

DOI: 10.18372/2310-5461.47.14938

УДК 661.87:54.057

Л. А. Фролова, канд. техн. наук, доц.
ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»
orcid.org/0000-0001-7970-2264
e-mail: 19kozak83@gmail.com

МАГНІТНІ, СТРУКТУРНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ $MeFe_2O_4$ ($Me = Ni, Mn, Zn$), ОТРИМАНИХ ПЛАЗМОВИМ МЕТОДОМ

Вступ

Шпінельні ферити 3d металів привертають увагу дослідників упродовж багатьох років як матеріали, що володіють специфічними оптичними, електричними, магнітними та каталітичними властивостями [1–3]. Шпінельні ферити із загальною формулою $MeFe_2O_4$ ($M = Co, Mn, Ni$ та ін.) мають значно кращі показники ніж їх консолідовані аналоги. Магнітні властивості феритів залежать від природи, складу, та концентрації катіонів [4–6].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Серед різноманітних шпінельних феритів провідне місце займають саме ферити нікелю, мангану та цинку. Для синтезу нанодисперсних феритів використовують різні технології. Наприклад, золь-гель, спільне осадження, механічне диспергування, гідротермальні методи [7–9]. Однак вищезазначені методи мають деякі недоліки такі як: складне апаратурне оформлення, високі енергозатрати, висока температура синтезу, тривалий час реакції. У даний час методи співосадження привернули чималий інтерес до виготовлення складних шпінельних феритів. У цього методу є значні переваги, такі як недорогі прекурсори, короткий час синтезу і високодисперсні неагреговані кінцеві продукти [10].

Сутність методу складається в спільному осадженні феруму (III) або феруму (II) та Me (II) гідроксидів додаванням лугів до розчинів відповідних солей. Таким чином, склад наноферитів синтезованих хімічним методом співосадження залежить від виду використовуваної солі, співвідношення катіонів, вихідного рН, природи окиснючого агенту [11].

В останні роки магнітні наноструктури шпінельного типу широко використовувались як ефективні матеріали у галузі екологічних застосувань, через їх фотокаталітичну активність, нетоксичність, хімічну стійкість, економічну доступність та можливість повторного використання.

У шпінельній структурі катіони Me^{2+} та Fe^{3+} займають тетраедричні (А) та октаедричні (В) положення відповідно.

Розрізняють три основних типи шпінельних структур, залежно від заповнення двовалентними та тривалентними катіонами А та В підґраток: нормальні, обернені та змішані. У нормальній шпінелі двовалентний і тривалентний катіони займають А і В позиції відповідно. У змішаній шпінелі А і В-позиції випадково заповнюються двовалентними та тривалентними катіонами. У оберненій шпінелі, ділянки А повністю зайняті тривалентними катіонами і ділянки В випадково зайняті двовалентними і тривалентними катіонами. Саме розташування катіонів по підґратках зумовлює функціональні властивості кінцевого продукту.

Шпінельні структури, що вміщують декілька катіонів, досліджено було недостатньо. Саме синтез композиційних феритів призводить до поліпшення їх фізичних властивостей. Наприклад, ферит нікелю добре відомий матеріал з помірною коерцитивністю та високою намагніченістю насиченості. Ферит мангану володіє низькою коерцитивністю, помірним намагнічуванням насичення у поєднанні з хорошою хімічною стійкістю, високою механічною твердістю [12]. Ці властивості, поряд із їх великою фізичною та хімічною стійкістю зумовлює їх широке використання. Розподіл катіонів Ni^{2+} , Mn^{2+} та Zn^{2+} на сайтах А та В має суттєвий вплив на магнітні та оптичні параметри [13].

Мета статті (постановка завдання)

Метою статті є отримання феритів методом співосадження з подальшою плазмовою обробкою, дослідження впливу зміни складу феритів $MeFe_2O_4$ ($Me = Ni, Mn, Zn$) на оптичні властивості, магнітні властивості та фотокаталітичну активність.

Для кількісного оцінювання впливу катіонів використовували симплексний метод планування експерименту.

Методика проведення експериментів

Ферум(II) сульфат, нікель сульфат, манган - сульфат, цинк сульфат, натрій гідроксид використовували аналітичної чистоти.

