

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Ляковська Марія Романівна

УДК: 546.723 + 541.18 + 628.16

ДИСЕРТАЦІЯ
“ЗЕЛЕНИЙ” СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ ТА АДСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОБАЛЬТ-ЦИНКОВИХ ФЕРИТІВ

Спеціальність 102 Хімія

Галузь знань 10 Природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М.Р. Ляковська

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

Івано-Франківськ – 2025

АНОТАЦІЯ

Лясковська М. Р. “Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових феритів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Робота виконана на кафедрі хімії та на базі навчально-наукового центру хімічного матеріалознавства та нанотехнологій, Карпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню кобальт-цинкових феритів, синтезованих із використанням підходу «зеленої» хімії. У роботі досліджено вплив типів природних рослинних екстрактів (Гінкго білоби (*Ginkgo Biloba*), винограду, фізалісу) як відновників і стабілізаторів на структурні характеристики, катіонний розподіл, морфологію поверхні, а також на адсорбційні властивості та каталітичну активність наночастинок феритів. У порівнянні із звичайними хімічними та фізичними методами, «зелений синтез» пропонує багато переваг: простий та легкий виробничий процес, швидкість синтезу, економічна вигода та менше шкідливих відходів. Підібрано нові паливні агенти рослинного походження та вихідні реагенти, для максимально екологічного синтезу магнітокерованих адсорбентів та каталізаторів на основі кобальтового фериту. Вибір рослин для «зеленого» синтезу здійснювався на основі аналізу літературних джерел, а також з урахуванням доступності рослинної сировини, простоти культивування, економічної доцільності та потенціалу подальшого використання синтезованих матеріалів.

У першому розділі представлено огляд літератури з описом методів “зеленого” синтезу шпінельних феритів, вплив вихідних солей металів та рослинних відновників на властивості шпінельних феритів. Описано чинники,

які можуть вплинути на адсорбційну здатність шпінельних феритів. Описано механізми, що відбуваються на поверхні каталізаторів шпінельної структури, які сприяють ефективному видаленню органічних забрудників із водного середовища. Велика увага приділена каталітичному розкладу гідроген пероксиду, який відбувається за Фентон-подібним механізмом. Особливістю, цього механізму є утворення активних радикалів, які сприяють ефективному розкладу шкідливих органічних забрудників.

У другому розділі описано методики приготування рослинних екстрактів та синтезу шпінельних феритів. Детально описано методи аналізу структури та морфології синтезованих матеріалів, такі як X-променеви́й аналіз, ІЧ-спектроскопія, спектроскопія Мессбауера, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія, аналіз питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту. Також детально представлено опис методик адсорбційних та каталітичних досліджень. Особливу увагу приділено опису триелектродної системи та застосуванню хроноамперометрії для фіксації змін струму при додаванні гідроген пероксиду з метою оцінки здатності синтезованих каталізаторів до генерації активних радикалів, відповідальних за руйнування молекул барвника.

У третьому розділі описано “зелений” синтез наночастинок фериту кобальту з двох типів кобальтвмісних солей з використанням екстракту *Cydonia oblonga* та досліджено вплив вихідних реагентів на структуру, катіонний розподіл та морфологію синтезованих зразків. Встановлено, що розмір кристалітів для обох зразків складає приблизно 8 нм. Показано, що довжина тетраедричних зв'язків М–О менша, ніж октаедричних, тому значення силових констант K_T більші, ніж констант K_O . Скануюча електронна мікроскопія підтвердила більшу пористість фериту, синтезованого із використанням кобальт(II) ацетату.

У четвертому розділі описано синтез кобальт-цинкових феритів складу $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$ з кроком 0,2) з використанням екстракту листя *Ginkgo Biloba*. Досліджено морфологію, структуру, пороховано кристалохімічні

параметри, розмір кристалітів та катіонний розподіл, досліджено адсорбційну здатність синтезованих зразків на прикладі модельного забрудника – барвника Конго червоного. Встановлено, що розмір кристалітів, аніонний параметр, об'єм елементарної комірки зростає зі збільшенням вмісту іонів Zn(II). Показано, що зразок $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ продемонстрував значне зростання адсорбційної активності, що зумовлено особливостями катіонного розподілу в його структурі. Запропоновано механізм адсорбції на активних центрах, який узгоджується з моделлю Фрейндліха, що свідчить про гетерогенний характер поверхні адсорбенту. Адсорбція барвника Конго червоного відбувається за донорно-акцепторним механізмом на позитивно заряджених активних центрах – іонах Fe^{3+} , локалізованих в тетраедричних позиціях шпінельної структури.

У п'ятому розділі дисертації описано синтез кобальт-цинкових феритів з використанням екстракту виноградних шкірок. Досліджено структуру, розподіл катіонів, морфологію та заряд поверхні синтезованих зразків. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Zn(II) покращується адсорбційна здатність аніонних забрудників, що пов'язано зі зростанням заряду поверхні при легуванні іонами цинку(II). Досліджено каталітичну активність синтезованих зразків на прикладі каталітичного розкладу гідроген пероксиду з метою руйнування молекул барвника Конго червоного. Для електрохімічного визначення каталітичної активності в середовищі барвника було сформовано триелектродну систему. Встановлено закономірність збільшення амплітуди стрибка струму при послідовному пропусканні струму та фіксованому додаванні гідроген пероксиду до розчину барвника. Виявлено кореляцію між величиною стрибка струму та константою швидкості розкладу H_2O_2 під час каталізу. Досліджено, що найвищу активність продемонстрував зразок із вмістом цинку $x=0,4$, який забезпечує повний розклад гідроген пероксиду протягом 30 хв від початку реакції та характеризується найвищим стрибком струму.

У шостому розділі описано вплив екстракту фізалісу на структуру, морфологію, катіонний розподіл, адсорбційну здатність, каталітичну активність та амперометричні характеристики кобальтового фериту. Синтезовано зразки

фериту кобальту з використанням екстрактів різних частин фізалісу – плодів, лушпиння та їх комбінації (плодів та лушпиння). Аналіз розміру кристалітів за формулою Шеррера та методом Вільямсона-Холла показує, що найменші кристаліти утворюються у зразку $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$, синтезованому з використанням екстракту плодів фізалісу. Це свідчить про те, що використання екстракту плодів, як відновника, уповільнює ріст кристалітів, що призводить до менших розмірів кристалітів. І навпаки, зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, синтезований з використанням екстракту лушпиння фізалісу, демонструє найбільший розмір кристалітів, що корелює з вищою температурою синтезу, зумовленою дією більш активного відновника. Це у свою чергу впливає на магнітні властивості та ефективність переносу електронів. За даними мессбауерівської спектроскопії зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ проявляє парамагнітну поведінку за кімнатної температури, на відміну від зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, які характеризуються феромагнітними властивостями. Виявлено, що пропускання струму корелює з константою швидкості розкладу гідроген пероксиду під час каталізу та зростає в такій послідовності: $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$. Встановлено, що під час золь-гель синтезу поверхня феритів функціоналізується залишками рослинних екстрактів, що робить зразки біосумісними і відкриває перспективи їх подальшого застосування в медицині та біохімії.

У сьомому розділі наведено узагальнену інформацію щодо впливу рослинного екстракту та катіонного заміщення на морфологічні, структурні та адсорбційно-каталітичні властивості синтезованих зразків. Зразки, синтезовані з використанням різних екстрактів, показують утворення CoFe_2O_4 з різним розподілом катіонів. Встановлено, що розподіл іонів цинку між тетраедричними та октаедричними позиціями залежить від використаного рослинного відновника. Також з'ясовано, що ступінь розкладу гідроген пероксиду прямо корелює з розміром кристалітів та обернено – з розміром агломератів. У випадку ж адсорбційної здатності спостерігається зворотній результат: кращу адсорбційну здатність мають зразки з меншим розміром кристалітів та присутністю іонів Co(II) в А-позиціях.

Ключові слова: «зелений» синтез, шпінель, адсорбція, каталізатор, гідроген пероксид, окиснювальна деградація, наночастинки, кобальтовий ферит, формування фериту, кобальт-цинковий ферит, Мессбауерівська спектроскопія, X-променевий аналіз, ІЧ-спектроскопія, очищення води, барвник Конго червоний.

ABSTRACT

Liaskovska M. R. “Green” synthesis, structural parameters and adsorption-catalytic properties of cobalt-zinc ferrites. – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

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

The work was performed at the Department of Chemistry and on the basis of the Educational and Scientific Center of Materials Science and Nanotechnologies, Vasyl Stefanyk Carpathian National University.

The dissertation is devoted to the study of cobalt-zinc ferrites synthesized using a “green chemistry” approach. The work investigates the influence of types of natural plant extracts (*Ginkgo Biloba*, grape, physalis) as reducing agents and stabilizers on the structural characteristics, cation distribution, surface morphology, as well as on the adsorption properties and catalytic activity of ferrite nanoparticles.

Compared to traditional chemical and physical methods, "green synthesis" provides many benefits: a simple and easy production process, faster synthesis, cost savings, and less harmful waste. New plant-based fuel agents and precursors were chosen for the environmentally-friendly synthesis of magnetically controlled adsorbents and catalysts based on cobalt ferrite. The selection of plants for "green" synthesis was based on an analysis of scientific literature, as well as considerations of raw material availability, ease of cultivation, cost-effectiveness, and the potential for future use of the synthesized materials.

The first section presents a literature review describing methods for the “green” synthesis of spinel ferrites, the influence of starting metal salts and plant reducing agents on the properties of spinel ferrites. Factors that can affect the adsorption capacity of spinel ferrites were described. Mechanisms occurring on the spinel surface and contributing to the effective removal of organic pollutants from the aqueous environment were described. Special attention was paid to the catalytic decomposition of hydrogen peroxide, which occurs according to the Fenton-like mechanism. A feature of this mechanism is the formation of radicals, which contribute to the effective decomposition of harmful organic pollutants.

The second section describes the methods of plant extract preparation and the synthesis of spinel ferrites. Methods of structure and morphology analysis are described in detail, such as X-ray analysis, IR spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, and analysis of specific surface area by the nitrogen adsorption/desorption method. The description of adsorption and catalytic experiments is presented in detail. Particular attention was paid to describing the three-electrode system and using chronoamperometry to record current changes upon the addition of hydrogen peroxide, to assess the ability of the synthesized catalysts to generate radicals responsible for the degradation of dye molecules.

The third section describes the “green” synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using two types of cobalt-containing salts and *Cydonia oblonga* extract. The influence of the starting reagents on the structure, cation distribution, and morphology of the synthesized samples was investigated. It was found that the crystallite size for both samples is approximately 8 nm. It is shown that the lengths of tetrahedral M–O bonds are shorter than those of octahedral bonds. Therefore, the force constants K_T are larger than K_O . SEM confirmed the higher porosity of ferrite synthesized using cobalt (II) acetate.

The fourth section describes the synthesis of cobalt-zinc ferrites of the composition $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$ with a step of 0.2) using the extract of *Ginkgo Biloba* leaf. The morphology and structure were studied, and crystallochemical

parameters, crystallite size, and cation distribution were calculated. The adsorption capacity of the synthesized samples was studied using the example of a model pollutant – Congo red dye. It was found that the crystallite size, anionic parameter, and unit cell volume increase with increasing Zn(II) ion content. It is shown that the $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sample demonstrates a significant increase in adsorption capacity, which is due to the peculiarities of the cation distribution in its structure. An adsorption mechanism has been proposed, which is consistent with the Freundlich model, indicating the heterogeneous nature of the adsorbent surface. The adsorption of Congo red dye occurs by a donor-acceptor mechanism on positively charged active centers of Fe^{3+} ions, localized in tetrahedral positions of the spinel structure.

The fifth chapter of the dissertation describes the synthesis of cobalt-zinc ferrites using grape skin extract. The structure, cation distribution, morphology, and surface charge of the synthesized samples have been studied. It was found that with increasing Zn content, the adsorption capacity of anionic pollutants improves, which is associated with an increase in the surface charge upon doping with zinc (II) ions. The catalytic activity of the synthesized samples was evaluated through the decomposition of hydrogen peroxide, used to generate reactive species responsible for the degradation of Congo red dye molecules. For the electrochemical evaluation of catalytic activity in the dye solution, a three-electrode system was employed. A consistent increase in the current jump amplitude was observed upon sequential current application and controlled addition of hydrogen peroxide to the dye solution. A correlation was found between the magnitude of the current jump and the rate constant of H_2O_2 decomposition during catalysis. It was determined that the highest activity was exhibited by the sample with a zinc content of $x=0.4$, which ensured complete decomposition of hydrogen peroxide within 30 minutes from the start of the reaction and was characterized by the largest current jump.

The sixth section describes the effect of physalis extract on the structure, morphology, cation distribution, adsorption capacity, and catalytic activity of cobalt ferrite. Cobalt ferrite samples were synthesized using extracts of different parts of physalis – fruits, husk, and their combination (fruits and husk). Analysis of crystallite

size using the Scherrer formula and the Williamson-Hall method shows that the smallest crystallites are formed in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ sample synthesized using the extract of physalis fruits. This indicates that the use of the fruit extract as a reducing agent slows down the growth of crystallites, which leads to smaller crystallite sizes. Conversely, the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ sample, synthesized using the extract of physalis husk, exhibits the largest crystallite size, which correlates with the higher synthesis temperature due to the action of a more active reducing agent. Crystallite size analysis by both the Scherrer formula and the Williamson-Hall method shows that the smallest crystallites formed in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ sample, synthesized using physalis fruit extract. This indicates that the use of the fruit extract as a reducing agent slows down the crystallite growth, resulting in smaller crystallite sizes. Conversely, the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ sample, synthesized using physalis husk extract, exhibits the largest crystallite size, which correlates with the higher synthesis temperature due to the more active reducing agent. This, in turn, affects the magnetic properties and electron transfer efficiency. According to Mössbauer spectroscopy, the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ sample is paramagnetic at room temperature, unlike the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ samples, which are characterized by ferromagnetic properties. It was found that the current transmission correlates with the rate constant of hydrogen peroxide decomposition during catalysis and increases in the following sequence: $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$. It has been established that, during sol-gel synthesis, the surface of ferrites is functionalized with residues of plant extracts, which makes the samples biocompatible and allows their application in medicine and biochemistry in the future.

The *seventh section* provides generalized information on the influence of plant extract and cation substitution on the morphological, structural, and adsorption-catalytic properties of the synthesized samples. Samples synthesized using different extracts show the formation of CoFe_2O_4 with different cation distributions. It was found that the distribution of zinc ions between tetrahedral and octahedral positions depends on the used plant reducing agent. It was also found that the degree of hydrogen peroxide decomposition directly correlates with the size of crystallites and inversely with the size of agglomerates. In the case of adsorption capacity, the opposite result is observed:

samples with a smaller crystallite size and the presence of Co(II) ions in the A-sites demonstrate the best adsorption capacity.

Keywords: green synthesis, spinel, adsorption, catalyst, hydrogen peroxide, oxidative degradation, nanoparticles, cobalt ferrite, ferrite formation, cobalt-zinc ferrite, Mössbauer spectroscopy, X-ray analysis, IR spectroscopy, water purification, Congo Red dye.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

1. Tatarchuk T., **Liaskovska M.**, Kotsyubynsky V., Bououdina M. (2018). Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using *Cydonia oblonga* extract: structural and Mössbauer studies. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 672(1), 54-66. (**SCOPUS, Web of Science, Q3**) (Здобувач провела аналіз літературних джерел, синтезувала ферити кобальту, взяла участь в аналізі та обговоренні результатів експериментів, підготувала статтю до друку).

DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542107>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85067282295&origin=recordpage>

ISSN: 1542-1406

2. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T., Bououdina M., Mironyuk I. (2019). Green Synthesis of Magnetic Spinel Nanoparticles. *Springer Proceedings in Physics*, 222, 389 -398. (**SCOPUS**) (Здобувачем проведено підбір та аналіз літературних джерел, спільно з співавторами підготовано рукопис до друку).

DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_25.

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85072107511&origin=recordpage>

ISSN: 0930-8989

3. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T. (2021). Green synthesis of zinc ferrite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 719(1), 45–52. (**SCOPUS, Web of Science, Q4**)
(Здобувач провела аналіз літературних наукових джерел, синтез фериту цинку, адсорбційні дослідження та обробку одержаних результатів експериментів, взяла участь у підготовці статті до друку).
DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862459>
URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85112726742&origin=recordpage>
ISSN: 1542-1406
4. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T., Kotsyubynsky V., Ersteniuk H. (2021). Zn-doped CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized Using Ginkgo Biloba Extract: Cation Distribution, Mossbauer Studies and Application for Water Treatment. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(4), 792-803. (**SCOPUS, Web of Science, Q4**)
(Здобувач здійснила аналіз літературних джерел, провела синтез феритних зразків, виконала адсорбційні дослідження, брала участь в обробці отриманих експериментальних результатів й підготовці статті до друку).
DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.792-803>
URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85123095767&origin=recordpage>
ISSN: 1729-4428
5. **Liaskovska M.** (2024). Adsorption Properties of Magnetic CoFe₂O₄ Based Spinel Nanoparticles. *Springer Proceedings in Physics*, 253, 171-184. (**SCOPUS, Web of Science**)
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-67519-5_13
URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85209820934&origin=recordpage>
ISSN: 0930-8989
6. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T., Kotsyubynsky V. (2025). Green Synthesis of Cobalt–Zinc Ferrites and Their Activity in Dye Elimination via Adsorption and

Catalytic Wet Peroxide Oxidation. *Metals*, 15(1), 44. (**SCOPUS, Web of Science, Q2**) (Здобувач здійснила аналіз літературних джерел, провела синтез феритних зразків, виконала адсорбційні, каталітичні та електрохімічні дослідження, брала участь в обробці отриманих експериментальних результатів й підготовці статті до друку).

