vasambekar P.N.* // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2010. V. 21. P. 96. https://doi.org/10.1007/s10854-009-9875-6
31. *Maaz K., Karim S., Mumtaz A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. № 321. P. 1838. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.098
32. *Трофимова Т.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др.* // Стекло и керамика. 2018. № 2. С. 38.
33. *Сайкова С.В., Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Самойло А.С.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 287.
34. *Chen C.C., Liao H.J., Cheng C.Y. et al.* // Biotechnol. Lett. 2007. V. 29. P. 391. https://doi.org/10.1007/s10529-006-9265-6
35. *Chen K.C., Wu J-Y., Huang C-C. et al.* // J. Biotechnol. 2003. V. 101. P. 241. https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00362-0
36. *Cho B.P., Yang T., Blankenship L.R. et al.* // Chem. Res. Toxicol. 2003. V. 16. P. 285. https://doi.org/10.1021/tx0256679
37. *Saykova D., Saikova S., Mikhlin Yu. et al.* // Metals. 2020. V. 10. № 1. P. 1075. https://doi.org/10.3390/met10081075
38. *Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 280 с.
39. *Сайкова С.В., Немкова Д.И., Пикурова Е.В., Самойло А.С.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1011.
40. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R. CRC Press, 2017. 2560 p.
41. *Yusmar A., Armitasari L., Suharyadi E.* // Mater. Today: proceedings. 2018. V. 5. P. 14955. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.037
42. *Sharifi I.* // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. № 15. P. 2397. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.008

OPTIMISATION OF NICKEL FERRITE PRODUCTION CONDITIONS FOR THE PREPARATION OF MAGNETIC COMPOSITE PHOTOCATALYSTS

D. I. Nemkova[a, *], S. V. Saikova[a, b], A. E. Krolikov[a], E. V. Pikurova[a, b], A. S. Samoilo[a]

[a] *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

[b] *Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

**e-mail: diana.saykova@mail.ru*

Ferrites of non-ferrous metals are promising magnetic catalysts that can be easily separated from the reaction mixture after use by applying a magnetic field. However, these materials have a fast electron-hole relaxation time, which reduces their activity in photoreactions. This problem is overcome by creating hybrid nanostructures based on ferrites, for example with zinc oxides. The catalytic activity of such structures depends highly on the method of their synthesis. In this work, the alkaline co-precipitation of Fe^{2+} and Ni^{2+} ions, which have similar values for hydroxides, was used to obtain stoichiometric and homogeneous nickel ferrite precursors. The influence of the reaction parameters on the purity of the nickel ferrite phase and the size of the particles was studied using the experimental design technique. Spherical nanoparticles 15.9 ± 1.1 nm in diameter were produced under the optimal conditions identified. Based on the obtained material, $NiFe_2O_4$/ZnO magnetic composites of different quantitative compositions were prepared. The photocatalytic activity of the hybrid structures was demonstrated by photodegradation of crystal violet dye.

Keywords: ferrite, zinc oxide, magnetic composites, photocatalysis, alkaline co-precipitation