Ферити з загальною формулою MFe_2O_4 ($M = Zn, Ni, Mn$) були синтезовані з використанням плазмового методу. Рентгенограми зразків були отримані на приладі ДРОН-2.0 при монохроматичному $CoK \alpha$ -випромінюванні. Розмір кристалітів визначали за допомогою формули Дебая–Шерера. Для визначення оптичних властивостей порошкоподібних феритів використовували UF- VS-спектроскопію. Результати були використані для розрахунку енергії забороненої зони. Енергію забороненої зони визначали зі спектрів дифузного відбиття зразків використовуючи функцію Кубелки–Мунка.

Визначення магнітних характеристик проводилося за допомогою вібраційного магнітометра. ЕПР-спектри були отримані за допомогою радіо-спектрометра Radiopan SE/X-2543. Для характеристики сигналів ЕПР використовували інтенсивність та ширину сигналу.

Дослідження процесу каталітичного розкладання метиленового синього проводили у скляній посудині за температурами 25 °С при постійному струшуванні. У якості джерела опромінення була використана УФ-лампа ДКВ9 з ефективним спектральним діапазоном 180–275 нм.

Інтенсивність ультрафіолетового випромінювання становила близько 3 мВт/см². Лампа розташовувалася над розчином на відстані 10 см від її поверхні.

Перед додаванням каталізатора максимальне поглинання модельного розчину вимірювали за допомогою УФ-спектрофотометра в діапазоні 200–900 нм. Зміну початкової оптичної густини контролювали, відбираючи аліквоту розчину через рівні проміжки часу і піддаючи спектроскопічному аналізу.

Концентрацію МС визначали спектрофотометрично за допомогою спектрометра UV 5800 PC. Ступінь розкладання розраховували по зменшенню концентрації МС у водному розчині за формулою:

$$\% X = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100\%}{C_0} \quad (1)$$

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

Для вивчення впливу катіонного складу на властивості феритів було використано симплекс-решітчастий план, який потребує мінімальної кількості експериментів для вивчення впливу факторів на вибрані функції відгуку. Молярні концентрації нікелю, марганцю та цинку відповідно були обрані як фактори x_1, x_2, x_3 . План експерименту показаний у табл. 1.

Таблиця 1

Матриця планування симплекс-решітчастого методу {3,3}

№ зразка	Ni	Mn	Zn	y
1	1,00	0	0	y_1
2	0,667	0,33	0	y_{122}
3	0,333	0,667	0	y_{112}
4	0	1,00	0	y_2
5	0	0,667	0,33	y_{223}
6	0	0,333	0,667	y_{233}
7	0	0	1,00	y_3
8	0,33	0	0,667	y_{133}
9	0,667	0	0,333	y_{113}
10	0,333	0,333	0,333	y_{123}

Діаграми «властивості-склад» були зображені за допомогою ізоліній. Функціями відгуку були коерцитивна сила (H_c), Ерстед; намагніченість насичення (M_s), А м²/кг; a — параметр решітки, А; $X_{МС}$ — ступінь розкладання метиленового синього, %; E — енергія забороненої зони, еВ; I — інтенсивність піку ЕПР спектру, відн. од.

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

Аналіз та обговорення результатів

На рис. 1 представлені рентгенограми порошків фериту нікелю, фериту марганцю і фериту

цинку. Рентгенівські дифрактограми мають індексовані піки (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (531) і (444), як показано на рис. 1. Індексовані піки відповідають типовій фазі шпінелі, яка добре узгоджується з картками JCPDS № 22-1086, 10-0325, 88-1965.

Рентгенограми показують зменшення інтенсивності та розширення піка, зі збільшенням концентрації мангану (зразок 4). Слабке дифузне розсіювання на малих кутах свідчить про присутність в досліджених матеріалах поряд з кристалічними фазами невеликої кількості речовини в

рентгеноаморфному стані. Крім того, на рентгенограмі 7 зразку спостерігаються слабкі піки, які

свідчать про вміст у дослідженій пробі невеликої кількості гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