DOI: <https://doi.org/10.3390/met15010044>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85215809363&origin=recordpage>

ISSN 2075-4701

7. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T., Kotsyubynsky V. (2025). Structure, adsorption properties and Fenton-like catalytic activity of cobalt ferrite nanoparticles synthesized with Physalis extract. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(2), 216-230. (**SCOPUS, Web of Science, Q3**) (Здобувач здійснила аналіз літературних джерел, провела синтез феритних зразків, виконала структурно-морфологічні, адсорбційні та каталітичні дослідження, брала участь в обробці отриманих експериментальних результатів й підготовці статті до друку).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.216-230>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105011050607>

ISSN 1729-4428

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (тези доповідей на конференціях):

1. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R., Kotsyubynsky V.O. (May 21 – 25, 2018). Plant-mediated synthesis of Cobalt ferrite nanoparticles. *International Conference "Electronic processes in organic and inorganic materials" (ICEPOM 11)*, Ivano-Frankivsk (Ukraine). P. 174.
URL: https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/icepom-11_abstract-book-final.pdf
2. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R. (August 27-30, 2018). Green synthesis and characterization of Zn-doped cobalt ferrites nanoparticles using Ginkgo biloba

leaf extract. *VI International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials "(NANO-2018)*, Kyiv (Ukraine). P.90

URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/nano-2018.pdf>

3. Лясковська М.Р., Татарчук Т.Р. (24-25 жовтня, 2019). Методи синтезу наночастинок $ZnFe_2O_4$ для екологічних та біомедичних застосувань. *Науково-практична конференція з міжнародною участю «Бабенківські читання»*, Івано-Франківськ (Україна). С.-71

URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/babenkivski-chytannia-2019.pdf>

4. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R., Mironyuk I.F. (August 27 – 30, 2019). Adsorption properties of green synthesized cobalt-zinc ferrites. *VII International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials " (NANO-2019)*, Lviv (Ukraine). P. 349

URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/nano-2019.pdf>

5. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T. (June 1 – 5, 2020). Green synthesis and adsorption properties of cobalt ferrites *International Conference "Electronic processes in organic and inorganic materials" (ICEPOM 12)*, Kamianets-Podilskiyi (Ukraine). P . 295

URL: https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/icepom-12_abstract-book-final-2.pdf

6. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R. (August 16 – 19, 2023). Green synthesized of cobalt ferrites using different types of plant extracts. *International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials "(NANO-2023)*, Bukovel (Ukraine). P.139

URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/nano2023-2.pdf>

7. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R. (August 21 – 24, 2024). Green synthesis and characterization of Zn-Co ferrite nanoparticles. *The international research and*

practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024),
Uzhhorod (Ukraine). P. 350

URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/nano-2024-2.pdf>

8. **Liaskovska M.** (9 квітня, 2025). The effect of phyto-reductant on the structure, morphology and adsorption-catalytic properties of cobalt ferrite. *IX Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*, Житомир (Україна). матеріали конференції. С. 60

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/43582/1/1.pdf>

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	21
Розділ 1. Огляд літератури	29
1.1 «Зелений» синтез магнітних шпінельних феритів різного катіонного складу	29
1.2 Синтез цинкового фериту $ZnFe_2O_4$	39
1.3 Методи синтезу та адсорбційні властивості фериту кобальту $CoFe_2O_4$	41
1.4 Каталітичні властивості шпінельних феритів в присутності гідроген пероксиду	43
1.5. Рослинні екстракти як відновники та паливні реагенти: критерії вибору.....	46
Розділ 2. Експериментальна частина.....	54
2.1 Приготування рослинних екстрактів для синтезу кобальт-цинкових шпінельних феритів методом “зеленої” хімії	54
2.1.1 Приготування екстракту айви.....	54
2.1.2 Приготування екстракту листя <i>Ginkgo Biloba</i>	54
2.1.3 Приготування екстракту чорного винограду.....	54
2.1.4 Приготування екстракту з різних частин фізалісу	54
2.2 Синтез кобальт-цинкових шпінельних феритів методом “зеленої” хімії	55
2.2.1 Синтез кобальтових феритів з двох типів кобальтвмісних солей з використанням екстракту айви	55
2.2.2 Синтез кобальт-цинкових шпінельних феритів з використанням екстракту листя <i>Ginkgo biloba</i>	56
2.2.3 Синтез феритів складу $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1,0$ з кроком 0,2) з використанням екстракту чорного винограду.....	56

2.2.4 “Зелений” синтез кобальтового фериту з використанням екстрактів фізалісу	57
2.3 Методи дослідження фізико-хімічних характеристик шпінельних феритів	58
2.3.1. X-променевий аналіз	58
2.3.2. ІЧ-спектроскопічний аналіз	59
2.3.3. Аналіз морфології поверхні та елементного складу	59
2.3.4. Мессбауерівська спектроскопія	60
2.3.5. Визначення питомої поверхні зразків методом адсорбції/десорбції азоту	60
2.3.6. Електрохімічні дослідження.....	60
2.4 Методика досліджень адсорбційних властивостей кобальт-цинкових феритів.....	61
2.5 Методика досліджень каталітичних властивостей кобальт-цинкових феритів	62
2.6. Методика визначення гідроген пероксиду.....	63
2.7. Методика визначення точки нульового заряду поверхні (pH _{ТНЗ}).....	64
Розділ 3. Вплив вихідних солей Со(ІІ) на морфологію та властивості кобальтового фериту, синтезованого з використанням екстракту айви	65
3.1.1 X-променевий аналіз СоFe ₂ O ₄	65
3.1.2 Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) та енергодисперсійна спектроскопія (ЕДС) зразків СоFe ₂ O ₄	70
3.1.3 Мессбауерівська спектроскопія.....	71
3.1.4 ІЧ-спектроскопія (FT-IR).....	75
Розділ 4. Наночастинки кобальт-цинкового фериту, синтезовані з використанням екстракту <i>Ginkgo biloba</i> : катіонний розподіл, структурно-морфологічні параметри та адсорбційні властивості	79
4.1 Структурні параметри кобальт-цинкових феритів.....	79
4.2 Мессбауерівські дослідження кобальт-цинкових феритів.....	84

4.3 Скануюча електронна мікроскопія (SEM) та енергодисперсійний аналіз (ЕДС) кобальт-цинкових феритів.....	88
4.4 ІЧ-спектроскопічний аналіз кобальт-цинкових феритів.....	90
4.5 Адсорбційні властивості зразків кобальт-цинкового фериту, синтезованих з використанням фітоекстракту <i>Ginkgo biloba</i>	91
Розділ 5. Структура та адсорбційно-каталітична активність наночастинок $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, синтезованих з використанням екстракту винограду	97
5.1 Структурно-морфологічна характеристика кобальт-цинкового фериту синтезованого з використанням екстракту шкірки чорного винограду.....	98
5.2 Адсорбційні характеристики серії зразків складу $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, синтезованих з використанням екстракту винограду.....	109
5.3 Каталітичне вологе пероксидне окислення барвника Конго червоного.....	114
Розділ 6. Структура, морфологія, адсорбційні та каталітичні властивості кобальтового фериту, синтезованого з використанням екстракту фізалісу.	121
6.1 Структурно-морфологічні характеристики синтезованих зразків.....	121
6.1.1 X-променевий аналіз.....	121
6.1.2. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) та енергодисперсійна спектроскопія (ЕДС).....	124
6.1.3 Мессбауерівська спектроскопія.....	126
6.1.4 ІЧ-спектроскопія (FT-IR).....	130
6.1.5 Площа поверхні та об'єм пор.....	132
6.2. Адсорбційна здатність шпінельних феритів	134
6.3 Фентон-подібна каталітична активність.....	138
6.4 Електрохімічні вимірювання.....	141
Розділ 7. Вплив “зеленого” екстракту на структуру та властивості шпінельних феритів.....	145
ВИСНОВКИ.....	153

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	155
ДОДАТКИ.....	178

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- НЧ – наночастинка;
- Літ. – література;
- КЧ – барвник Конго червоний (аніонний модельний забрудник);
- М – метал;
- А – тетраедричні порожнини у шпінельній структурі;
- В – октаедричні порожнини у шпінельній структурі;
- М–М – міжатомний зв’язок метал – метал;
- М–О – міжатомний зв’язок метал – кисень;
- M_s – намагніченість;
- K_{eff} – ефективна константа магнітокристалічної анізотропії;
- τ_N – час релаксації Нееля;
- XRD – X-променевий аналіз;
- FT-IR – інфрачервона спектроскопія з використанням перетворення Фур’є;
- SEM – скануюча електронна мікроскопія;
- ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія;
- БЕТ – метод визначення питомої поверхні шляхом адсорбції/десорбції азоту;
- IUPAC – міжнародна номенклатура хімічних речовин;
- FTO-скло – скло з покриттям зі станум оксиду, легованого Флуором;
- ТНЗ – точка нульового заряду;
- SWPO – каталітична волога окиснювальна деградація;
- DFT – метод теорії функціоналу густини;
- зразок А1 – кобальтовий ферит, синтезований з нітрату кобальту(II);
- зразок А2 – кобальтовий ферит, синтезований з ацетату кобальту(II);
- K_T – силова константа для тетраедричної позиції;
- K_O – силова константа для октаедричної позиції;
- Н – лушпиння фізалісу;
- ФН – фрукти та лушпиння фізалісу;

F – плід фізалісу;

$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ – зразок, синтезований з використанням екстракту лушпиння фізалісу;

$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ – зразок, синтезований з використанням екстракту фруктів+лушпиння фізалісу;

$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ – зразок, синтезований з використанням екстракту фруктів фізалісу;

K_L – константа Ленгмюра;

K_F – константа Фрейндліха.

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасні дослідження у матеріалознавстві зосереджені на пошуках екологічно безпечних методів отримання наноматеріалів, які б поєднували високу ефективність та мінімальний вплив на довкілля. Серед таких методів перспективним є «зелений» синтез – підхід, який передбачає використання нетоксичних рослинних екстрактів як відновників та стабілізаторів для отримання оксидних наноматеріалів. Перевагами такого підходу є зниження застосування токсичних реагентів, зменшення енергозатрат за рахунок зниження температури синтезу, а також формування біофункціоналізованих наночастинок, які матимуть потенційне застосування в екологічних технологіях чи біомедицині. Під час окисно-відновних процесів біоактивні компоненти рослинних екстрактів можуть виступати донорами протонів і електронів, а механізм взаємодії цих сполук з вихідними солями металів залежить від хімічного складу екстракту та фізико-хімічних параметрів реакційного середовища. Біомолекули виконують як відновну, так і стабілізуючу функції, формуючи на поверхні магнітних наночастинок органічні оболонки, подібні до шарів поверхнево-активних речовин, запобігаючи їх агломерації. Такий підхід не лише зменшує негативний вплив на довкілля, а також забезпечує біосумісність синтезованих матеріалів.

Особливе місце серед оксидних наноматеріалів займають шпінельні ферити, відомі завдяки поєднанню магнітних та електричних властивостей із хімічною стабільністю та термічною стійкістю. Ці унікальні матеріали знайшли застосування як перспективні адсорбенти та каталізатори Фентон-подібного типу для очищення забруднених вод. Структура шпінелей характеризується можливістю регулювання хімічного складу, катіонного розподілу, концентрації активних центрів та морфології, що забезпечує ефективний контроль адсорбційно-каталітичних властивостей матеріалу. Особливо перспективними є кобальт-цинкові ферити, синтезовані «зеленими» методами із застосуванням рослинних екстрактів, які забезпечують стабільність структури та контрольовані морфологічні характеристики.

Незважаючи на значну кількість досліджень, присвячених синтезу та дослідженню магнітних феритів, вплив різних типів рослинних екстрактів на структурні параметри, катіонний розподіл, адсорбційні властивості та Фентон-подібну каталітичну активність кобальт-цинкових феритів вивчено недостатньо. Особливо актуальним є встановлення взаємозв'язків між видом природного відновника, структурними характеристиками, катіонним розподілом у шпінельній структурі, формуванням активних центрів та ефективністю матеріалів у процесах розкладу органічних забруднювачів. Це відкриває можливості для створення більш ефективних та екологічних адсорбентів/каталізаторів.

Крім того, вибір рослин як джерела природних відновників для “зеленого” синтезу базується на їхній доступності, простоті культивування, економічній доцільності і перспективності застосування синтезованих матеріалів. Серед перспективних природних відновників виділяються: *Ginkgo biloba* (Гінкго білоба), екстракти якого містять флавоноїди та терпени з високою відновною активністю; *Sydonia oblonga* (айва), багата на антиоксиданти, органічні кислоти, вуглеводи та флавоноїди, що сприяють біoadгезії і модифікації наночастинок; *виноград*, що містить поліфеноли, ресвератрол та органічні кислоти, які є нетоксичними відновниками; *фізаліс*, який завдяки аскорбіновій кислоті, каротиноїдам і фенольним сполукам демонструє високу відновлювальну активність. Вибір цих рослин як природних відновників у дисертаційній роботі обґрунтований їх унікальним хімічним складом, що дозволить провести ефективний синтез шпінельних наночастинок на основі фериту кобальту(II) з перспективними функціональними властивостями.

Отже, дослідження «зелених» методів синтезу кобальт-цинкових феритів із застосуванням природних рослинних відновників, а також вивчення їхньої структури, морфології і взаємозв'язку з адсорбційно-каталітичною активністю є актуальним завданням, що сприятиме розвитку «зеленої» хімії і впровадженню екологічних технологій очищення води.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та у навчально-науковому центрі хімічного матеріалознавства та нанотехнологій Карпатського національного університету імені Василя Стефаника. Дисертаційна робота виконувалась в рамках держбюджетних тем: „Металоксидні магнітокеровані наноструктури для екологічних та біомедичних застосувань” (0118U000254); “Інженерія металоксидних каталізаторів з функцією регулювання активності для гідроксорадикальної дезінфекції води” (№ 0121U109476); „Каталітичний реактор з оптимізованим профілем активності для пероксидно-радикальної дезінфекції води” (№ 0124U000479).

Метою дисертаційної роботи є проведення «зеленого» синтезу CoFe_2O_4 та кобальт-цинкових феритів складу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x=0\div 1$ з кроком 0,2) із використанням природних рослинних екстрактів як відновлювальних та стабілізуючих агентів, дослідження впливу типу екстракту на структурно-морфологічні та текстурні параметри синтезованих матеріалів, на розподіл катіонів у шпінельній структурі, а також встановлення взаємозв'язку цих параметрів з адсорбційно-каталітичною активністю феритів у процесі очищення води.

Для досягнення поставленої мети було передбачено виконання таких **завдань**:

- провести огляд сучасних підходів до «зеленого» синтезу шпінельних феритів із використанням природних рослинних екстрактів та обґрунтувати вибір рослинних екстрактів (Гінкго білоби (*Ginkgo biloba*), айви, винограду та фізалісу) як природних відновлювальних та стабілізуючих агентів для синтезу кобальт-цинкових феритів;
- синтезувати CoFe_2O_4 із використанням екстракту айви та двох типів кобальтвмісних солей (ацетату та нітрату) і дослідити їх вплив на морфологію та кристалохімічні параметри отриманих зразків;

- синтезувати наночастинки CoFe_2O_4 та кобальт-цинкових феритів складу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x=0\div 1$ з кроком 0,2) із застосуванням обраних екстрактів Гінкго білоби, айви, винограду та фізалісу;
- дослідити вплив типу екстракту та умов синтезу на фазовий склад, катіонний розподіл у шпінельній структурі, структурно-морфологічні та текстурні параметри матеріалів;
- дослідити катіонний розподіл у шпінельній структурі синтезованих кобальтових та кобальт-цинкових феритів методом Мессбауерівської спектроскопії та проаналізувати вплив вмісту цинку і типу рослинного екстракту на параметри спектрів;
- провести ІЧ-спектроскопічний аналіз для ідентифікації функціональних груп на поверхні синтезованих феритних наночастинок, розрахувати силові константи зв'язків $\text{M}_A\text{--O}$ та $\text{M}_B\text{--O}$ з метою встановлення взаємозв'язку між їхніми значеннями та відповідними міжатомними відстанями у шпінельній структурі;
- оцінити адсорбційні властивості синтезованих феритів щодо модельного органічного забруднювача – барвника Конго червоного;
- дослідити Фентон-подібну каталітичну активність синтезованих феритів та встановити зв'язок між структурними параметрами, розподілом катіонів у шпінельній структурі та каталітичною ефективністю;
- провести електрохімічне тестування синтезованих феритів для визначення впливу вмісту іонів цинку(II) на інтенсивність генерації радикалів у процесі каталітичного пероксидного окиснення, встановити кореляцію між величиною стрибка струму на амперометричних кривих I–t, каталітичною активністю та структурно-морфологічними характеристиками синтезованих матеріалів.

Об'єкти дослідження: ферит кобальту(II) та кобальт-цинкові ферити складу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x = 0\div 1$ з кроком 0,2), синтезовані з використанням природних рослинних екстрактів.

Предмет дослідження: вплив рослинних екстрактів на структурно-морфологічні, текстурні параметри, катіонний розподіл у шпінельній структурі феритів, встановлення їх взаємозв'язку з адсорбційно-каталітичною активністю у процесах очищення забрудненої води.

Методи дослідження. X-променева дифракція, ІЧ-спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, мессбауерівська спектроскопія, визначення питомої поверхні матеріалів методом адсорбції/десорбції азоту, рН-метрія, УФ-видима спектрофотометрія, хроноамперометрія.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше показано, що ступінь інверсії кобальт-феритових зразків, синтезованих із використанням екстракту айви, залежить від типу вихідної солі кобальту(II): для системи на основі ацетату кобальту(II) – $(\text{Co}_{0.06}^{2+}\text{Fe}_{0.94}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_{0.94}^{2+}\text{Fe}_{1.06}^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{O}}$, а для системи, отриманої з нітрату кобальту(II) – $(\text{Co}_{0.10}^{2+}\text{Fe}_{0.90}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_{0.90}^{2+}\text{Fe}_{1.10}^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{O}}$;
- вперше встановлено, що наночастинки $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$), синтезовані із використанням екстракту Гінкго білоби, демонструють еволюційний перехід спінового стану від частково впорядкованого (при $x=0$) до парамагнітного (при $x \geq 0,6$) зі зростанням вмісту іонів Zn^{2+} . Вперше досліджено, що зразок $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, характеризується максимальною адсорбційною здатністю (56,82 мг/г) та найвищим значенням сталої Ленгмюра ($K_L = 0,377$ л/мг);
- вперше встановлено вплив іонів Zn^{2+} на міцність зв'язків М–О у кобальт-цинкових феритах, синтезованих з екстракту винограду: зразок з $x(\text{Zn})=0,4$ характеризується максимальною силовою константою K_T . Показано, що формування мезопористої структури суттєво підвищує адсорбційну здатність феритів щодо барвника Конго червоного, досягаючи максимальної сталої Ленгмюра $K_L = 0,40$ л/мг при $x(\text{Zn})=0,8$. Водночас зразок з $x(\text{Zn})=0,4$ демонструє найвищу каталітичну активність у розкладанні H_2O_2 , що корелює

із збільшенням амперометричного струму та швидкістю деградації барвника ($k = 0,1018 \text{ хв}^{-1}$);

- вперше встановлено, що тип екстракту фізалісу суттєво впливає на структурно-текстурні характеристики CoFe_2O_4 : зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Н}$, синтезований із застосуванням екстракту лушпиння фізалісу, має найбільший параметр комірки ($8,371 \text{ \AA}$) і розмір кристалітів (10 нм), тоді як застосування екстракту плодів ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$) дає найменший параметр ґратки ($8,339 \text{ \AA}$) і розмір кристалітів (6 нм). Площа мезопор зростає в ряді $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Н}$ ($17 \text{ м}^2/\text{г}$) < $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ ($34 \text{ м}^2/\text{г}$) < $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ ($46 \text{ м}^2/\text{г}$), що підкреслює визначальний вплив природи екстракту на пористість феритів. Вперше показано, що адсорбційна здатність феритів зростає у послідовності $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Н}$ ($18,42 \text{ мг/г}$) < $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ ($31,85 \text{ мг/г}$) < $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ ($38,46 \text{ мг/г}$), а стала Ленгмюра K_L досягає максимуму для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ ($0,21 \text{ л/мг}$), що свідчить про посилення взаємодії барвника Конго червоного з функціоналізованою поверхнею адсорбента;
- вперше встановлено, що тип біоекстракту суттєво впливає на ступінь інверсії шпінельної структури, катіонний розподіл та каталітичну активність CoFe_2O_4 : зразок, синтезований з екстрактом лушпиння фізалісу ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Н}$) має найвищий ступінь інверсії $(\text{Fe}_{1,00}^{3+})_A [\text{Co}_{1,00}^{2+}\text{Fe}_{1,00}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$, що супроводжується максимальною константою швидкості реакції ($k = 0,0157 \text{ хв}^{-1}$) та найбільшим приростом струму в електрохімічних вимірюваннях, тоді як зразок, отриманий з екстрактом Гінкго білоба, характеризується найнижчим ступенем інверсії $(\text{Co}_{0,28}^{2+}\text{Fe}_{0,72}^{3+})_A [\text{Co}_{0,72}^{2+}\text{Fe}_{1,28}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені закономірності впливу типу рослинного екстракту на структурні, морфологічні, текстурні та адсорбційно-каталітичні властивості кобальтових феритів дозволяють цілеспрямовано регулювати їх характеристики для підвищення ефективності у процесах очищення води. Наночастинки, синтезовані з використанням рослинних екстрактів, містять на своїй поверхні функціональні

групи рослинного походження, що забезпечує їх біосумісність і робить перспективними для подальших біохімічних та медичних застосувань. Отримані матеріали відповідають сучасним вимогам «зеленої» хімії і можуть бути використані у промислових та екологічних технологіях.