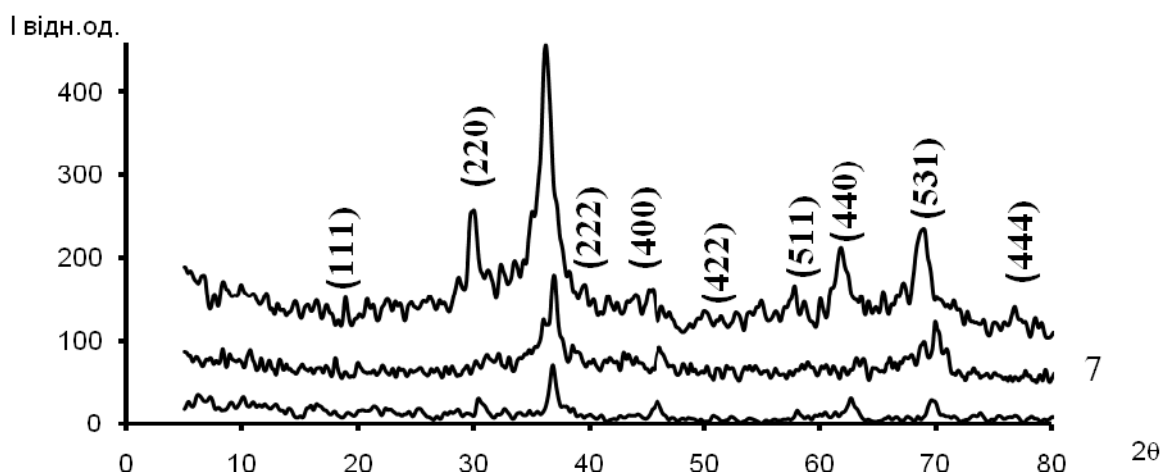


Рис. 1. Рентгенограми феритів (зразки 1, 4, 7)

Параметр решітки зменшується у міру збільшення концентрації нікелю. Мінімальні значення відповідають подвійним складам складних манган-нікелевих феритів. Більш різко виражене збільшення параметра решітки спостерігається для зразків 1–4, невелике для 4–7 і зменшення для 8–10. Це показує на заміну меншого іону Ni^{2+} ($0,69 \text{ \AA}$) більшим іоном Mn^{2+} ($0,80 \text{ \AA}$) і Mn^{2+} ($0,80 \text{ \AA}$) на Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) відповідно (рис. 2).

Магнітні характеристики матеріалу є найважливішими властивостями, які визначаються шляхом запису кривих намагнічування при кімнатній температурі.

Різні параметри, такі як намагніченість насичення (M_s) і коерцитивна сила (H_c), виведені з кривих намагнічування, наведені на рис. 3, 4. Із рис. 3 видно, що коерцитивна сила для всіх зразків має невеликі значення.

Крім того, намагніченість насичення MnFe_2O_4 набагато вища, ніж в інших зразках (M_s становить $111,8 \text{ A m}^2/\text{кг}$ для MnFe_2O_4 , для ZnFe_2O_4 $M_s = 3,94 \text{ A m}^2/\text{кг}$). Для оцінки оптичних властивостей феритів були отримані спектри дифузного відбиття. Усі 10 зразків показали інтенсивну смугу поглинання в УФ області електромагнітного спектру. Ширина забороненої зони в зразках визначалася за рівнянням

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E)^n, n = 2,$$

де α — коефіцієнт поглинання; ν — частота світла; E — енергія забороненої зони, eВ; A — константа пропорційності.

Ширина забороненої зони, розрахована для MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 становила відповідно 1,59 eВ, 1,92 eВ, 2,2 eВ. Енергія забороненої зони феритів показана в табл. 2.