Особистий внесок здобувача. Полягає в одержанні наукових та практичних результатів, представлених в дисертаційній роботі. Основний обсяг експериментальної роботи, обробка та аналіз отриманих результатів виконано особисто аспірантом. Постановка завдання, вибір об'єктів і методів дослідження, обговорення одержаних результатів і формулювання висновків дисертації проводилось спільно з науковим керівником – к.х.н., доц. Т.Р. Татарчук. Мессбауерівські та електрохімічні дослідження проводились спільно з д.ф.-м.н., проф. В.О. Коцюбинським (Карпатський національний університет імені Василя Стефаника).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповілися на: XI міжнародній конференції “ICEROM 11” (Івано-Франківськ-2018), VI міжнародній конференції “Nanotechnologies and Nanomaterials” (Київ-2018), VII міжнародній конференції “Nanotechnologies and Nanomaterials” (Львів-2019), науково-практичній конференції з міжнародною участю “Бабенківські читання” (Івано-Франківськ-2019), XII міжнародній конференції “ICEROM 12” (Кам’янець-Подільський -2020), XI міжнародній конференції “Nanotechnologies and Nanomaterials” (Буковель-2023), XII міжнародній конференції “Nanotechnologies and Nanomaterials” (Ужгород-2024), IX Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», (Житомир – 2025).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 5 статей та 2 розділи книг, що індексуються у науково-метричних базах SCOPUS/Web of Science, а також 8 тез доповідей в збірниках матеріалів міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, 7 розділів, висновків та списку використаних літературних джерел кількістю 167

найменувань. Роботу викладено на 182 сторінках друкованого тексту, які містять 31 таблицю та 54 рисунки.

Розділ 1. Огляд літератури

1.1 «Зелений» синтез магнітних шпінельних феритів різного катіонного складу

В даний час наночастинки викликають великий інтерес завдяки своїм унікальним магнітним, оптичним, електричним, адсорбційним і каталітичним властивостям. Новітні технології орієнтовані на використання дешевих, екологічно чистих ефективних матеріалів. Серед них – наночастинки фериту шпінелі. Матеріали шпінелі можуть мати різні розміри залежно від методу синтезу [1,2]. Крім того, їх можна використовувати як адсорбенти [3], пігменти [4], каталізатори [5][6] та вогнетривкі матеріали [1,3,5,7,8].

Наночастинки можуть бути синтезовані як хімічними, так і фізичними методами, включаючи: гідротермальний [9], співосадження [10,11], золь–гель [12–16], твердофазну взаємодію [17], мікроемульсійний [18], мікрохвильовий [19], механічну активацію [20] та електрохімічний синтез [21], плазмохімічний синтез [2]. Однак класичні методи синтезу шпінельних наночастинок потребують великих теплових та енергетичних затрат, або ж несуть певну шкоду для екології [22]. Саме тому впроваджуються більш екологічні шляхи синтезу наночастинок з використанням екологічно чистих вторинних метаболітів з рослин як відновників [23].

Відомо, що структура шпінелі (Рис.1.1) має цікаві магнітні [24,25], оптичні, електричні та каталітичні [26,27] властивості, що сприяють їх застосуванню в пристроях зберігання даних, електроніці, біотехнології тощо [28–30]. Встановлено, що ці властивості значною мірою залежать від їх точної кристалічної структури та складу. Загальний склад сполук шпінелі записується як $M^{2+}M^{3+}_2O_4$ (де M^{2+} може бути Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} і Cu^{2+} , а M^{3+} – Fe^{3+} , Al^{3+}). Такий широкий вибір вихідних компонентів дозволяє виявити нові властивості цих сполук. Структура, розмір кристалітів, метод синтезу, вихідні

матеріали є найважливішими факторами, які впливають на властивості шпінелі [31,32].

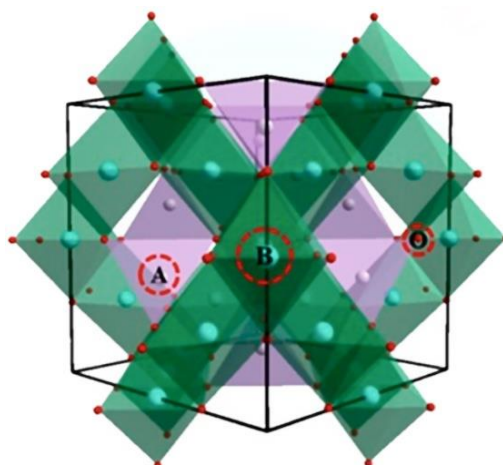


Рис. 1.1. Структура нормальної шпінелі з формулою $M^{2+}M^{3+}_2O_4$ (де А – це іони M^{2+} в тетраедричних вузлах, В – це іони M^{3+} в октаедричних вузлах) [31,32].

Через свою унікальну структуру та хімічну стійкість наночастинки шпінелі широко використовуються як каталізатори [33,34], матеріали для очищення води [35], літій-іонні батареї [36], магнітні носії інформації [37] і матеріали для біомедицини [38]. «Зелені» методи є одними з основних методів, що застосовуються для синтезу таких наночастинок. Багато дослідників зосередилися на «зелених» методах через нетоксичність і низьку вартість рослин, які зазвичай використовуються як джерела відновників [39].

У порівнянні зі звичайними хімічними та фізичними методами, «зелений» синтез пропонує багато переваг такі як: простий і легкий процес синтезу, швидке, економічне та маловідходне виробництво. Схематичний процес «зеленого» синтезу наночастинок показано на рисунку 1.2, де вихідними речовинами зазвичай є сіль металу та рослинний екстракт, як відновлюючий агент. Під час синтезу можна контролювати різні параметри, такі як концентрація солі металу, кількість відновника, час, температура та рН, для того щоб отримати бажану

структуру, морфологію та розмір частинок, та, як наслідок, наперед задані властивості [40].



Рис. 1.2. Орієнтовна схема «зеленого» синтезу наночастинок.

На рисунку 1.3 показано типи екологічно чистих матеріалів (насіння, листя, плоди тощо), які часто використовуються різними дослідниками під час синтезу наночастинок зі структурою шпінелі.



Рис. 1.3. Типи екологічно чистих фітоматеріалів, які використовувались для синтезу наночастинок.

Для «зеленого» синтезу наночастинок зі структурою шпінелі дослідники використовували різноманітні методи. Запропоновані методи є економічно

ефективними та екологічно чистими. Залежно від хімічного вмісту рослинних екстрактів та методики синтезу утворюються наночастинки різної морфології та розміру (Таблиця 1.1). З таблиці 1.1 можна підсумувати, що намагніченість насичення залежить від форми та розміру частинок і зменшується зі збільшенням розміру частинок. Агломерація частинок, зумовлена їх магнітною природою, зменшує ефективну об'ємну площу поверхні частинок, що, у свою чергу, має негативний вплив на каталітичні та адсорбційні властивості.

Відповідно до даних, наведених у таблиці 1.1, наночастинки фериту кобальту з різними розмірами та магнітними властивостями можна синтезувати з використанням різноманітних екологічно чистих екстрактів, що впливає на їхні фізичні характеристики.

Зокрема, К. Kombariah та ін. синтезували CoFe_2O_4 з використанням рослинного екстракту Бамії (Okra), як відновника, як звичайним (зразок 1), так і мікрохвильовим (зразок 2) методами нагрівання [41]. В якості прекурсорів використовували розчини нітратів Co^{+2} і Fe^{+3} , як окисники. X-променеви́й аналіз показав, що розмір кристалітів частинок фериту кобальту становив 47 нм і 55 нм відповідно. Зразки 1 і 2 перевіряли на антибактеріальну активність і показали, що CoFe_2O_4 , синтезований методом мікрохвильового нагрівання, показав кращі структурні, оптичні, магнітні властивості та антимікробну активність, ніж наночастинки, синтезовані звичайним методом нагрівання [41].

Dana Gingasu та ін. досліджували CoFe_2O_4 , синтезований з використанням екстрактів квіток і листя гібіскуса (Hibiscus) з розчину, що містить нітрати, шляхом процесу самозаймання та реакції вологої феритизації [17,18]. У цьому дослідженні екстракти квітів/листя гібіскуса використовувалися як гелеутворювачі та відновники. Встановлено, що наночастинки CoFe_2O_4 , синтезовані процесом самозаймання, мають пористі агломерати складної форми з нанозернистою структурою та розміром кристалітів у діапазоні від 10 до 18 нм. При цьому середній розмір кристалітів CoFe_2O_4 , синтезованих реакцією вологої феритизації, становив 18,8 нм [42].

Використанням різних рослин в синтезі наночастинок магнітних шпінелей

(M_s – намагніченість)

Шпінель	Екстракт рослини	Метод синтезу	Морфологія	Розмір, нм	M _s , ему/г	Літ.	
CoFe ₂ O ₄	Бамія	самозаймання	рівномірно розподілені	44,5	65,77	[41]	
		мікрохвильвий	агрегати	12	65,31	[41]	
	Гібікус (квіти)	самозаймання	агломерати	10	10,40	[42]	
		реакція вологої феритизації	агломерати	18	15,99	[42]	
	Гібікус (листя)	самозаймання	агломерати	18.8	4,86	[42]	
		реакція вологої феритизації	агломерати	20	19,51	[42]	
	Імбир (корінь)	самозаймання	пористі агломерати	12.3	-	[43]	
	Кардамон (насіння)	самозаймання	зернисті агломерати	14.6	-	[43]	
	NiFe ₂ O ₄	Алое вера	золь-гель	агломерати	15,3-26	6,7-25	[44]
		Гортензія волотиста (квітка)	співосадження	агломерати	30–50	20	[45]
Зелений горіх (шкара-лупа)		самозаймання	агломерати	27	33	[46]	

CuFe ₂ O ₄	Алое вера	золь-гель	агломерати	21,7- 66,2	5,8- 24,2	[44]
	Ятрофова (олія)	спалювання	агломерати	16	-	[47]
	Чай (екстракт)	біогенний синтез	сферичні	8.78	-	[48]
	Шафран (екстракт)	гідротермальний	агломерати	36	17,3	[49]
	Куркума (екстракт)	гідротермальний	агломерати	36	13,3	[49]
	Огірок (екстракт)	гідротермальний	агломерати	36	12,2	[49]
FeFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄)	Чай (залишок)	співосадження	кубоїд/ піраміда	5 – 25	6,9	[50]
	Гранат (шкірка)	співосадження	Стрижень (d=40 нм і L=200 нм)	40	22,7	[51]
	Лимон (сік)	співосадження	сферичні	14–17	31,4– 61,8	[52]
	Мімоза цнотлива	співосадження	грубі кулясті агломерати	60 – 80	55,4	[53]

Також, Dana Gingasu та ін. [43] синтезували наночастинки феритів кобальту методом самозаймання, а водні екстракти кореня імбиру та насіння кунжуту використовували як зелений паливний агент та у якості відновника. Суміш нітратів і рослинних екстрактів поведилася подібно до звичайних окисників і палива. Середній розмір кристалітів становив 12,4 і 14,7 нм

відповідно. Спектри Мессбауера для обох зразків демонструють магнітні надтонкі секстети [43].

Рослинні екстракти, що містять фітохімічні речовини, такі як терпеноїди, стероїди, сапоніни, алкалоїди, хінони, глікозиди та флавоноїди, можуть перетворювати вихідні солі металів у наночастинки зі шпінельною структурою. Laokul та ін. [44] отримали магнітні наночастинки MFe_2O_4 модифікованим золь-гель методом з використанням розчину нітратів Fe^{+3} і M^{+2} (Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2}) і екстракту алое вера при різних температурах в діапазоні 600 – 900°C. Середній розмір кристалітів знаходився в діапазоні 15,3 – 66,2 нм. Магнітні параметри $NiFe_2O_4$ та $CuFe_2O_4$ наведені в таблиці 1.2 [44].

Таблиця 1.2.

Параметри магнітних наночастинок, отриманих “зеленим” золь-гель методом за різних температур [44]

Шпінель	Температура (°C)	Розмір кристаліту (нм)	Коерцитивність H_c , (Oe)	Намагніченість, M_s (emu/г)
$NiFe_2O_4$	600	21,7	458	6,7
	700	29,5	447	12,7
	800	39,3	397	17,0
	900	66,2	289	22,5
$CuFe_2O_4$	600	15,3	133	5,8
	700	15,4	250	7,0
	800	19,8	932	22,6
	900	26,0	763	24,2

З таблиці 1.2 можна помітити, що намагніченість насичення збільшується зі збільшенням розміру частинок, тоді як коерцитивність зменшується для $NiFe_2O_4$. Отже, частинки здатні утворювати кластери завдяки своїй магнітній природі.

Розмір кристаліту зростає при збільшенні температури синтезу, що, в свою чергу, може мати вплив на подальше застосування шпінельних сполук [44].

Gopalu Karunakaran та ін. [45] досліджували використання екстракту квітки гортензії волотистої (*Hydrangea paniculata*) для синтезу NiFe_2O_4 з розчину нітратів. Методика синтезу полягала в наступному: 50 мл свіжоприготованого екстракту квітів безперервно перемішували з одночасним додаванням по краплях 100 мл 0,1 М розчину вихідних солей металів Суміш витримували приблизно 24 години в темряві для досягнення повної реакції. Гранули, виготовлені з порошкоподібних зразків, піддавали спіканню за 300°C для отримання шпінелі. Встановлено, що намагніченість насичення отриманих наночастинок становила 20 ему/г [45].

«Зелений» метод синтезу нанокompозиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ з використанням розчинів хлоридів Ni (II), Fe (III), нітрату Ce (II) екстракту зеленого лушпиння волоського горіха різного об'єму (50, 100, 150 мл) та 2 мл аміноетанолу досліджено в роботі [46]. Розмір отриманих наночастинок становив близько 27 – 51 нм. Показано, що зразок, приготовлений із 150 мл екстракту, сприяє утворенню частинок меншого розміру (21 нм) з відповідними магнітними властивостями. Для всіх зразків намагніченість насичення зростає зі зменшенням розміру частинок (20-35 ему/г) [46].

В роботі [47] синтезовано наночастинок CuFe_2O_4 за допомогою $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та олії ятрофи (*Jatropha oil*) у якості зеленого палива за допомогою методу допоміжного спалювання. Усі компоненти ретельно перемішували до отримання однорідного розчину, який висушували та піддавали відпалу за 450°C . Ймовірним механізмом утворення наночастинок, відповідно до опису автора, є утворення хелатного комплексу з компонентами екстракту. Розрахунковий середній розмір кристалітів ~ 16 нм. Мікрофотографії SEM показують мікроструктуру, утворену з пористих пластівців і агломератів частинок [47][54].

Chutia та ін. вивчали біогенний синтез наночастинок CuFe_2O_4 (Таблиця 1.1) за допомогою розчину FeCl_3 у $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ з додаванням екстракту чаю камелії

(Camellia). До розчину додавали 5 мл 0,1 М розчину NaOH і перемішували протягом 1 години за кімнатної температури. Осад центрифугували, промивали етанолом і піддавали відпалу за температури 200°C протягом 2 годин, що призводило до утворення наночастинок CuFe_2O_4 . Виявлено, що середній діаметр частинок становить 8,78 нм. Готові магнітні наночастинок використовували як каталізатор реакцій ацетилювання різних спиртів, фенолів та амінів (загалом 20 ацетилюваних продуктів) за кімнатної температури в умовах відсутності розчинників [48].

Naghikhani та ін. [49] досліджували отримання CuFe_2O_4 (Таблиця 1.1) з використанням зелених відновників. У їх дослідженні розчини нітратів Fe (III) і Cu (II) (2:1) розчиняли в дистильованій воді, змішували з екстрактами (такими, як куркума, шафран і огірок), потім повільно додавали до 1М розчину NaOH (до фіксованого pH=10). Отриманий розчин переносили в покритий тефлоновим покриттям нержавіючий автоклав і витримували за температури 180°C впродовж 2–10 годин для отримання чорного осаду CuFe_2O_4 із середнім розміром кристалітів приблизно 36 нм. Показано, що суперпарамагнітні ферити, які були синтезовані з використанням екстрактів шафрану та куркуми, виявляли намагніченість насичення 17,3 ему/г та 13,33 ему/г відповідно, тоді як крива намагніченості CuFe_2O_4 , отриманого з екстракту огірка, показала суперпарамагнітну поведінку та нижчу намагніченість насичення 12,2 ему/г. Фотокаталітичні властивості магнітних наночастинок було досліджено в процесі деградації барвників під впливом опромінення видимим світлом [49].

Lunge та ін. у своїй роботі [50] використовували залишок чаю для отримання наночастинок магнетиту. 15 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 150 мл дистильованої води і додавали 30 г сухого залишку чаю. Отриману суміш розчину перемішували протягом 4 годин, та залишали на ніч. Залишок чаю відфільтрували та висушили в сушильній печі. Чайний залишок, оброблений FeCl_3 , нагрівали в муфельній печі за температури 450°C протягом 6 годин, промивали та сушили. Розмір одержаних частинок був в межах 5–25 нм. Магнітні наночастинок досліджено як адсорбенти для видалення As(III) та As(V)

із водних розчинів. Ізотерми адсорбції описуються моделлю Ленгмюра і мають високу адсорбційну ємність 188,69 мг/г щодо іонів Арсену (III) і 153,8 мг/г щодо іонів Арсену (V) [50].

Venkateswarlu та ін. в роботі [51] синтезували наночастинки Fe_3O_4 простим і екологічно чистим шляхом з використанням FeCl_3 і ацетату натрію. Вихідні солі розчиняли у свіжоприготованому розчині екстракту шкірки гранату (*Punica Granatum*), потім суміш інтенсивно перемішували і при нагріванні отриманий розчин набув однорідного чорного кольору. Отриманий чорний осад відділяли магнітом із середнім діаметром 40 нм і відносно низькою намагніченістю насичення 22,7 ему/г, як показано в таблиці 1.1 [51].

Bahadur та ін. у своїй статті [52] повідомили про наночастинки магнетиту, отримані модифікованою технікою співосадження з використанням розчину солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з додаванням лимонного соку в лужному розчині натрій гідроксиду. Реакція почалася з додавання гідроксиду натрію і викликала окислення лимонного соку в лужному середовищі. Отримані сферичні наночастинки мали вузький розподіл розмірів по діаметру (14–17 нм) із широким розкидом намагніченості насичення (31,4–61,4 ему/г) [52].

Niraimathee та ін. у своїй роботі [53] описали механізм утворення наночастинок Fe_3O_4 з використанням екстракту кореня мімози (*Mimosa pudica*) та розчину залізного купоросу. Магнітні властивості наночастинок Fe_3O_4 посилювали шляхом контролю рН розчину до 9 додаванням гідроксиду натрію. Наночастинки сферичної форми значно більшого діаметру (60–80 нм) демонстрували вищі значення намагніченості насичення [53].