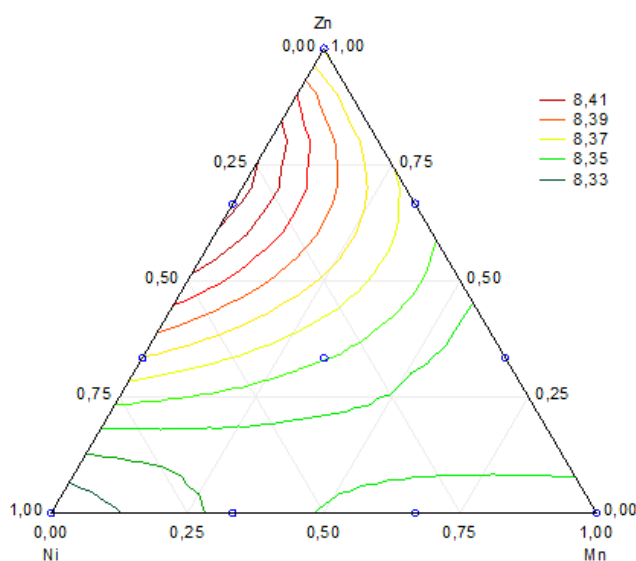


Рис. 2. Залежність параметра решітки від складу феритів

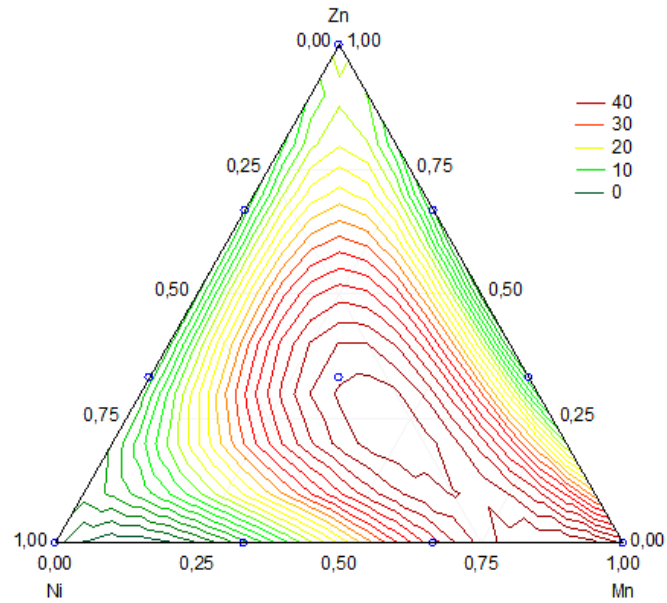


Рис. 3. Залежність коерцитивної сили від складу для зразків (табл. 1)

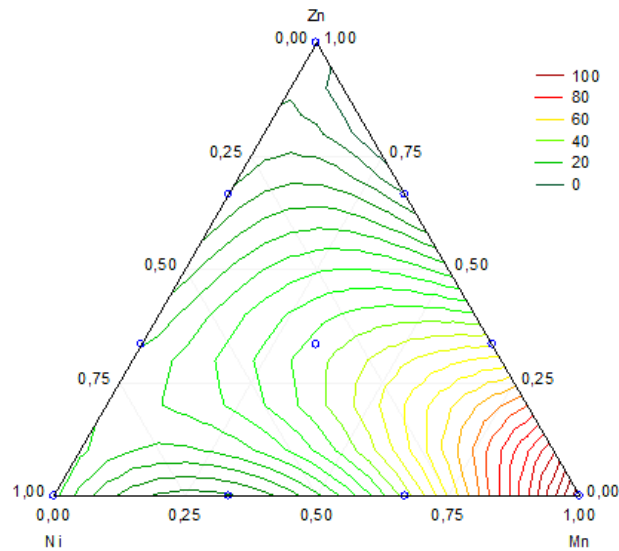


Рис. 4. Залежність намагніченості насичення феритів від складу для зразків (табл. 1)

Таблиця 2

Результати проведення експерименту

N	Ni	Mn	Zn	H_c , Ерстед	M_s , Ам ² /кг	I_R , відн. од	a , А	X_{MC} , %	E , еВ
1	1	0	0	2	26,05	2429	8,3209	96,44	1,92
2	0,667	0,333	0	8	7,35	2282	8,3408	76,13	1,7
3	0,333	0,667	0	38	41,69	2327	8,3583	95,04	1,8
4	0	1	0	41	111	2322	8,3592	44,58	1,55
5	0	0,667	0,333	8	47,7	2851	8,343	81,75	1,71
6	0	0,333	0,667	8	3,75	2439	8,366	88,9	1,82
7	0	0	1	19	3,93	3008	8,3689	24,43	2,2
8	0,333	0	0,667	9	7,7	3692	8,4231	95,31	1,88
9	0,667	0	0,333	7	19	3824	8,3795	74,47	1,82
10	0,3333	0,3333	0,3333	44	37,8	2103	8,36025	81,81	1,7

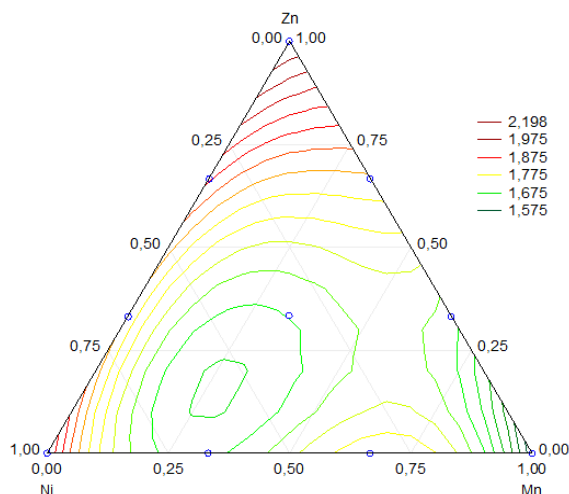


Рис. 5. Залежність енергії забороненої зони від складу для зразків (табл. 1)