Отже, магнітні наночастинки шпінельної структури можна синтезувати різноманітними «зеленими» методами (зокрема, мікрохвильовим нагріванням, співосадженням, золь-гель методами) з використанням екологічно чистих відновників, отриманих із природи. Отримані «зелені» наночастинки можуть ефективно застосовуватися як портативні адсорбенти, каталізатори та мають перспективу для біомедичних застосувань без будь-яких модифікацій, наприклад, цільова доставка ліків. Розглядаючи синтези, представлені

вищезгаданими дослідниками, можна зробити висновок, що морфологія, розмір частинок і розподіл частинок за розміром, а також магнітні властивості синтезованих наночастинок сильно залежать від джерел зелених матеріалів (екстрактів листя рослин, коренів рослин, фруктів, насіння, лушпиння тощо) та умов синтезу. Ці магнітні наночастинок пропонують багато переваг, таких як низька токсичність, біосумісність і можуть використовуватися у фармацевтичних і біомедичних цілях [55].

1.2 Синтез цинкового фериту $ZnFe_2O_4$

Серед шпінельних феритів ферит цинку цікавий широкою сферою застосування. Він демонструє властивості термостійкості, стійкості до корозії, феромагнетизму та парамагнетизму. Ці властивості залежать від методу синтезу, розміру частинок і кристалічної структури [56,57]. Зазвичай для синтезу наночастинок фериту цинку використовували метод співосадження [57] та метод самозаймання [44,56].

Метод золь-гель самозаймання дозволяє отримати наночастинок із заданими властивостями. Відомо, що рН впливає на властивості фериту цинку. Для синтезу парамагнітних частинок використовується кислотне паливо [57,58], а для синтезу феромагнітних наночастинок – лужне паливо [57]. Зазвичай для золь-гель синтезу використовують різні паливні агенти, такі як лимонна кислота [59–61], полівініловий спирт [62], бензиловий спирт [63] й етиленгліколь [64]. Вони діють як ліганди та відновники під час синтезу [64,65]. Наночастинок фериту цинку були синтезовані методом золь-гель самозаймання з використанням лимонної кислоти [57], оцтової кислоти [58] та сечовини [57]. Розмір отриманих наночастинок знаходився в діапазоні 10–90 нм.

«Зелений синтез» – один із методів синтезу наночастинок цинкового фериту, який використовується в останні роки. «Зелена» хімія вважається одним із методів, що застосовуються для синтезу наночастинок і передбачає

використання нетоксичних рослинних екстрактів як ефективного відновника [22,66].

Парамагнітні зразки $ZnFe_2O_4$ синтезували з використанням розчину екстракту алое вера в роботі [44]. Встановлено, що морфологія, розмір частинок і розподіл частинок за розміром, а також магнітні властивості синтезованих наночастинок сильно залежать від джерел “зеленого” палива [44,67].

Наноструктуровані кобальт-цинкові ферити загальної формули $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (де x в межах від 0,0 до 0,6 з кроком 0,2) синтезували методом самозаймання, використовуючи сир в якості “зеленого” паливного реагента. Антибактеріальну активність $CoFe_2O_4$ та $(Zn-Co)Fe_2O_4$ (Рис. 1.4) проаналізовано на прикладі грам-позитивних (*Staphylococcus aureus*) та на грам-негативних (*Salmonella typhi*) бактерій. Встановлено, що грам-негативна бактерія *Salmonella typhi* є чутливою до Zn-допованого $CoFe_2O_4$, для якого зона інгібування становить 22 мм, що перевищує показник для чистого $CoFe_2O_4$ (16 мм). Отримані наночастинок придатні для оптичних, каталітичних та фармацевтичних застосувань [68].

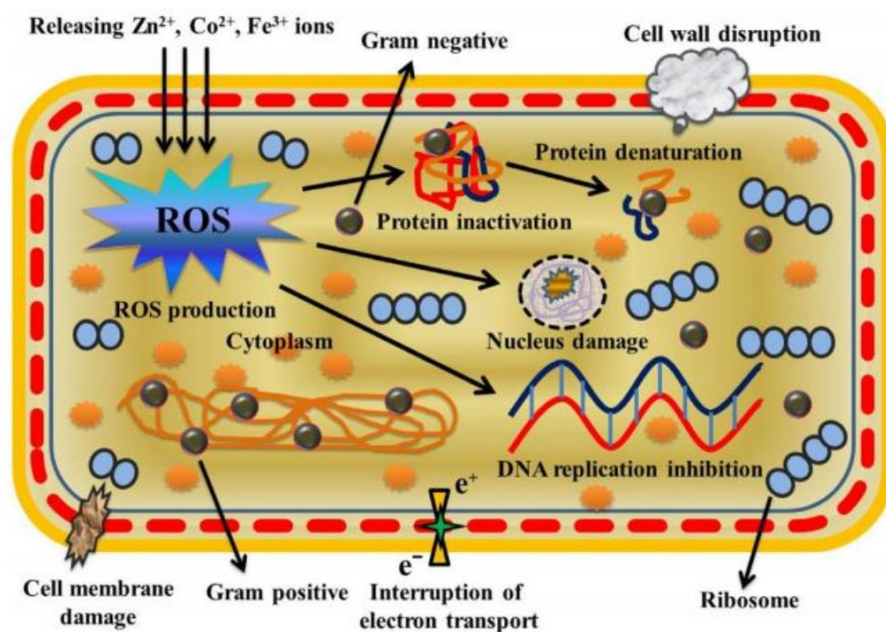


Рис. 1. 4. Ймовірна схема антибактеріальної активності біосинтезованих феритів $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ [68].

1.3. Методи синтезу та адсорбційні властивості фериту кобальту CoFe_2O_4

Серед шпінельних феритів ферит кобальту(II) цікавий своїми магнітними властивостями, які дозволяють його використовувати як багаторазовий магнітний адсорбент для очищення води від різноманітних забруднюючих речовин. Залежно від методу синтезу, вихідних матеріалів і умов можна синтезувати сполуки шпінелі з однаковим хімічним складом, але різними розмірами кристалітів [69], питомою поверхнею [3] і магнітними властивостями. Хімічна стійкість і особливі фізико-механічні властивості роблять ферит кобальту(II) перспективним матеріалом для використання в медицині, адсорбційних та каталітичних процесах (Рис. 1.5). Це магнітний матеріал з високою температурою Кюрі (520°C), високою коерцитивністю 4,3 КОе (при розмірі частинок 40 нм), з помірно намагніченістю насичення 80 ему/г за кімнатної температури, високою константою анізотропії ($2,65 \times 10^6 - 5,1 \times 10^6$ ерг см^{-3}) [70]. Ці властивості роблять ферит кобальту(II) одним із найбільш перспективних кандидатів для різних застосувань. Тому важливо більш детально розглянути структуру, методи синтезу та адсорбційні властивості цього матеріалу.

Sun та ін. у статті [71] синтезували ферит кобальту(II) гідротермальним методом. Як вихідні речовини використовували нітрати відповідних солей. Розмір кристалітів отриманих сполук становить 10-20 нм відповідно до даних X-променевого аналізу. Питома поверхня становить 201,8 $\text{м}^2/\text{г}$. Адсорбційну здатність аналізували за зміною рН. Адсорбцію проводили в експериментальному діапазоні рН (2,0–10,0). Спектри FTIR показують збільшення адсорбційної здатності зі зниженням рН [71]. Адсорбція зростає зі зниженням рН за рахунок посилення позитивного заряду на поверхні адсорбенту. Негативно заряджені аніони Se(IV) і Se(VI) краще адсорбуються при нижчому рН завдяки утворенню позитивно зарядженої поверхні адсорбенту при рН, нижчому за $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=8$ [71].

В роботі [72] методом співосадження синтезовано CoFe_2O_4 із нітратів відповідних солей з використанням NH_4OH . Намагніченість насичення (M_s) CoFe_2O_4 склала 33,6 ему/г. Адсорбційна здатність CoFe_2O_4 досліджена шляхом адсорбційного видалення барвників – Конго червоного і Метилоранжу. Процес адсорбції краще описувався моделлю Ленгмюра, що свідчить про те, що в результаті адсорбції утворюється мономолекулярний шар за рахунок присутності активних центрів на поверхні адсорбента [72].

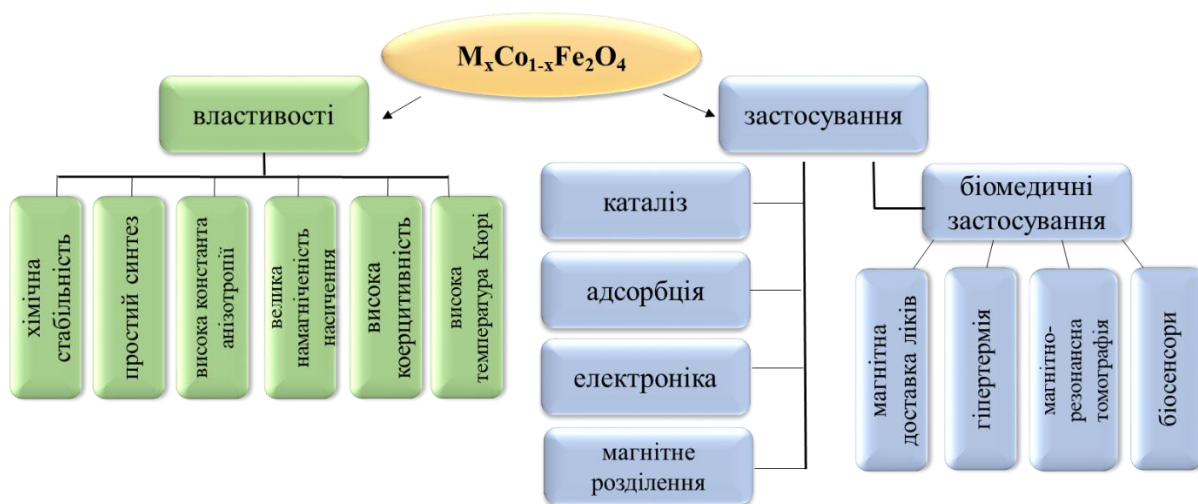


Рис. 1.5. Властивості та застосування катіонозаміщеного CoFe_2O_4 .

Ферит кобальту, легований різними металами, може створювати сполуки з цікавими властивостями та широким спектром різноманітних застосувань (Рис.1.6). Зокрема, легування іонами M^{2+} (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), які мають більший іонний радіус, зменшує магнітну анізотропію та температуру Кюрі кобальтового фериту [70]. Імовірно, під час легування частина атомів металу вбудовується у шпінельну структуру CoFe_2O_4 , спричиняючи утворення дефектів кристалічної структури. Таким чином виникають додаткові центри адсорбції.

Для прикладу розглянемо кілька методів синтезу кобальтових феритів, легованих цинком. Зокрема, в роботі [73] синтезовано CoFe_2O_4 , легований Zn, шляхом «зеленого» синтезу з використанням меду як відновника. Зразки $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$) були синтезовані з нітратів відповідних солей.

Під час кип'ятіння розчини солей разом з медом перетворювалися в золь, а потім в гель і самозаймалися з утворенням наночастинок. Науковцями досліджено адсорбційну здатність нанокompatитів щодо іонів Pb^{2+} . Процес адсорбції, описаний моделями Ленгмюра, Фрейдліха та Дубініна–Радускевича. Адсорбція добре описується моделлю Ленгмюра. В результаті утворюється мономолекулярний шар. Модель Дубініна–Радускевича свідчить про хімічну природу адсорбції. Швидкість видалення модельного забруднювача зростає зі збільшенням кількості Zn. Крім того вченими спостережено, що підвищення кислотності поверхні адсорбенту призводить до збільшення адсорбційної здатності щодо видалення Pb^{2+} . Можна зробити висновок, що інтенсивність адсорбції зростає зі збільшенням різниці зарядів між адсорбентом і забруднювачем (Рис. 1.6) [8,73,74].

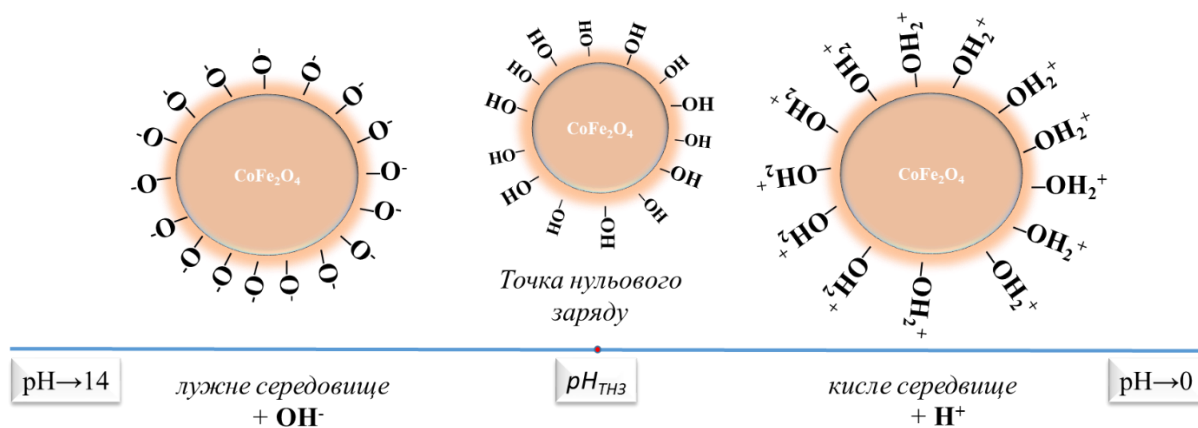


Рис. 1. 6. Вплив середовища на заряд поверхні $CoFe_2O_4$ [8].

1.4 Каталітичні властивості шпінельних феритів в присутності гідроген пероксиду

Каталітичні процеси, які відбуваються на поверхні шпінельних феритів в присутності гідроген пероксиду, зазвичай пов'язані з здатністю металів до переходу з двовалентного в тривалентний стан. Такі процеси добре описуються

реакцією Фентона [75]. Реакція типу Фентона базується на окисненні іону Fe^{2+} до Fe^{3+} , а окисником виступає гідроген пероксид, який у результаті проходження реакції (1.1) у кислому середовищі розкладається з утворенням гідроксильних радикалів, здатних розкладати органічні молекули. Особливістю проходження цієї реакції є зворотність, тобто інша молекула гідроген пероксиду взаємодіє з новоутвореним іоном Fe^{3+} і він відновлюється до початкового Fe^{2+} з утворенням гідроксипероксильного радикалу. Оскільки останній має меншу окиснювальну здатність, ніж гідроксильний радикал, то іони Fe^{2+} швидко регенеруються, що можна побачити з рівняння (1.2), але не можуть бути використані повторно [75–77].



Реакції, які відбуваються на поверхні шпінельного фериту під час каталітичного окислення гідроген пероксиду, є Фентон-подібними процесами. Основною відмінністю Фентон-подібного процесу для шпінельного фериту є здатність іонів Fe^{2+} замінюватися на Fe^{3+} , молекули гідроген пероксиду піддаються диспропорціонуванню і в результаті реакції (1.3) відбувається утворення двох радикалів. Новоутворений радикал $\cdot\text{OH}$ здатен реагувати з органічними забрудниками і розкладати їх на нетоксичні молекули [5,75–79]:



Фентон-подібні каталітичні процеси на поверхні ферумвмісних сполук продовжують вивчати й удосконалювати до сьогодні [79–82]. Зокрема, у статті [81] описано можливі процеси, які відбуваються на поверхні ферумвмісного каталізатора FeSO_4 при додаванні гідроген пероксиду та схематичний процес деградації органічного забрудника (RH) під час розкладання стічних вод акрилового виробництва (Рис. 1.7). У процесі каталізу утворювалися вільні

радикали відповідно до реакції (1.3), де Fe^{2+} діяв як каталізатор процесу. Під час хімічних реакцій (1.1 – 1.3), крім вільних радикалів, таких як $\text{HO}\cdot$ та $\text{HOO}\cdot$, утворювалися іони Fe^{3+} . Крім того, Fe^{3+} легко гідролізувався (1.2) з утворенням комплексів. Процеси флокуляції та осадження цих комплексів також відігравали важливу роль у видаленні органічної речовини [81].

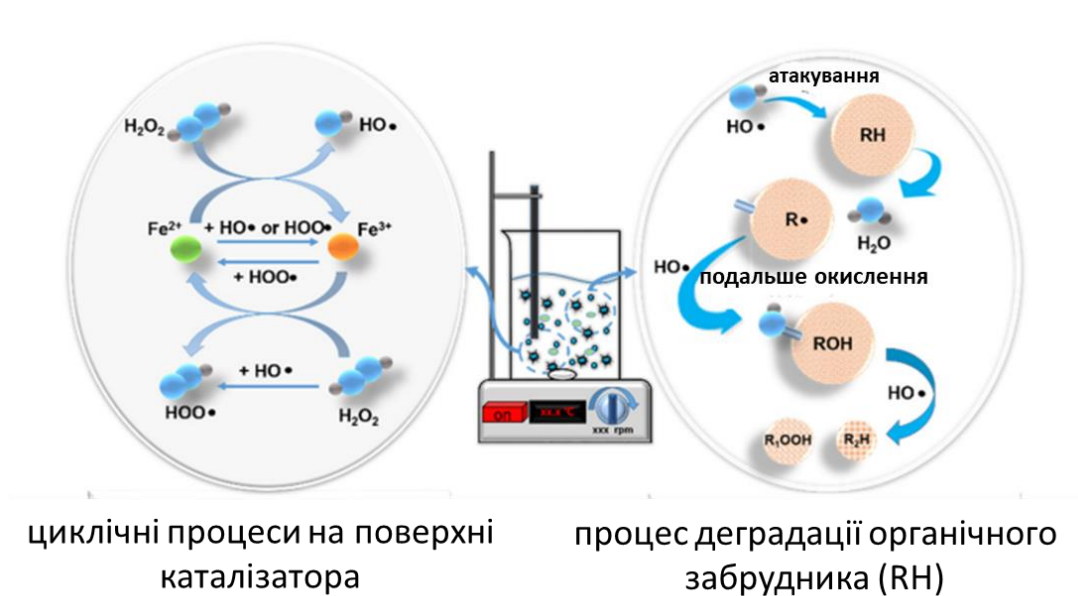


Рис. 1. 7. Схематичне зображення процесу типу Фентона [81].

Гомогенний каталіз за Фентон-подібним механізмом має ряд переваг, такі як простота виконання та можливість проходження реакції без спеціального устаткування та прикладання додаткової енергії. Але існують також недоліки цього процесу, які пов'язані з ціною, зберіганням та перевезенням гідроген пероксиду, а також видаленням залізного каталізатора після завершення процесу. Для мінімізації недоліків процесу каталізу необхідно експериментально оптимізувати процес. Для оптимізації процесу важливо контролювати наступне: врахувати рН середовища, експериментально визначити оптимальну концентрацію пероксиду пропорційно до наважки каталізатора, використовувати гетерогенні каталізатори на основі заліза, які можна вилучити за допомогою магніту [83,84]. Такими магнітними стійкими каталізаторами можуть слугувати шпінельні сполуки [5,6,34,82,85], а можливість впровадження

в шпінельну структуру різноманітних іонів металів [34,86] ведуть до удосконалення і покращення процесу каталізу [80,82–86].