Енергія збільшується зі збільшенням вмісту катіонів цинку. Значна зміна значень енергії забороненої зони може спостерігатися завдяки розбіжності в середньому розмірі кристалітів, постійній решітці, фазовій чистоті, кількості валентних електронів та деформації кристалічної решітки.

Співставлення діаграм залежностей енергії забороненої зони від складу та інтенсивністю піку ЕПР-спектра дає змогу визначити, який з вищезазначених факторів є найвпливовішим.

Результати обробки спектрів електронного парамагнітного резонансу фотокаталізаторів показані на рис. 6. В якості критерію оцінювання були обрані два показника — інтенсивність піку ЕПР-спектра і значення резонансної частоти. Іони Zn^{2+} з повністю заповненою d -орбітальною здійснюють внесок в сигнал ЕПР-спектра у випадку збудженого стану. Залежність інтенсивності піку від кількостей електронів на останній орбіталі чітко простежується. Кількість d електронів становить для атомів мангану 5, нікелю 8, цинку 10.

Дослідження фотокаталітичної активності феритів показали, що ступінь розкладання МС у присутності феритових фотокаталізаторів становила 90–96 % протягом 60 хв після УФ. УФ-ВС спектр МС містить 4 піка поглинання при 665 нм, 615 нм, 295 нм і 246 нм. Значний пік при 664 нм знаходився у видимій частині електромагнітного спектра з плечем при 615 нм, а два інших піка спостерігаються в УФ області.

Результати для деградації МС у присутності всіх феритів представлені в табл. 2.

Типові спектри поглинання для $Ni_{0,33}Zn_{0,33}Mn_{0,33}Fe_2O_4$ показані на рис. 7.

Також з рис. 8 видно, що фотокаталітична активність феритів збільшується зі збільшенням кількості іонів нікелю.

Деградація МС збільшується з 44 % для $MnFe_2O_4$ до 96 % для $Ni_{0,33}Mn_{0,66}Fe_2O_4$ та $Ni_{0,33}Zn_{0,66}Fe_2O_4$ після 60-хвилинного опромінення в УФ світлі.

Результати реакційної здатності індивідуальних феритів, значно нижче подвійних та потрійних складів (табл. 2).

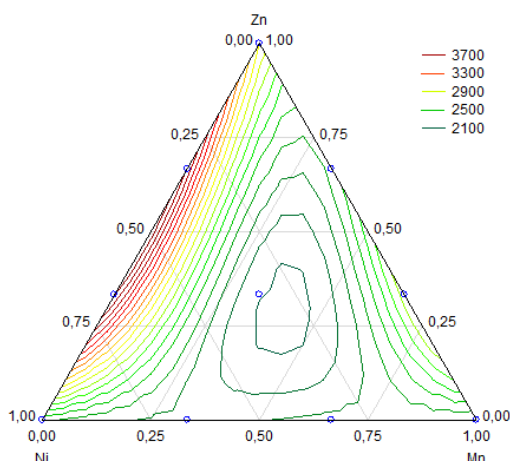


Рис. 6. Залежність інтенсивності піку на ЕПР-спектрі від складу для зразків (табл. 1)

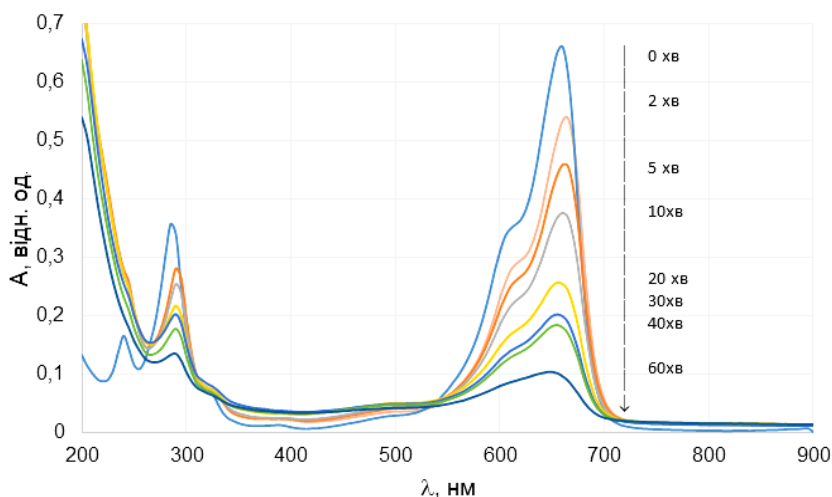


Рис. 7. Спектри поглинання розчинів метиленового синього у присутності фотокаталізатора $\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$