1.5. Рослинні екстракти як відновники та паливні реагенти: критерії вибору

Синтез наночастинок з використанням традиційних матеріалів призводить до утворення токсичних відходів і побічних продуктів, які значною мірою забруднюють навколишнє середовище [87]. Надійною та перспективною альтернативою цим методам є “зелений” синтез [55,67,88–90]. До таких екологічних методів відноситься синтез з використанням різних частин рослин [90], мікроорганізмів [89] та біоматеріалів [91]. Метод «зеленої хімії» велику увагу приділяє пошуку зеленого відновника і водночас палива для синтезу наночастинок. Рослинні активні сполуки можуть відновлювати солі металів до чистих металів, а також здатні формувати їх оксиди [89]. Тому важливо вибрати таку рослину, яка б містила достатню кількість речовин для використання в якості відновника. Зелений синтез менш токсичний, а продукти синтезу безпечніші, що дозволяє широко використовувати їх для різноманітних екологічних і біомедичних застосувань (Рис.1.8) [89]. З літератури відомо, що синтез наночастинок з використанням рослинних екстрактів робить наночастинок біосумісними [89,91]. Було показано, що біологічна активність, така як протипухлинна та антимикробна ефективність, металевих наночастинок синтезованих з використанням “зеленого” синтезу є мінливою, ймовірно, через зміну біомолекул для покриття наночастинок та біовідновлення. Ефективність наночастинок безпосередньо залежить від розміру та форми [89,92]. Наприклад, ракові клітини погано проникають через стрижнеподібні золоті наночастинок, на відміну від сферичних наночастинок [92]. Наявність у натуральних екстрактах таких компонентів як флавоноїди, вуглеводи, амінокислоти, поліфеноли, карбонові кислоти, терпени, дубильні речовини, вітаміни дозволяє використовувати їх як відновники для синтезу наночастинок, так як ці речовини

допомагають відновлювати іони металів та стабілізувати наночастинки [89]. Речовини, що містяться в рослинних екстрактах, беруть участь в окисно-відновних реакціях з солями металів і перетворюють останні в наночастинки із заданою морфологією і розміром (Рис.1.8) [13,89,93]. Крім того, ці фітохімікати є не тільки відновниками, але й мають обволікаючу дію, подібну до поверхнево-активних речовин, які перешкоджають агломерації отриманих наночастинок.

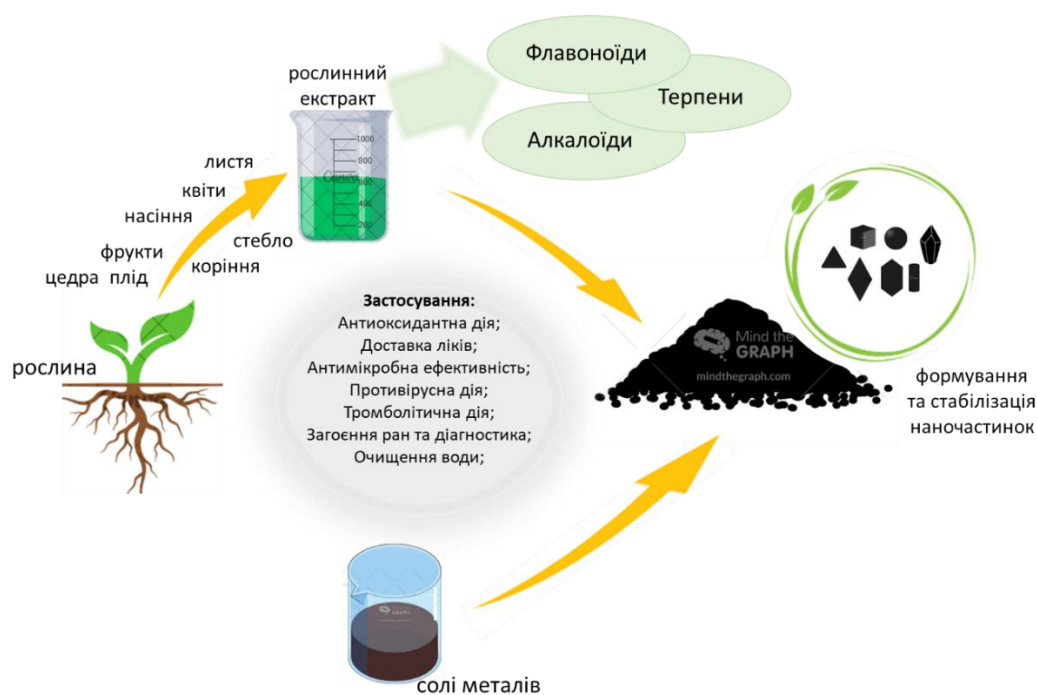


Рис. 1.8. Механізм використання рослин для “зеленого” синтезу наночастинок та подальшого застосування [89].

Так, наприклад, на утворення та стабільність металевих наночастинок можна впливати за допомогою екстрактів вуглеводів, що містяться в рослинах. На властивості екстракту з вмістом рослинних цукрів, впливає наявність нерозчинних вуглеводів, таких як крохмаль, останній полімеризується під час синтезу і обволікає наночастинки [92,94]. Зокрема в статті [95], використовуючи екстракти *Rumex dentatus* синтезували наночастинки золота, які демонстрували значну стабільність, ймовірно, через високий вміст крохмалю в екстракті [95]. Це запобігало агломерації наночастинок. Вищевказаний ряд переваг у

формуванні наночастинок, а також економічна вигода є чинниками, які зумовлюють перевагу “зеленого” синтезу [55,89,95].

Розглянемо кілька речовин, присутність яких у рослинах може зумовлювати їх здатність до синтезу наночастинок (Рис 1.8).

Флавоноїди – це група поліфенольних сполук, які здатні ефективно хелатувати іони металів, таким чином відновлюючи їх до наночастинок, а присутність функціональних груп, таких як, карбонільних груп та великої кількості гідроксильних груп, пояснює їх здатність формувати наночастинок [96]. Так кето-енольне таутомерне перетворення флавоноїдів [97] було запропоноване як механізм вивільнення реактивного атома гідрогену (Рис.1.9) [89,97], що призводить до відновлення іонів металів. Наприклад, лютеолін та розмаринова кислота, які є представниками флавоноїдів та містяться в екстракті *Ocimum basilicum* [97], продемонстрували важливу функцію у виробництві наночастинок у кето-енольній формі (Рис.1.9) [89,97]. Завдяки своїм карбонільним групам або *p*-електронам деякі флавоноїди можуть хелатувати іони металів. Згідно з дослідженням авторів [98] виявлено, що утворенню наночастинок сприяє карбонільна група в апііні, який є представником флавоноїдів [89,98].

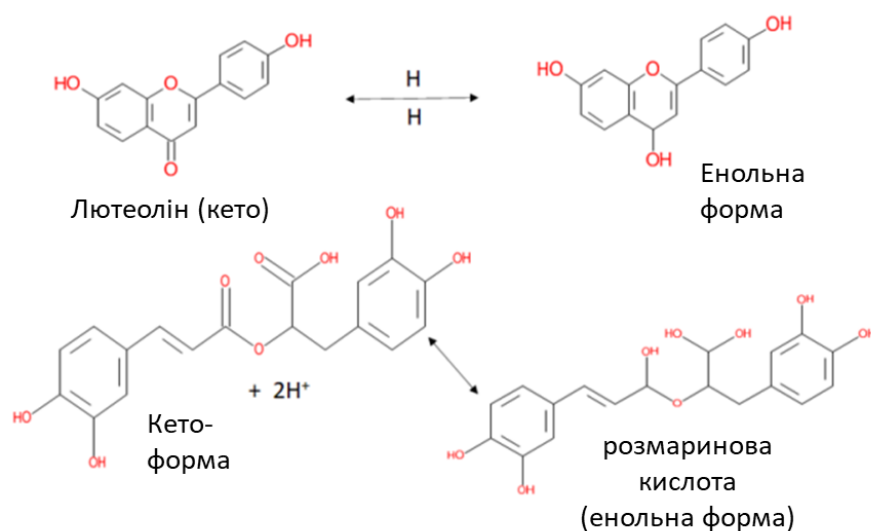


Рис. 1.9. Хімічні структурні форми флавоноїдів[89].

Алкалоїди є одним із найбільших класів природних сполук. Це нітрогенвмісні сполуки, які акумулюються у різних частинах рослин, таких як насіння, коріння, квіти, листя та плоди, а також здатні виступати протипухлинними агентами, і часто використовуються в багатьох хіміотерапевтичних препаратах для лікування широкого спектру раку. У дослідженні [99] алкалоїди насіння *Peganum harmala L* відновлюють та стабілізують наночастинки Pd та Pt [89,99].

До сьогоднішнього дня залишається до кінця невідомим, як саме терпеноїди сприяють утворенню наночастинок, проте вважається, що вони служать поверхнево-активними молекулами, які допомагають стабілізувати наночастинки та зменшити їх агрегацію [89,100]. Наприклад, тимол – найпростіший представник терпенів, що містяться у рослинних екстрактах – необоротно окиснюється до хінону (Рис. 1.10) з утворенням фенокиського радикалу. Надалі цей радикал може димеризуватися та полімеризуватися, утворюючи органічне покриття на поверхні синтезованих наночастинок, що перешкоджає агломерації магнітних частинок [101]:

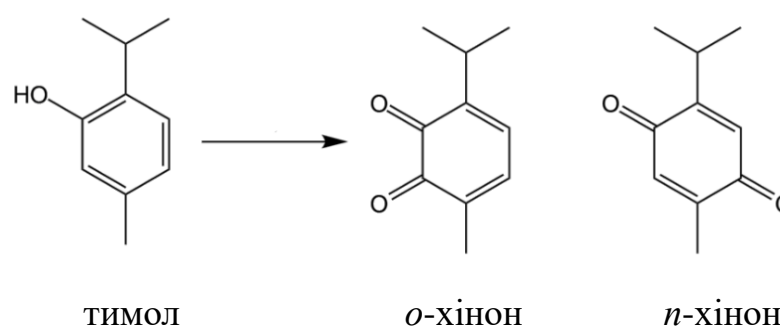


Рис. 1.10. Електрохімічне окиснення тимолу [101].

Застосування рослинних екстрактів [55] та біоматеріалів [93][102] для синтезу наночастинок шпінелі значно зросла за останні кілька років. Для синтезу шпінелей використані такі речовини: корінь імбиру [43], мед [103,104], алое вера, екстракт окри [41], морські водорості [105], дуже кислий лимонний сік [106],

ятрофа-олія [107], насіння кунжуту [108], сирна маса [102] та інші (детальніше в Таблиці 1.2, розділ 1.1). Всі ці біо- і фітоматеріали мають унікальний склад і містять природні відновники.

Cydonia oblonga досі використовувалася для отримання наночастинок Ag [109,110] та Au [111], тоді як про її використання для синтезу шпінельних феритових наночастинок в літературі не було інформації до публікації статті автора дисертації. *Cydonia oblonga* в народі відома як айва містить вуглеводи (фруктозу, глюкозу, крохмаль), органічні кислоти (яблучну, лимонну), білки, дубильні речовини, клітковину, ароматичні речовини, солі калію, фосфору, магнію, кальцію, каротин, вітамін B1, вітамін B2, вітамін PP, вітамін C [111]. Відомо, що цей фрукт містить відомі антиоксиданти, такі як кофеїлхінінова кислота та рутин, а його шкірка також є багатим джерелом кофеїлхінової кислоти разом з іншими важливими флавоноїдами, такими як кемпферол 3-глюкозид, кверцетин 3-галактозид і кемпферол-3-рутинозид [110–112]. Ці речовини викликають утворення біoadгезії і модифікують поверхню наночастинок. Унікальний склад багатий на органічні кислоти, цукри, та дубильні речовини став причиною використання айви (*Cydonia oblonga*) у якості фітоекстракту для синтезу шпінельних наночастинок [13].

Ginkgo biloba є ще одним із відомих «зелених» джерел відновників [67]. Листя *Ginkgo biloba* мають багатий хімічний склад, що робить його перспективним джерелом для «зеленого» синтезу шпінельних феритів. Листя містить гінкгетин, кампферол, кверцетин, білобетин і ряд інших флавоноїдів; нонакозан, гексакозанол, аментофлавонол, пініт; шикимова, хінінова, ліноленова і гідрогінколова кислоти; терпени, катехіни, лактони, крохмаль, віск, пентозан, манан, ситостерин, ефірні та жирні олії [113,114].

Відомо також використання винограду як «зеленого» агента для синтезу наночастинок. Зокрема, Krishnaswamy та ін. [115] використовували відходи винограду для синтезу наночастинок золота. Чорний виноград містить вуглеводи, поліфеноли, декстрозу і пектин. Також присутні винна, яблучна і лимонна кислоти. У шкірці і кісточках чорного винограду міститься велика

кількість ресвератролу, який також відомий як природний антиоксидант [116]. Екстракт винограду містить сполуки, які є нетоксичними порівняно з синтетичними сполуками, що, у свою чергу, зменшує потенційну небезпеку під час процесу синтезу. Vasyliiev та інші [101], дослідили склад чорного винограду методом рідинної хроматографії – мас-спектрометрії (Рис.1.11), де виявлено 32 сполуки. [101]

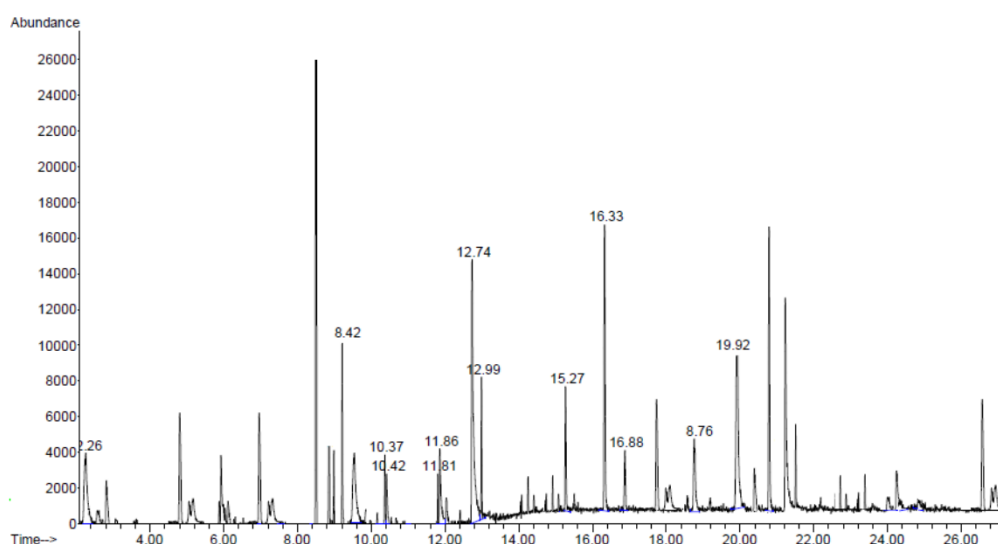


Рис. 1.11. Хроматограма водного екстракту чорного винограду [101].

Компонентний склад водного екстракту винограду показав присутність антоціанів (11,5 %), фенольних кислот (43,7 %), а також антоксантінів та стильбенів до (41,5 %). Серед них найбільший відсотковий вміст складають такі сполуки: галова кислота – більше 5% (час утримування 5,9 с.), катехін 8,4% (час утримування 17,5 с.) епікатехін – 7,8% (час утримування 25,4 с.), епікатехінгалат – 4,2%, транс- ресвератрол – 4,2%, фертарова кислота – 4,2 % [101].

Крім того, використання виноградного екстракту може сприяти синтезу в більш м'яких умовах, наприклад, при більш низькій температурі або водному середовищі, що призводить до меншого споживання енергії. Крім того, відходи чорного винограду можуть використовуватися як екологічне паливо, що робить принципи «зеленого» синтезу ближчими до принципів екологічної хімії. Попередні дослідження показали, що CoFe_2O_4 , синтезований з використанням

екстракту виноградної шкірки, є більш активним каталізатором розкладання гідроген пероксиду порівняно з CoFe_2O_4 , синтезованим з використанням екстракту м'якоті винограду [85]. Однак, на відміну від [85], у даному дисертаційному дослідженні ферити Co-Zn будуть синтезовані з використанням ацетату кобальту(II) як джерела іонів Co(II) , який запобігає утворенню оксидів азоту під час синтезу, а також робить процес екологічнішим [117].

Physalis – багаторічна рослина з унікальним хімічним складом, яка не вимагає особливого догляду при вирощуванні. Це робить фізаліс ідеальним відновником для зеленого синтезу наночастинок [118–122]. Більшість видів фізалісу мають давню історію використання в народній медицині для лікування різних захворювань [123]. Нещодавно було повідомлено про біологічну активність екстрактів з різних частин цієї рослини, які містять антиоксиданти [124], протираковий [122] і протизапальний [121] ефект. Відомо використання *Physalis alkekengi* як відновника для синтезу наночастинок [125], але він та жоден інший сорт фізалісу раніше не використовувався для синтезу шпінельних сполук. *Velmuigan* та інші. [126] синтезували наночастинки золота використовуючи екстракт *Physalis minima*. Флавоноїди, феноли та поліфеноли, що містяться в екстракті, використовувалися як відновник для створення наночастинок золота [126].

Вибір фізалісу як «зеленого» паливного агента обумовлений його хімічним складом. Зокрема, аскорбінова кислота, кавова кислота, терпени (каротини — тетратерпени) відомі своєю відновною здатністю [101], що дозволяє використовувати фізаліс як відновник. Плоди фізалісу містять лимонну, яблучну, винну, янтарну, кавову, ферулову, синапову кислоти; вітамін С; вуглеводи; дубильні речовини; каротин; фізалін та пектин. У оранжевих пелюстках фізалісу містяться каротиноїди: фізалін А і фізалін В (загальної формули $\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{O}_4$) [118–120]. Присутність фенольних сполук та флавоноїдів, каротиноїдів, і обумовлюють відновлювальну активність рослинного екстракту. Наявність цих речовин разом із простотою культивування зумовлюють вибір фізалісу як «зеленого» палива та відновлюючого агента при утворенні шпінельного фериту.

Можна зробити висновок, що у ході окисно-відновної реакції основні сполуки, що знаходяться у фітоекстрактах можуть слугувати донорами протонів або електронів. Шлях, яким буде відбуватися процес, багато в чому залежить від компонентного складу екстракту, середовища синтезу та структури компонентів [101]. Фітохімікати, присутні у вищезгаданих рослинних агентах є не тільки відновниками, але й мають будову, здатну чинити обволікаючу дію, яка нагадує поверхнево-активні речовини. Це дозволить використовувати їх не лише у якості палива та фітовідновника, а й дозволить отримати матеріали з наперед заданими властивостями та робить наночастинки біосумісними. Вищевказаний ряд переваг у формуванні наночастинок, а також економічна та екологічна вигода є вирішальними факторами, які вплинули на вибір рослин для синтезу шпінельних феритів.

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1 Приготування рослинних екстрактів для синтезу кобальт-цинкових шпінельних феритів методом “зеленої” хімії

2.1.1 Приготування екстракту айви

Зазвичай екстракт айви для синтезу наночастинок готують із насіння [109,127] або листя [109], але в даній дисертаційній роботі використовувалася м'якоть айви (*Cydonia oblonga*). Для приготування екстракту 560 г м'якоті додають у 650 мл дистильованої води, кип'ятять 10 хвилин і витримують 24 години. Відфільтрований екстракт зберігають у холодильнику за температури 4°C [13].

2.1.2 Приготування екстракту листя *Ginkgo biloba*

Екстракт листя *Ginkgo biloba* приготовано із свіжого листя, яке кип'ятять з дистильованою водою у масовому співвідношенні 1:2 протягом 10 хвилин і витримують у термосі 24 години. Екстракт фільтрують та зберігають у холодильнику за температури 4–6°C [67,114].

2.1.3 Приготування екстракту чорного винограду

Шкірку винограду кип'ятили з дистильованою водою (співвідношення маси виноградної шкірки до води як 1:2) протягом 10 хв і витримували при сталій температурі впродовж 24 год. перед початком синтезу. Відфільтрований екстракт зберігають у холодильнику за температури 2–4°C [117].

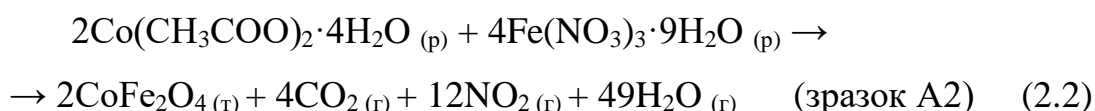
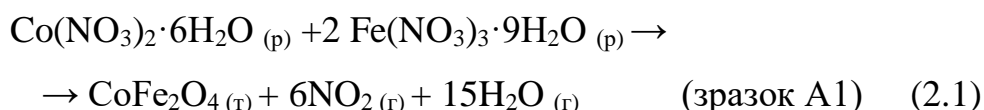
2.1.4 Приготування екстракту з різних частин фізалісу

Для отримання екстрактів використовували лушпиння і плоди фізалісу. Для приготування екстрактів відібрану частину фізалісу змішують з дистильованою водою у співвідношенні 1:2, після чого кип'ятять 10 хвилин. Ця суміш витримується в термосі протягом 24 годин. Потім екстракти фільтрували і зберігали у холодильнику за температури 4°C до проведення синтезу. Загалом було виготовлено три різновиди екстрактів: з лушпиння (Н), із фруктів і лушпиння (FH), та виключно з фруктів (F). Ці екстракти були використані для синтезу наночастинок [128].

2.2 Синтез кобальт-цинкових шпінельних феритів методом “зеленої” хімії

2.2.1 Синтез кобальтових феритів з двох типів кобальтвмісних солей з використанням екстракту айви

Зразки нанопорошків фериту кобальту були синтезовані методом “зеленого” золь-гель самозаймання із двох типів кобальтвмісних солей – кобальт(II) нітрату $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і кобальт(II) ацетату $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Як джерело іонів Феруму(III), використано ферум(III) нітрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Хімічні процеси описуються такими реакціями:



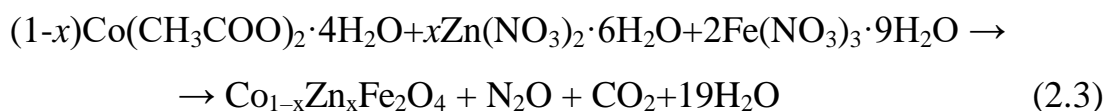
*де (р) – рідина, (т) – тверда речовина, (г) – газ;

Спочатку суміш солей металів розчиняли в 50 мл дистильованої води. Потім розчини змішували протягом 30 хв за температури 45°C і додавали 50 мл екстракту айви. Отриману суміш перемішували за сталої температури протягом

30 хв. Нарешті золь ставили на гарячу плиту до самозаймання гелю. Отримані продукти розтирали в ступці для отримання дрібних порошоків для подальших характеристик [13].

2.2.2 Синтез кобальт-цинкових шпінельних феритів з використанням екстракту листя *Ginkgo biloba*

Кобальт-цинкові ферити загальною формулою $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1,0$ з кроком 0,2), одержували методом золь-гель самозаймання з двох типів Me^{2+} -вмісних солей: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Як джерело іонів Феруму(III) використано нітрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Екстракт листя *Ginkgo biloba* використано у якості фітовідновника та паливного агента. Схематично синтез можна описати так:



Спочатку суміш солей металів розчиняли в 50 мл дистильованої води. Потім розчини перемішували протягом 30 хв за температури 45°C. До розчину додавали 50 мл наперед приготованого екстракту листя Гінкго білоби як екологічно чистого палива. Отриману суміш перемішували при постійній температурі протягом 30 хв. Після цього золь ставили на гарячу плиту до самозаймання гелю. Отриманий порошок подрібнювали в агатовій ступці для отримання дрібних порошоків для подальших характеристик [67,114].

2.2.3 Синтез нанопорошків $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1,0$ з кроком 0,2) з використанням екстракту чорного винограду

Кобальт-цинкові ферити загальної формули $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) були отримані методом золь-гель самозаймання. Солі

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ використовували як джерела іонів Co^{2+} , Zn^{2+} , та Fe^{3+} іонів, відповідно. Необхідну кількість солей металів брали за стехіометрією з мольним співвідношенням $[\text{Co}(\text{II}) + \text{Zn}(\text{II})] : \text{Fe}(\text{III}) = 1:2$. Екстракт шкірки чорного винограду використовувався як екологічно чистий паливний агент з відновними властивостями. Спочатку суміш солей металів і 50 мл дистильованої води перемішували протягом 30 хв за температури $45\text{ }^\circ\text{C}$ для повного розчинення. Пізніше до розчину додавали 50 мл екстракту винограду. Отриману суміш перемішували на магнітній мішалці за температури $45\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Розчин безперервно випаровувався, в результаті чого утворювався в'язкий розчин (золь). Цей золь поступово переходив у гель, після чого й спостерігалось самозаймання гелю. Отримані феритові порошки розтирали в ступці для отримання зразків для подальшої характеристики [117].

2.2.4 “Зелений” синтез кобальтового фериту з використанням екстрактів фізалісу

Ферит кобальту був синтезований за допомогою «зеленого» золь-гель методу з подальшим самозайманням з вихідних реагентів $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Було приготовано три види екстрактів фізалісу: екстракт лушпиння (Н), екстракт фрукту (F) та екстракт фрукту та лушпиння разом (FH) (Рис. 2.1). Спочатку суміш солей металів розчиняли в 50 мл дистильованої води. Розчини перемішували протягом 30 хв за температури $45\text{ }^\circ\text{C}$. Потім 50 мл екстракту лушпиння-ліхтарика фізалісу (Н), або екстракту фрукт+лушпиння (FH), або екстракту фрукту (F), додавали як екологічно чистий паливний агент. Отриману суміш перемішували при постійній температурі протягом 30 хв. Потім розчин поміщали на гарячу плиту, щоб сприяти утворенню золю. Після цього суміш перетворювали на гель до тих пір, поки не відбулося самозаймання гелю. Отримані продукти $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$, та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ розтирали в ступці, отримуючи дрібні порошки.

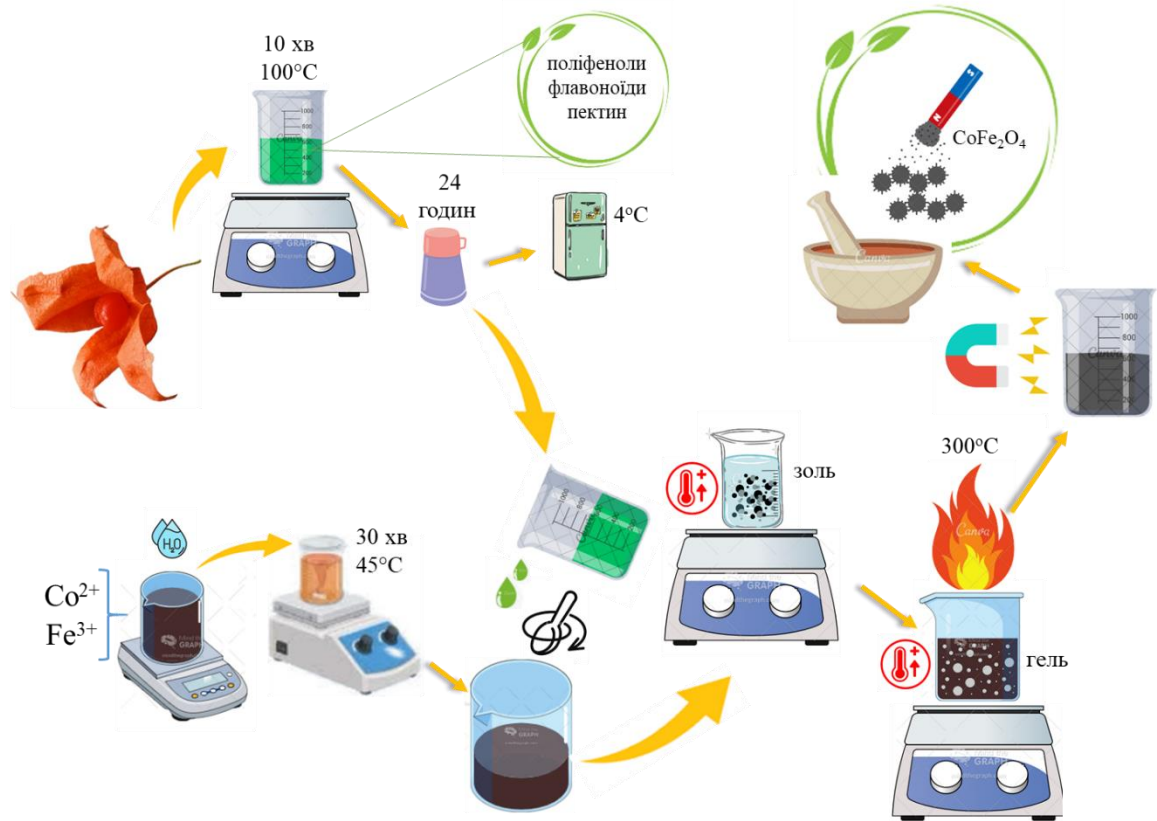


Рисунок 2.1. Схема “зеленого” синтезу CoFe_2O_4 з використанням екстрактів фізалісу [128].

2.3 Методи дослідження фізико-хімічних характеристик шпінельних феритів

2.3.1. X-променевий аналіз

X-променеві дифрактограми зразків кобальтового фериту, синтезованих з використанням екстракту айви, та серії зразків кобальт-цинкових феритів, отриманих з використанням екстракту листя *Ginkgo biloba*, отримували на автоматичному дифрактометрі DRON-2.0M ($\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання (з Mn фільтром), діапазон кутів вимірювання $20.00 \leq 2\theta \leq 130.00^\circ$, з кроком сканування 0.05° ; час сканування – 3 сек/крок). Аналіз експериментальних дифрактограм та розрахунки параметрів елементарної комірки проводили за допомогою програм

STOE WinXPOW та PowderCell відповідно. Кристалічні структури уточнювали методом Рітвельда.

X-променевий аналіз зразків феритів, синтезованих з використанням екстрактів винограду та фізалісу, проводили на дифрактометрі Shimadzu XRD-7000 з джерелом монохроматичного випромінювання $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Кристалічні фази були ідентифіковані за допомогою програмного забезпечення Match!3.0/FullProf.

2.3.2. ІЧ-спектроскопічний аналіз

ІЧ-спектри зразків, синтезованих з використанням екстрактів айви та *Ginkgo biloba*, записували за допомогою спектрометра Specord M80 у діапазоні $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Для цього кожен досліджуваний зразок (4 мг) перетерто з сухим порошком KBr (масове співвідношення 1:100), обробляли в мікроподрібнювачі з нержавіючої сталі протягом 10 хв, потім пресували на тонкій прозорій пластині розміром $20 \times 5 \text{ mm}^2$. Розведення KBr застосовують, щоб зменшити інтенсивність поглинання світла та позбутися «ефекту Христіансена».

Для зразків, синтезованих з використанням екстрактів винограду та фізалісу, ІЧ-спектри знімали за допомогою спектрометра Nicolet Nexus 470 без пробопідготовки та розведення за допомогою приставки ППВВ Smart Orbit (виробництво фірми Thermo Scientific) у робочому діапазоні $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ з кількістю сканувань 128 та роздільною здатністю 4 cm^{-1} . Фон записували відносно оптичного елементу (алмаз) без досліджуваного матеріалу.

2.3.3. Аналіз морфології поверхні та елементного складу

Морфологію поверхні для усіх синтезованих порошків та елементний хімічний склад досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС) за допомогою скануючого електронного мікроскопа-аналізатора REMMA-102-02 (JCS SELMI, Україна).

2.3.4. Мессбауерівська спектроскопія

Мессбауерівські спектри для усіх досліджуваних зразків були записані за допомогою спектрометра MS1104Em у геометрії пропускання з рухомих поглиначем і джерелом випромінювання $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$. Ізомерний зсув відкалібрували відносно $\alpha\text{-Fe}$, роздільна здатність за швидкістю становила приблизно 0,01 мм/с на канал. Отримані спектри мали співвідношення сигнал/шум, що перевищувало 31. Усі вимірювання проводили за кімнатної температури, а спектри аналізували за допомогою програмного забезпечення UnivemMS 7.01.

2.3.5. Визначення питомої поверхні зразків методом адсорбції/десорбції азоту

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту вимірювались при температурі 77 К за допомогою автоматичного сорбційного аналізатора Quantachrome. Зразки дегазували протягом ночі за температури 180°C перед кожним вимірюванням. Обчислення площі поверхні, об'єму пор, розподілу пор за розмірами та діаметру пор проводили за допомогою програмного забезпечення Quantachrome NovaWin software (v.11.04).

2.3.6. Електрохімічні дослідження

Амперометричні I–t криві були отримані за допомогою електрохімічної робочої станції гальваностат-потенціостат Autolab PGSTAT12 Eco Chemie. Електродна комірка складалася з трьох електродів: насиченого Ag/AgCl електрода як електрода порівняння, платинової фольги як протиелектрода та робочого електрода (FTO з феритовим покриттям). Робочий електрод готували з використанням водної суспензії фериту, яку наносили на пластину з скла, покритого фторованим SnO₂ (FTO скло, 1,4 см × 3 см). Після кожного покриття електрод спікали за температури 90°C протягом 15 хв. Як електроліт

використовували розчин барвника Конго червоного ($[КЧ] = 10 \text{ мг/л}$). Як активатор пропускання струму використовували розчин гідроген пероксиду ($[H_2O_2] = 20 \text{ мМ}$). При безперервному перемішуванні на сотій хвилині дослідження додавали розчин H_2O_2 і записували I– τ -криві.

2.4 Методика досліджень адсорбційних властивостей кобальт-цинкових феритів

Адсорбційні дослідження проводили в стаціонарному режимі. До 20 мл розчину барвника певної концентрації (10; 20; 50; 75; 100 мг/л) додавали 20 мг адсорбенту (фериту). Суміш перемішували за температури 25 °С і залишали на 24 години для встановлення адсорбційної рівноваги. Адсорбент видаляли за допомогою неодимового магніту. Оптичну густина розчинів вимірювали спектрофотометричним методом на спектрофотометрі ULAB-102UV на довжині хвилі $\lambda = 500 \text{ нм}$. Рівноважні концентрації ($C_{\text{екв}}$) барвника Конго червоного (КЧ) (>99%, Sigma-Aldrich) в розчинах розраховували за допомогою рівняння (2.4). Адсорбційну ємність (мг/г) розраховували за допомогою рівняння (2.4):

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_{\text{екв}}) \times V}{m} \quad (2.4)$$

де C_0 – початкова концентрація барвника КЧ у розчині, мг/л; $C_{\text{екв}}$ – рівноважна концентрація барвника КЧ у розчині, мг/л; m – маса адсорбенту, мг; V – об'єм розчину, л.

Видалення барвника (у %) розраховували за формулою (2.5):

$$\text{Видалення}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_{\text{екв}}}{C_0} \right) \times 100\% \quad (2.5)$$

2.5 Методика досліджень каталітичних властивостей кобальт-цинкових феритів

Кінетичні експерименти з каталітичного розкладання барвника Конго червоного у присутності гідроген пероксиду (31,5 %, СфераСім (Україна)) проводили з використанням 120 мг каталізатора та 40 мл розчину барвника КЧ з концентрацією 10 мг/л. Вимірювали оптичну густина у діапазоні довжин хвиль 340-760 нм. Далі експеримент проводили двома способами: гідроген пероксид додавали після досягнення адсорбційної рівноваги та без досягнення адсорбційної рівноваги.

Каталізатори спочатку перемішували з розчином барвника, і першу аліквоту відбирали через 30 хвилин, щоб оцінити адсорбцію КЧ на поверхні каталізатора (для першого способу). Згодом для ініціації процесу каталітичного вологого окислення вводили гідроген пероксид (20 мМ). Аліквоти розчину барвника відбирали через заздалегідь визначені інтервали часу та вимірювали оптичну густина за допомогою спектрофотометра ULAB-102UV при довжині хвилі $\lambda = 500$ нм (в кюветі товщиною 10 мм) для оцінки залишкової концентрації КЧ. Концентрацію КЧ розраховували за рівнянням (2.6) обчисленого з рисунку 2.2.

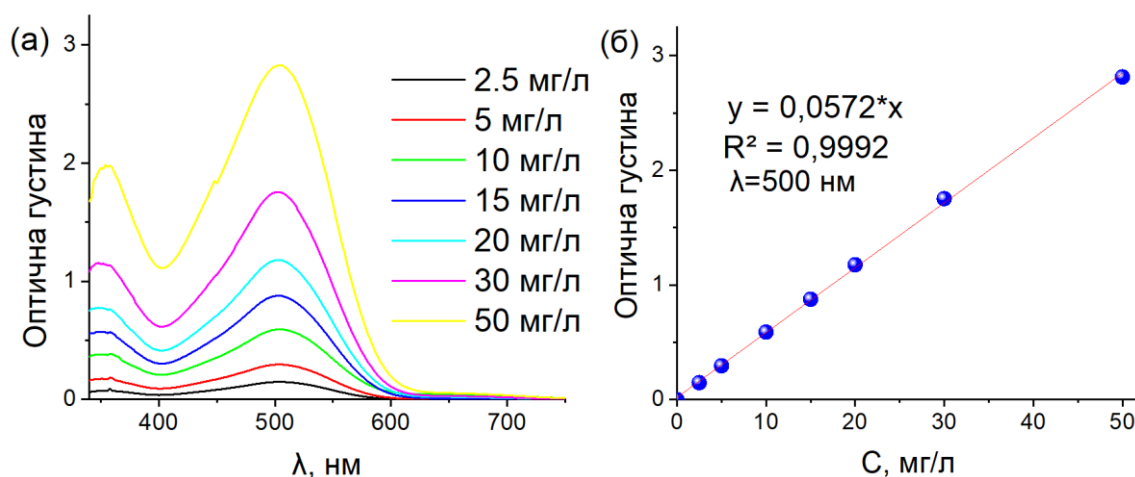


Рис. 2. 2. (а) УФ-видимі спектри КЧ різної концентрації, (б) графік калібрувальної прямої для визначення концентрації КЧ.

$$C_x = \left(\frac{A_x}{0,0572} \right) \quad (2.6)$$

2.6. Методика визначення гідроген пероксиду

Залишкову концентрацію гідроген пероксиду визначали спектрофотометричним методом на довжині хвилі $\lambda = 470$ нм метаванадатним методом. У мірну колбу на 5 см^3 відбирають аліквоту з проби (розчини в діапазоні концентрацій $0.0 - 2.5$ ммоль/л), додають 1.5 см^3 5M розчину H_2SO_4 і 1.5 см^3 0.1M розчину NH_4VO_3 , заповнюють колбу дистильованою водою до мітки. Витримуюють протягом 10 хвилин для досягнення рівноваги та вимірюють оптичну густина (D_x) на $\lambda = 470$ нм в кюветі на 10 мм. Як розчин порівняння використовують холостий розчин без досліджуваної проби. За даними оптичної густини (Рис.2.3) розчину розраховують концентрацію H_2O_2 з рівняння (2.7), враховуючи розведення ($K_p = V_k/V_a$):

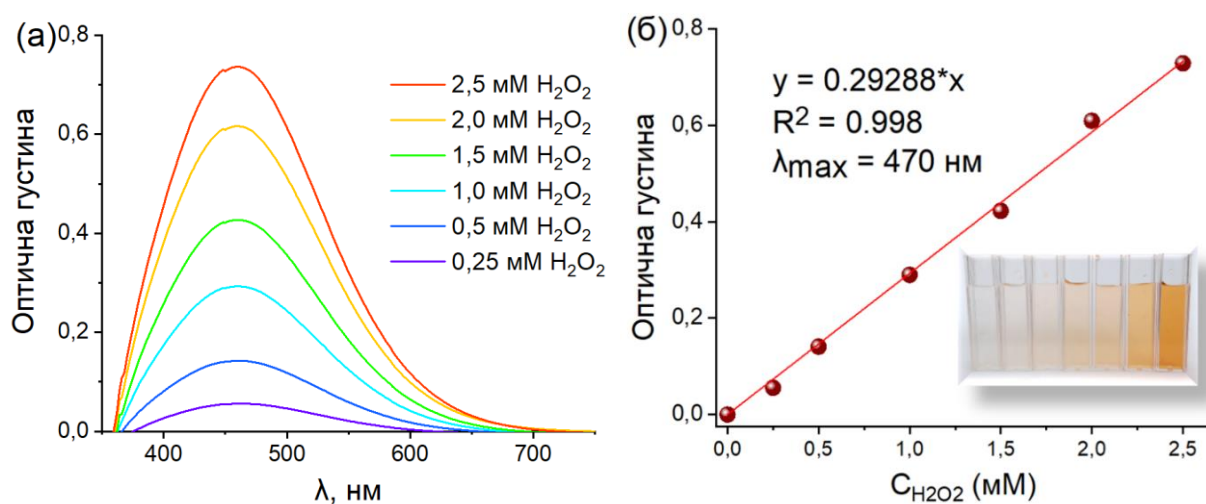


Рис. 2. 3. (а) УФ-видимі спектри для різної концентрації гідроген пероксиду, (б) графік калібрувальної прямої для визначення концентрації гідроген пероксиду.

$$C_x = \left(\frac{A_x}{0,29288} \right) \times K_p \quad (2.7)$$

2.7. Методика визначення точки нульового заряду поверхні ($pH_{ТНЗ}$)

Для визначення точки нульового заряду синтезованих частинок, готували 0,1М розчини NaCl з різними значеннями pH. Значення pH регулювали додаванням розчину хлоридної кислоти ($pH < 7$) та гідроксиду натрію ($pH > 7$). Потім наважку зразку 300 мг порошку додавали до 10 мл кожного розчину. Розчини перемішували впродовж 4 год за кімнатної температури та залишали на 24 год для встановлення рівноважного pH. Кінцеві значення pH вимірювали за допомогою pH-метра PH800, і будували графік залежності $pH_{кінцеве}$ від $pH_{початкове}$. Значення $pH_{ТНЗ}$ поверхні синтезованих зразків визначали, як точку перетину експериментальної кривої із лінією $pH_{початкове} = pH_{кінцеве}$.