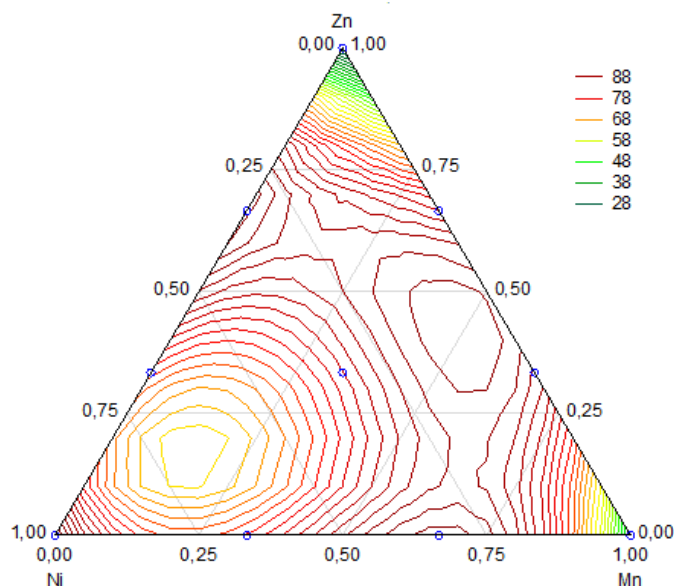


Рис. 8. Залежність ступеню розкладання МС від складу для зразків (табл. 1)

Висновки

Для використання в якості фотокаталізаторів ферити MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$) були синтезовані комбінованим методом співосадження і подальшої плазмової обробки.

Закономірності зміни властивостей феритів були вивчені симплекс-решітчастим методом планування експерименту. Отримані дисперсні ферити були охарактеризовані за допомогою рентгенофазового аналізу, ЕПР-спектроскопії, УФ-спектроскопії, вібраційної магнітометрії. Було встановлено роль катіону в процесі розкладання метиленового синього. Найбільш ефективним каталізаторами були нікельвміщуючі ферити. Синтезовані зразки, що вміщують нікель та манган мають високі магнітні властивості, що забезпечує легкість відокремлення від водного розчину під дією зовнішнього магнітного поля.

Інтенсивність піку ЕПР спектру та енергія забороненої зони корелюють між собою. А ступінь деградації МС обернено пропорційна енергії забороненої зони.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ali M. A., Khan M. N. I., Chowdhury F. U. Z., Hossain M. M., Hossain A. A., Rashid R., Uddin M. Yttrium-substituted Mg–Zn ferrites: correlation of physical properties with Yttrium content, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. no. 30(14). 13258–13270. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01689-z>
2. Ershadi Afshar L., Chaibakhsh, N., & Moradi-Shoeili Z. Treatment of wastewater containing cytotoxic drugs by CoFe_2O_4 nanoparticles in Fenton/ozone oxidation process. *Separation Science and Technology*. 2018. no. 53(16). 2671–2682. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1461113>

3. **Chithra M.**, Anumol C. N., Argish V., Sahu B., Sahoo S. C. Tailoring magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles by different divalent cation substitution, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. no. 29(1). Pp. 813–822. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7976-1>

4. **Pathania A.**, Bhardwaj S., Thakur S. S., Mattei J. L., Queffelec P., Panina L. V., Thakur A. Investigation of structural, optical, magnetic and electrical properties of tungsten doped NiZn nano-ferrites, *Physica B: Condensed Matter*. 2018. no.531. Pp. 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.008>

5. **Maksoud M. A.**, El-Sayyad G. S., Abokhadra A., Soliman L. I., El-Bahnasawy H. H., Ashour A. H. Influence of Mg²⁺ substitution on structural, optical, magnetic, and antimicrobial properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. no. 31(3). Pp. 2598–2616. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02799-4>