Розділ 3. Вплив вихідних солей Co(II) на морфологію та властивості кобальтового фериту, синтезованого з використанням екстракту айви

Аналіз літературних джерел (Розділ 1) показав, що для синтезу шпінельних феритів зазвичай використовуються нітрати відповідних металів, рідше – хлориди. Проте недоліками використання нітратів перехідних металів, зокрема, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, є: а) виділенням токсичних оксидів Нітрогену під час самозаймання, що призводить до неконтрольованого горіння, роблячи процес менш безпечним та менш контрольованим, порівняно, наприклад, з використанням кобальту(II) ацетату, який в основному утворює CO_2 та H_2O під час розкладу; б) використання нітратів металів призводить до зниження рН розчину вихідних солей, що впливатиме на здатність металів до комплексоутворення, а це, в свою чергу, впливатиме на гелеутворення та продукуватиме менш гомогенні продукти чи формування додаткових фаз; в) нітрати є сильнішими окисниками, ніж, наприклад, ацетати, що викликає вищу температуру самозаймання, а, отже, сприяє сильнішій агломерації частинок та формуванню кристалітів більшого розміру.

Враховуючи вищенаведене, в дисертаційній роботі було досліджено вплив використання вихідних солей кобальту(II), зокрема $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, на структуру та морфологію кобальтового фериту. Як метод синтезу використано метод золь-гель самозаймання з використанням екстракту айви (*Cydonia oblonga*) як палива та відновника. Було використано наступне позначення зразків: зразок А1 – це кобальтовий ферит, синтезований з нітрату кобальту(II); А2 – це кобальтовий ферит, синтезований з ацетату кобальту(II).

3.1.1 X-променевий аналіз CoFe_2O_4

Результати X-променевого аналізу для зразків CoFe_2O_4 (А1, А2) представлені в Таблиці 3.1. Аналіз дифрактограм синтезованих порошків (Рис. 3.1) показує, що кінцевим продуктом є одна фаза CoFe_2O_4 зі структурою кубічної

шпінелі, що має просторову групу $Fd3m$. X-променеві дифрактограми були уточнені за допомогою програмного забезпечення FullProf.2k (v.5.60), тоді як індексацію міжатомних площин проводили за допомогою програми Powder Cell 2.4 [129,130]. Уточнені методом Рітвельда дифрактограми, зображені на рисунку 3.2, підтверджують утворення однієї фази шпінелі. Було виявлено, що для зразка А1 параметр кристалічної ґратки становить $a=8,359 \text{ \AA}$, що трохи менше, ніж параметр ґратки для зразка А2 – $a=8,364 \text{ \AA}$; обидва значення добре узгоджуються зі значеннями, наведеними в літературі [15,131]. Розмір кристалітів визначали за формулою Шеррера з використанням найбільш інтенсивного піку (311) [131]:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (3.1)$$

де D – середній розмір кристалітів, нм; $\beta_{1/2}$ – ширина спектральної кривої, між точками на осі y , які є половиною максимальної амплітуди (в радіанах); θ – Кут Брегга; λ – довжина хвилі X-променів ($\lambda = 0.1936 \text{ нм}$). Значення середнього розміру кристалітів виявилися практично однаковими – 8,1 і 8,3 нм для зразків А1 і А2 відповідно (Таблиця 3.1).

Довжини зв'язків катіон-катіон та катіон-аніон розраховуються з використанням експериментальних значень постійної ґратки та кисневого параметра за такими співвідношеннями (Рівняння 3.2 – 3.3) [131–134]:

$$\begin{aligned} \text{M-O:} & \quad (3.2) \\ \mathbf{p} &= a \left(\frac{5}{8} - \mathbf{u} \right) \\ \mathbf{q} &= a\sqrt{3} \left(\mathbf{u} - \frac{1}{4} \right) \\ \mathbf{r} &= a\sqrt{11} \left(\mathbf{u} - \frac{1}{4} \right) \\ \mathbf{s} &= a\sqrt{3} \left(\frac{\mathbf{u}}{3} + \frac{1}{8} \right) \end{aligned}$$

$$M-M: \quad (3.3)$$

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

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

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

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

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

Таблиця 3.1.

Кристалохімічні параметри та розмір кристалітів наночастинок CoFe_2O_4 .

Параметри	CoFe_2O_4 –A1	CoFe_2O_4 –A2
a, Å	8,359(3)	8,364(2)
u	0,3852	0,3829
V, Å ³	584,2(4)	585,1(2)
p	2,005	2,025
q	1,958	1,925
r	3,748	3,687
s	3,669	3,660
b	2,956	2,957
c	3,466	3,468
d	3,620	3,622
e	5,430	5,433
f	5,119	5,122
D, нм	8,1	8,3

Розраховані довжини зв'язків узагальнено в таблиці 3.1. Можна побачити, що міжіонні відстані p, b, c, d, e, f мають вищі значення для зразка A2, тоді як

міжйонні відстані q , r , s мають вищі значення для зразка А1. Зменшення міжатомних відстаней впливає на посилення міжатомного зв'язку М–О (Рівняння 3.2) для зразка А2 та на посилення міжатомного зв'язку М–М (Рівняння 3.3) для зразка А1.

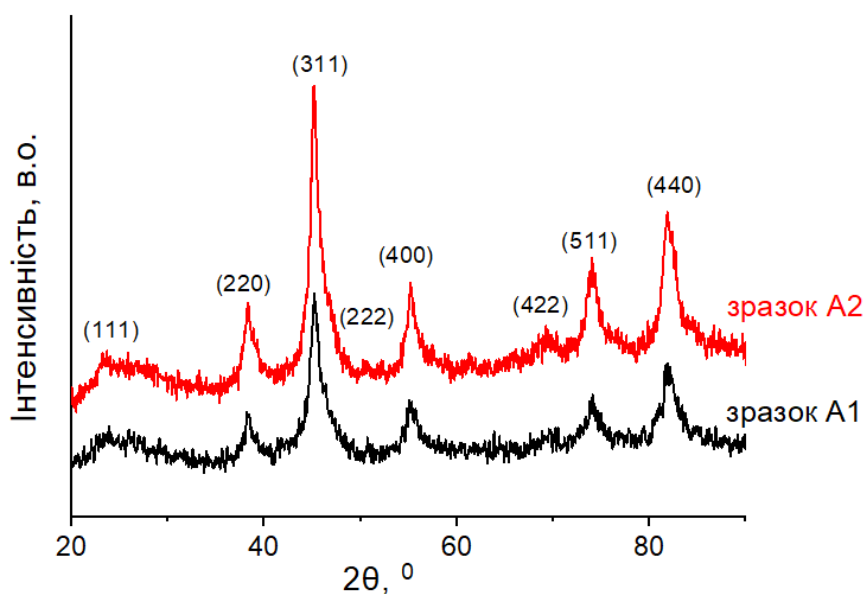


Рис. 3.1. X-променеві дифрактограми наночастинок CoFe_2O_4 (А1 та А2), синтезованих «зеленим» методом: А1 – зразок, синтезований з нітрату кобальту(II); А2 – зразок, синтезований з ацетату кобальту(II).

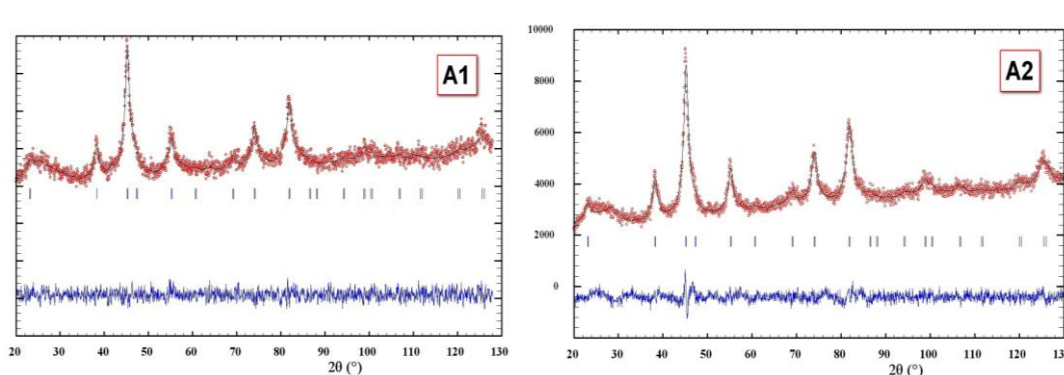


Рис. 3.2. Уточнення X-променевих дифрактограм наночастинок CoFe_2O_4 (зразки А1 та А2) методом Рітвельда.

Відомо, що властивості шпінельних фаз залежать від кутів між іонами сполуки, які розраховуються за формулами (3.4 – 3.8) [135]:

$$\theta_1 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + r^2 - c^2}{2pr} \right) \quad (3.4)$$

$$\theta_2 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + r^2 - e^2}{2pr} \right) \quad (3.5)$$

$$\theta_3 = \cos^{-1} \left(\frac{2p^2 - b^2}{2p^2} \right) \quad (3.6)$$

$$\theta_4 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + s^2 - f^2}{2ps} \right) \quad (3.7)$$

$$\theta_5 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + q^2 - d^2}{2rq} \right) \quad (3.8)$$

Таблиця 3.2.

Значення міжіонних кутів для наночастинок CoFe_2O_4

Зразок	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
A1	122,01°	139,41°	94,98°	126,38°	70,99°
A2	122,74°	142,35°	93,8°	126,13°	72,87°

Розраховані кути зв'язку, наведені в таблиці 3.2, показують, що θ_1 , θ_2 і θ_5 мають вищі значення для зразка А2, тоді як θ_3 і θ_4 мають вищі значення для зразка А1. Таким чином, у зразку А2 спостерігається посилення взаємодій В–В та послаблення взаємодій А–В і А–А в порівняно зі зразком А1.

3.1.2 Скануюча електронна мікроскопія (SEM) та енергодисперсійна спектроскопія (ЕДС) зразків CoFe_2O_4

На рисунку 3.3 наведено зображення скануючої електронної мікроскопії зразків А1 і А2. На поверхні зразка А1 виявлені частинки, близькі до сферичної форми, з сильною тенденцією до агломерацій. Зразок А2 більш пористий, ніж А1, а частинки несферичні. Агломерація структури пов'язана з магнітною природою зразків. Розмір агломератів знаходився в діапазоні 1-11 μm , для зразка А2 з середнім розміром 4,53 μm та 1-13 μm , для зразка А1 де середній розмір агломератів складає 3,73 μm .

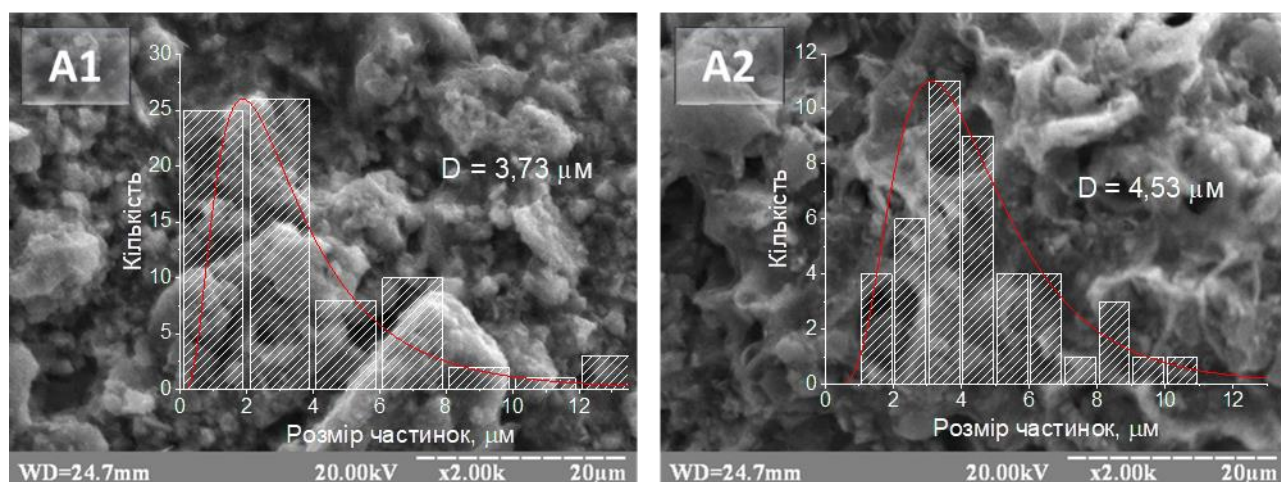


Рис. 3. 3. SEM зображення наночастинок CoFe_2O_4 синтезованих методом «зеленої» хімії з різних типів кобальтвмісних солей: А1 – зразок, синтезований з кобальт(II) нітрату та А2 – зразок, синтезований з кобальт(II) ацетату.

Спектри енергодисперсійного аналізу (ЕДС) зразків А1 і А2 підтверджують присутність хімічних елементів О, Fe і Со (Рис. 3.4). Елементний склад обох зразків, виражений в атомних відсотках, є близьким до стехіометричного складу CoFe_2O_4 та наведений у таблиці 3.3.

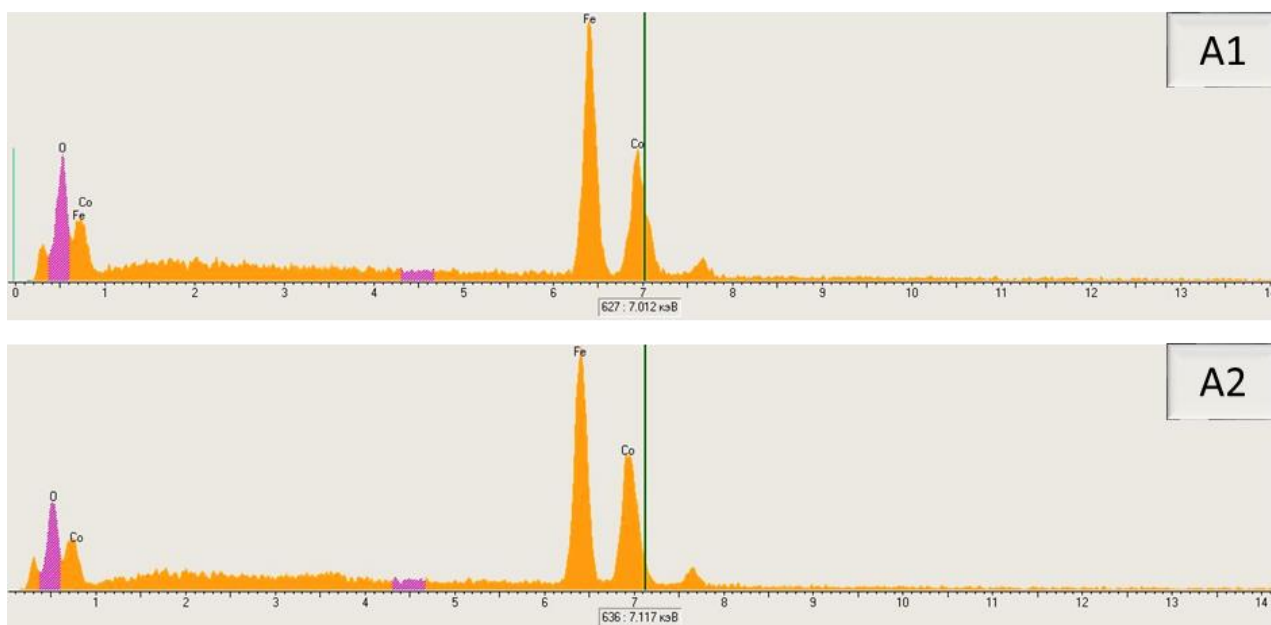


Рис. 3.4. Елементний аналіз наночастинок CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням екстракту *Cydonia oblonga* з різних типів кобальтвмісних солей:
 А1 – з кобальт(II) нітрату та А2 – кобальт(II) ацетату.

Таблиця 3.3.

Теоретичний та експериментальний елементний склад наночастинок CoFe_2O_4

Зразок	Елемент	Атомні %		Масові %	
		теор.	експ.	теор.	експ.
A1	O	57,14	55,87	27,28	29,72
	Fe	28,57	26,15	47,6	43,46
	Co	14,29	15,3	25,12	26,83
A2	O	57,14	56,24	27,28	28,82
	Fe	28,57	26,10	47,6	43,29
	Co	14,29	15,94	25,12	27,9

3.1.3 Мессбауерівська спектроскопія

Ферит кобальту CoFe_2O_4 має часткову інверсну структуру шпінелі і може бути описаний як $(\text{Co}^{2+}_x \text{Fe}^{3+}_{1-x})_A [\text{Co}^{2+}_{1-x} \text{Fe}^{3+}_{1+x}]_B \text{O}_4$. При цьому спостерігається

випадкове заповнення іонами Fe^{3+} і Co^{2+} октаедричних і тетраедричних позицій. Статистична присутність іонів Co^{2+} в тетраедричній позиції впливатиме на найближчі іони Fe^{3+} в обох підгратках. Імовірність формування ближнього оточення йонів заліза з різною кількістю інших йонів заліза у другій координаційній (першій катіонній) сфері визначатиме інтенсивність та інші параметри складових мессбауерівських спектрів, що є результатом резонансного поглинання гамма квантів ядрами цих іонів. Цю ймовірність можна обчислити за допомогою біноміального розподілу (3.9):

$$P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(z-n)} (1-k)^n \quad (3.9)$$

де z – координаційне число для іонів Fe^{3+} ($z = 4; 6$), n – кількість магнітних сусідніх іонів Fe^{3+} ($0 \leq n \leq z$), k – це відносна кількість Co^{2+} у протилежній підгратці.