6. **Sanatombi S.**, Sumitra, S., & Ibetombi, S. Influence of sintering on the structural, electrical, and magnetic properties of Li–Ni–Mn–Zn ferrite synthesized by citrate precursor method, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*. 2018, no. 42(4). Pp. 2397–2406. <https://doi.org/10.1007/s40995-017-0405-8>

7. Melo R. S., Banerjee P., Franco A. Hydrothermal synthesis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles: optical and magnetic properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. no. 29(17). Pp. 14657–14667. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9602-2>

8. **Jalaiah K.**, Babu K. V. Structural, magnetic and electrical properties of nickel doped Mn-Zn spinel ferrite synthesized by sol-gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. no.423. 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.114>

8. **Kalam A.**, Al-Sehemi A. G., Assiri M., Du G., Ahmad T., Ahmad I., Pannipara M. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light, *Results in physics*. 2018. no. 8. Pp. 1046–1053. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.045>

9. **Vinosh P. A.**, Xavier B., Anceila D., Das S. J. Nanocrystalline ferrite (MFe₂O₄, M= Ni, Cu, Mn and Sr) photocatalysts synthesized by homogeneous Coprecipitation technique, *Optik*. 2018. no.157. 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.016>

10. **Tyagi A. K.**, Ahlawat D. S. Influence of pH variation on structural and magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles synthesized by auto combustion method, *Oriental Journal of Chemistry*. 2017. no. 33(1), Pp. 296–303. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/330135>

11. **Li M.**, Gao Q., Wang T., Gong Y. S., Han B., Xia K. S., Zhou C. G. Solvothermal synthesis of Mn_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles with interesting physico-chemical characteristics and good catalytic degradation activity, *Materials & Design*. 2016. no. 97. Pp. 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.103>

12. **Lima-Tenório M. K.**, Tenório-Neto E. T., Hechenleitner A. A. W., Fessi H., Pineda E. A. G. CoFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ nanoparticles: an overview about structure, properties, synthesis and biomedical applications, *Journal of Colloid Science and Biotechnology*. 2016. no.5(1). 45–54. <https://doi.org/10.1166/jcsb.2016.1135>

Фролова Л. А.

МАГНІТНІ, СТРУКТУРНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ MeFe₂O₄ (Me = Ni, Mn, Zn), ОТРИМАНИХ ПЛАЗМОВИМ МЕТОДОМ

Шпінельні ферити перехідних металів привертають увагу дослідників впродовж багатьох років. Нанодисперсні ферити володіють специфічними оптичними, електричними, магнітними та каталітичними властивостями. Магнітні властивості феритів залежать від природи, складу, та концентрації катіонів металів. У даній роботі були синтезовані композиційні ферити MeFe₂O₄ (Me = Zn, Ni, Mn) плазмовим методом. Основні характеристики отриманих зразків було визначено за допомогою рентгенофазового аналізу, вібраційної магнітометрії, ЕПР спектроскопії, UV-VS спектроскопії. Для вивчення впливу катіонного складу на властивості феритів було використано симплекс-регітчастий план, який вимагає мінімальної кількості експериментів для вивчення впливу факторів на вибрані функції відгуку. Встановлено, що отримані наночастинки феритів мають шпінельну структуру. Параметр реїттки залежить від вмісту катіонів. Мінімальні значення відповідають подвійним складам манган-нікелевих феритів. Магнітні властивості, такі як намагніченість насичення та коерцитивна сила, значно змінюється в залежності від концентрації катіонів. Коерцитивна сила для всіх зразків має невеликі значення. Крім того, намагніченість насичення MnFe₂O₄ набагато вище, ніж в інших зразках (Ms становить 111,8 А м²/кг для MnFe₂O₄, для ZnFe₂O₄ Ms = 3,94 А м²/кг).

Фотокаталітичну активність сполук вивчали в реакції розкладання метиленового синього, який використовували як модельний органічний забруднювач. Фотокаталітична активність феритів збільшується зі збільшенням кількості іонів нікелю. Ступінь деградації метиленового синього збільшується з 44 % для MnFe₂O₄ до 96 % для Ni_{0,33}Mn_{0,66}Fe₂O₄ та Ni_{0,33}Zn_{0,66}Fe₂O₄ після 60-хвилинного опромінення в УФ світлі.

Інтенсивність піку ЕПР спектру та енергія забороненої зони корелюють між собою. Ступінь деградації метиленового синього обернено пропорційна енергії забороненої зони.

Ключові слова: ферити; фотокаталіз; рентгенофазовий аналіз; ЕПР спектри.

Frolova L.

MAGNETIC, STRUCTURAL, AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF FERRITES MeFe_2O_4 (Me = Ni, Mn, Zn), OBTAINED BY PLASMA METHOD

Spinel ferrites of transition metals have been attracting the attention of researchers for many years. Nanodispersed ferrites have specific optical, electrical, magnetic and catalytic properties. The magnetic properties of ferrites depend on the nature, composition, and concentration of cations. In this work, composite ferrites MeFe_2O_4 (Me = Zn, Ni, Mn) were synthesized by the plasma method. The main characteristics of the obtained samples were determined by X-ray phase analysis, vibration magnetometry, EPR spectroscopy, UV-VS spectroscopy. To study the influence of the cationic composition on the properties of ferrites, a simplex lattice plan was used, which requires a minimum number of experiments to study the influence of factors on the selected response functions. It was found that the obtained ferrite nanoparticles have a spinel structure. The lattice parameter depends on the cation content. The minimum values correspond to the double compositions of manganese-nickel ferrites. Magnetic properties, such as saturation magnetization and coercive force, vary considerably depending on the concentration of cations. The coercive force for all samples is of small importance. In addition, the saturation magnetization of MnFe_2O_4 is much higher than in other samples (M_s is 111.8 Emu/g for MnFe_2O_4 , for ZnFe_2O_4 $M_s = 3.94$ Emu/g).

The photocatalytic activity of the compounds was studied in the decomposition reaction of methylene blue, which was used as a model organic pollutant. The photocatalytic activity of ferrites increases with increasing number of Ni ions. The degree of degradation of methylene blue increases from 44% for MnFe_2O_4 to 96% for $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_2\text{O}_4$ after 60 minutes of irradiation in UV light.

The intensity of the EPR peak spectrum and the band gap energy correlate with each other. The degree of degradation of MB is inversely proportional to the band gap.

Keywords: ferrites; photocatalysis; X-ray phase analysis; EPR spectra.

Фролова Л. А.

МАГНИТНЫЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ MeFe_2O_4 (Me = Ni, Mn, Zn), ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Шпинельные ферриты переходных металлов привлекают внимание исследователей на протяжении многих лет. Нанодисперсные ферриты обладают специфическими оптическими, электрическими, магнитными и каталитическими свойствами. Магнитные свойства ферритов зависят от природы, состава, и концентрации катионов. В данной работе были синтезированы композиционные ферриты MeFe_2O_4 (Me=Zn, Ni, Mn) плазменным методом. Основные характеристики полученных образцов были определены с помощью рентгенофазового анализа, вибрационной магнитометрии, ЭПР спектроскопии, УФ-ВС спектроскопии. Для изучения влияния катионного состава на свойства ферритов было использовано симплекс-решетчатое планирование эксперимента, требующее минимальное количество экспериментов для изучения влияния факторов на выбранные функции отклика. Установлено, что полученные наночастицы ферритов имеют шпинельную структуру. Параметр решетки зависит от содержания катионов. Минимальные значения соответствуют двойным составам марганец-никелевых ферритов. Магнитные свойства, такие как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, значительно изменяются в зависимости от концентрации катионов. Коэрцитивная сила для всех образцов имеет небольшие значения. Кроме того, намагниченность насыщения MnFe_2O_4 гораздо выше, чем в других образцах (M_s составляет 111,8 А м² / кг для MnFe_2O_4 , для ZnFe_2O_4 $M_s = 3,94$ А м² / кг).

Фотокаталитическую активность соединений изучали в реакции разложения метиленового синего, который использовали как модельный органический загрязнитель. Фотокаталитическая активность ферритов возрастает с увеличением количества ионов никеля. Степень деградации метиленового синего увеличивается с 44% для MnFe_2O_4 до 96% для $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после 60-минутного облучения в УФ свете.

Интенсивность пика ЭПР спектра и энергия запрещенной зоны коррелируют между собой. Степень деградации метиленового синего обратно пропорциональна значению энергии запрещенной зоны.

Ключевые слова: ферриты; фотокатализ; рентгенофазовый анализ; ЭПР спектры.

Стаття надійшла до редакції 20.08.2020 р.

Прийнято до друку 28.09.2020 р.