Кожен тетраедрично координований іон Fe^{3+} у структурі $(Co^{2+}_x Fe^{3+}_{1-x})_A [Co^{2+}_{1-x} Fe^{3+}_{1+x}]_B O_4$ оточений дванадцятьма октаедрично координованими іонами Fe^{3+} у тісному оточенні, тому вплив катіонної заміни є низьким. Водночас кількість іонів в першій катіонній сфері для октаедрично координованих йонів Fe^{3+} становить 6, тому навіть незначні кількості іонів Co^{2+} спричиняють відносну значну зміну інтенсивності надобмінної взаємодії. Спектри Мессбауера отримані при кімнатній температурі для синтезованих для феритів кобальту оптимально описуються як суперпозиція 8 парціальних компонентів (Рис. 3.5, Таблиця 3.4), які відповідають різній кількості катіонів заліза у другій координаційній сфері.

Величина квадрупольного розщеплення для всіх парціальних компонентів, що відповідають йонам заліза в магнітвпорядкованому (феромагнітному) стані близькі до 0 через сферичну симетрію градієнта електричного поля на ядрах Мессбауера.

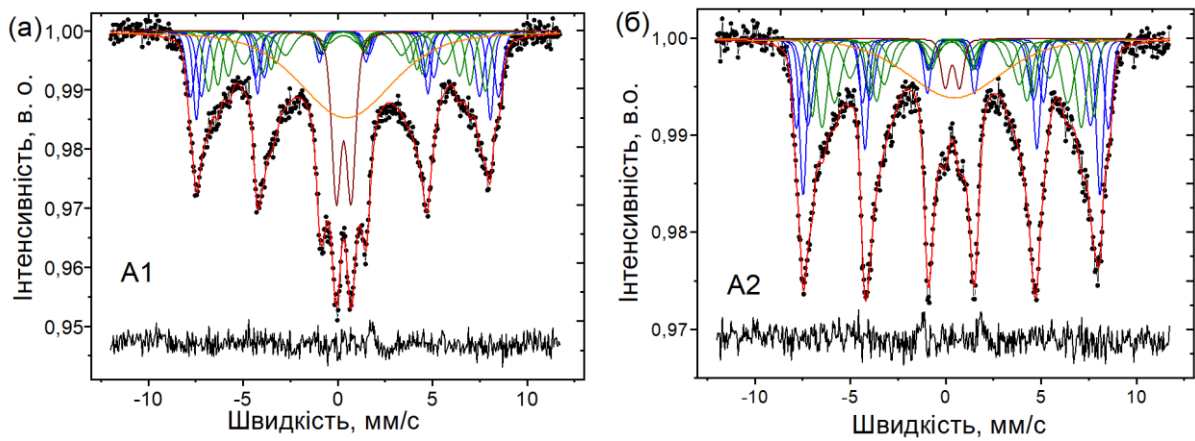


Рис. 3.5. Мессбауерівські спектри зразків CoFe_2O_4 (A1 та A2), отримані за кімнатної температури.

Значення ізомерного зсуву знаходяться в діапазоні 0,26–0,28 мм/с і 0,29–0,37 мм/с для тетра- і октаедрично координованих Fe^{3+} у високоспіновому стані, відповідно. Окрім феримагнітних компонентів, спектри містять компоненти, що відповідають йонами заліза в парамагнітному стані. Однією з них є дублетна складова з дуже розширеними лініями та квадрупольним розщепленням, близьким до нуля, що відповідає трансформованому секстету з неперервним розподілом надтонкого магнітного поля та усередненим значенням ізомерного зсуву. Другий – це вузька дублетна компонента, яка є результатом суперпарамагнітної релаксації магнітного моменту наночастинок фериту. Розміри таких монодомених частинок при кімнатній температурі задовольняють умову $\tau_r < \tau_{lf}$, де $\tau_{lf} = 141,8$ нс для ^{57}Fe і є часом життя збудженого стану поглинаючого ядра.

Час релаксації розраховується за формулою (3.10):

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad (3.10)$$

де $\tau_0 \approx 10^{-9}$ - 10^{-10} с, V – об'єм частинки, K – константа магнітної анізотропії, T – температура [136,137].

Таблиця 3.4.

Параметри надтонких взаємодій для синтезованих феритів кобальту
(надтонке магнітне поле H_{hf} , ізомерний зсув I_s , квадрупольне розщеплення Q_s ,
ширина лінії G , інтегральна напруженість S)

Компонент	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	H_{hf} , кОе	S , %	G , мм/с
зразок А1					
Секстет А1	0,316	0,023	328,4	7,9	0,94
Секстет А2	0,303	0,053	379,33	6,9	0,60
Секстет А3	0,330	-0,011	413,29	7,3	0,52
Секстет А4	0,369	0,024	453,94	8,9	0,58
Дублет D1	0,317	0,772	–	4,0	0,59
Дублет D2	0,443	0,005	–	9,7	5,86
				44,7	
Секстет В1	0,262	-0,233	456,0	9,1	0,54
Секстет В2	0,282	0,034	482,1	9,6	0,41
Секстет В3	0,364	-0,005	505,0	8,9	0,52
Дублет D1	0,317	0,772	–	8,1	0,59
Дублет D2	0,443	0,005	–	19,6	5,86
				55,3	
зразок А2					
Секстет А1	0,259	-0,085	324,6	7,5	0,83
Секстет А2	0,302	-0,029	379,8	11,4	0,78
Секстет А3	0,317	-0,004	421,9	13,0	0,64
Секстет А4	0,343	0,017	458,8	8,3	0,46
Дублет D1	0,350	0,748	–	0,9	0,52
Дублет D2	0,452	0,001	–	6,1	5,82
				47,2	
Секстет В1	0,253	-0,133	459,8	12,8	0,64

Продовження таблиці 3.4.

Секстет В2	0,291	0,032	483,0	15,8	0,44
Секстет В3	0,367	-0,029	507,9	10,1	0,48
Дублет D1	0,350	0,748	–	1,9	0,52
Дублет D2	0,452	0,001	–	12,1	5,82
				52,8	

Відповідно до даних статті [138], наночастинки CoFe_2O_4 в діапазоні розмірів 10–30 нм не виявляють суперпарамагнітних властивостей при кімнатній температурі, тому близько 3 % іонів Fe^{3+} для зразка А2 знаходяться в частинках розміром менше 10 нм. Зрозуміло, що ймовірність приналежності цього компонента D1 (відносна інтегральна інтенсивність близько 2,85 %) до підґраток А і В становить 1:2 відповідно. Можна припустити, що уширена компонента D2 з відносною інтегральною інтенсивністю 18,3 % утворюється в результаті резонансного поглинання ядрами ^{57}Fe в частинках фериту із середнім розміром близько 7–15 нм за умови міжчастинкової диполь-дипольної магнітної взаємодії [139], які належать як А, так і В підґраткам. За допомогою цієї моделі було розраховано розподіл катіонів зразка А2: $(\text{Co}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.94})_A[\text{Co}^{2+}_{0.94}\text{Fe}^{3+}_{1.06}]_B\text{O}_4$. Магнітна мікроструктура зразка А1 (Рис. 3.4, Таблиця 3.4) близька до зразка А2, але відносна інтенсивність суперпарамагнітної та релаксаційної складових становить 12,1 та 29,5 %, відповідно, через зменшення розміру частинок. Розподіл катіонів для зразка А1 можна описати так: $(\text{Co}^{2+}_{0.10}\text{Fe}^{3+}_{0.90})_A[\text{Co}^{2+}_{0.9}\text{Fe}^{3+}_{1.10}]_B\text{O}_4$ [13].

3.1.4 ІЧ-спектроскопія (FT-IR)

ІЧ-спектри синтезованих зразків вказують на наявність структури шпінелі. Це підтверджується піками поглинання, що виникають в обох зразках (Рис. 3.6-а). Сильні смуги, розташовані при 420 і 368 cm^{-1} , характерні для вібрації зв'язків М–О (октаедричні (В) порожнини), тоді як смуги, розташовані близько 592 cm^{-1} ,

характерні для вібрації зв'язків М–О (тетраедричні (А) порожнини). Дві смуги доводять утворення структури шпінелі. Піки в області 3772–1384 см^{-1} показують наявність деформаційних коливань органічних груп екстракту (Рис. 3.6-б), які залишаються на поверхні частинок. Розтягування при 3450-3200 см^{-1} зображені на ІЧ-спектрі висушеного екстракту айви (Рис. 3.6-б) зумовлені з коливаннями О–Н груп, розтягування при 1750-1400 см^{-1} пов'язане з присутністю ароматичного С–С зв'язку, що підтверджено наявністю слабких обертонів при 2250-1800 см^{-1} . Крім того, область 1800–1240 см^{-1} свідчить про коливальне розтягування подвійних зв'язків, характерне для органічних залишків у зразках. Смуга поглинання та коливання при 1050-850 см^{-1} вказують на деформації С–Н груп $-\text{CH}_3$ і $=\text{CH}_2$ що містяться у екстракті. Наявність даних функціональних груп може означати, що під час синтезу наночастинки огортаються так званими поверхнево-активними речовинами, такими, як, наприклад, крохмаль [94][92], які містяться у плодах айви, та полімеризуються в період етапу самозаймання [131,140].

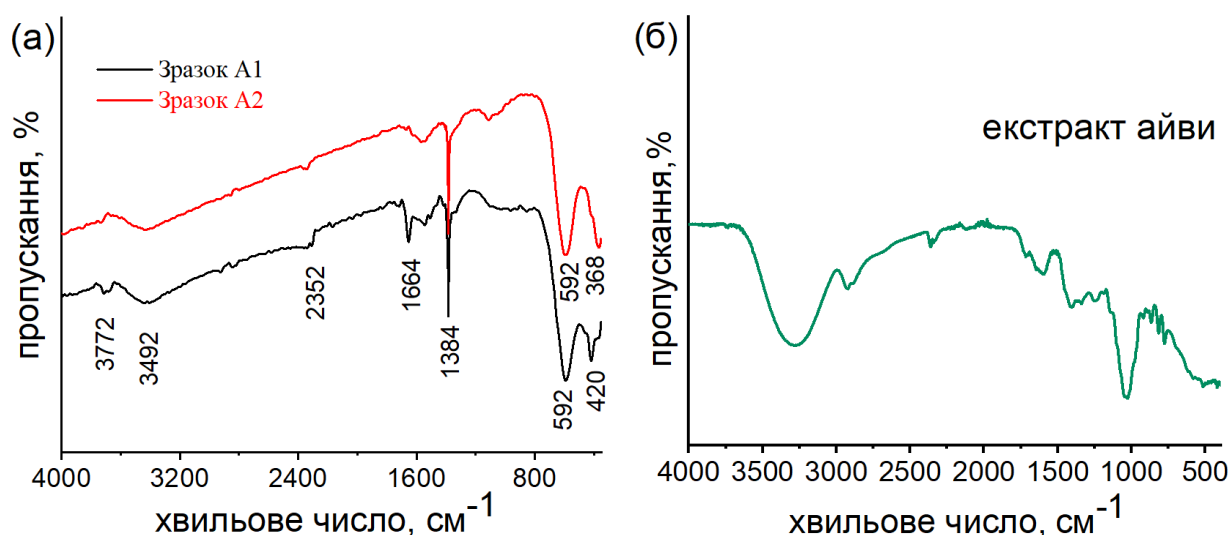


Рис. 3. 6. (а) ІЧ-спектри наночастинок шпінелі CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням фітоекстракту айви з двох типів кобальтвмісних солей: А1 – кобальт(II) нітрату та А2 – кобальт(II) ацетату; (б) спектр висушеного екстракту айви.

Силові константи для тетраедричної (K_T) і октаедричної (K_O) позицій були розраховані на основі розподілу катіонів в структурі зразків феритів з використанням наступних формул (3.11 та 3.12):

$$K_T = 4\pi^2 c^2 v_T^2 \mu, \quad (3.11)$$

$$K_O = 4\pi^2 c^2 v_O^2 \mu, \quad (3.12)$$

де c – швидкість світла ($c=2.99 \times 10^{10}$ см/с), v_T та v_O – це хвильові числа піків, які відповідають тетраедричним і октаедричним зв'язкам, відповідно; μ є зведеною масою ($\mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2} \times 1.6605 \times 10^{-27}$ кг, де m_1 — середньозважена атомна маса катіонів, що знаходяться в А-позиції або В-позиції; m_2 — атомна маса аніону Оксигену) [131].

Величини силових констант K_T і K_O наведені в таблиці 3.5. Видно, що значення K_T більші, ніж K_O . Відомо, що між довжиною зв'язку і силовими константами існує обернена пропорційність: силові константи зменшуються при збільшенні міжатомних відстаней, і навпаки. Для зразків А1 і А2 значення довжин зв'язку в тетраедричних порожнинах менші, ніж значення довжин зв'язку в октаедричних порожнинах (р) (Таблиця 3.1), тому значення K_T більші, ніж значення K_O .

Таблиця 3.5.

ІЧ-смуги поглинання та силові константи наночастинок CoFe_2O_4

Параметри	CoFe_2O_4 –А1	CoFe_2O_4 –А2
$v_T, \text{см}^{-1}$	592	592
$v_O, \text{см}^{-1}$	420	368
$K_T \times 10^5, \text{дин/см}^2$	2,557	2,556
$K_O \times 10^5, \text{дин/см}^2$	1,293	0,993

Отже, використання екстракту м'якоті айви є доцільним методом синтезу наночастинок CoFe_2O_4 . Запропонований метод є більш безпечним, економічно ефективнішим і стійким. Використання ацетату кобальту(II) у якості вихідної солі не погіршує властивостей шпінелі та водночас зменшує викиди оксидів Нітрогену під час синтезу. Частинки синтезовані з кобальт(II) ацетату мають такий ж розмір кристалітів, що і частинки синтезовані з кобальт (II) нітрату і складають 8,3 та 8,1 нм відповідно, але водночас є більш пористими та менш агломерованими, що в подальшому може позитивно впливати на адсорбційні властивості шпінельних феритів [13].

Розділ 4. Синтез кобальт-цинкових феритів з використанням екстракту *Ginkgo biloba*: катіонний розподіл, структурно-морфологічні параметри та адсорбційні властивості

Метою було синтезувати шпінельні кобальт-цинкові ферити загальної формули $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $0 \leq x \leq 1,0$ з кроком 0,2) з використанням екстракту листя *Ginkgo biloba* як екологічно чистого палива. Передбачалося дослідити вплив іонів Zn^{2+} на структурні та морфологічні характеристики кобальтового фериту, а також оцінити адсорбційну здатність синтезованих зразків з метою їх подальшого використання для очищення води [67][114].

4.1 Структурні параметри кобальт-цинкових феритів

Структура синтезованих кобальт-цинкових феритів підтверджена X-променевим аналізом (рис.4.1) та уточнена методом Рітвельда (рис.4.2).

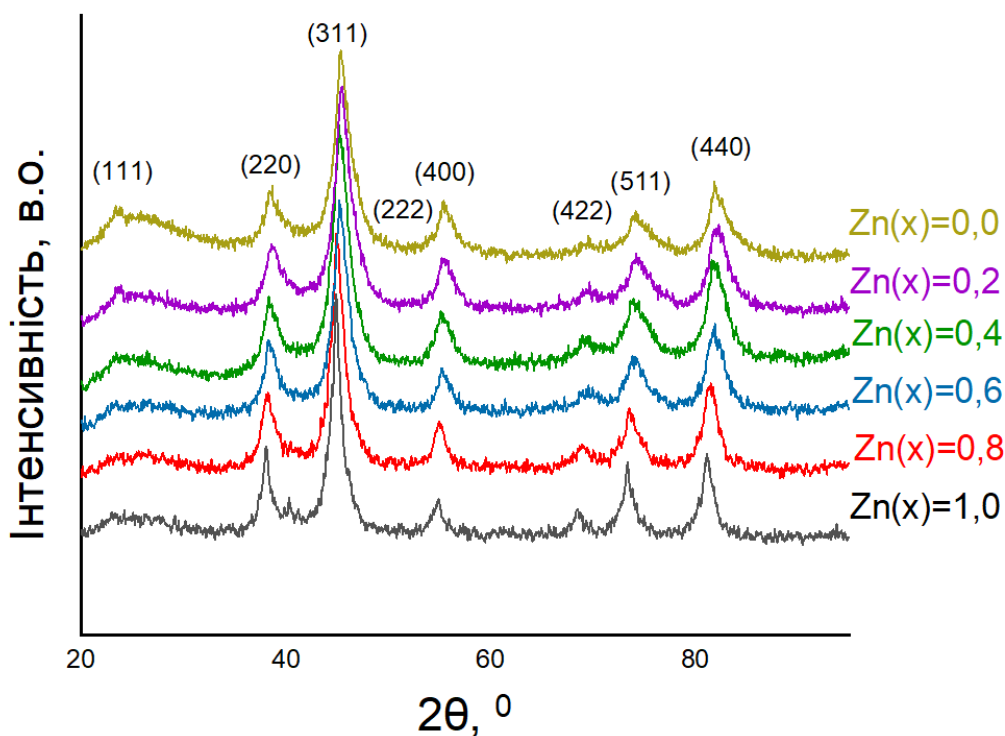


Рис. 4.1. X-променеві дифрактограми зразків серії $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, отримані з використанням екстракту *Ginkgo biloba*.

Таблиця 4.1.

Кристалічні параметри (параметр ґратки a , об'єм комірки V , розмір кристалітів D) та результати уточнення (фактори надійності R_I та R_{WP}) структури шпінелі для зразків $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, синтезованих з використанням екстракту *Ginkgo biloba*

x	Формула	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Фактори надійності		$D, \text{нм}$
				R_I	R_{WP}	
$x = 0$	$CoFe_2O_4$	8,359(2)	584,1(3)	0,0223	0,0292	4,8
$x = 0,2$	$Co_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	8,3629(17)	584,9(2)	0,0155	0,0271	5,2
$x = 0,4$	$Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	8,3646(16)	585,25(20)	0,0171	0,0263	5,5
$x = 0,6$	$Co_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	8,3807(16)	588,64(20)	0,0219	0,0298	6,0
$x = 0,8$	$Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	8,4018(14)	593,09(17)	0,0242	0,0307	6,9
$x = 1$	$ZnFe_2O_4$	8,4343(12)	599,99(15)	0,0131	0,0323	7,2

Відповідно до аналізу X-променевих дифрактограм видно, що кобальт-цинкові ферити є однофазними зразками зі структурою шпінелі (просторова група $Fd\bar{3}m$). Розраховано, що розміри кристалітів знаходяться в нанометровому діапазоні: від 5 нм для фериту кобальту до 7 нм для фериту цинку. Збільшення вмісту Zn призводить до збільшення розмірів кристалітів. Це добре узгоджується з шириною піків (Рис.4.1). Розмір кристалітів наночастинок визначається за формулою Шеррера відповідно до рівняння (3.1).

Розраховані кристалічні параметри (параметр кристалічної ґратки, об'єм комірки, розміри кристалітів) та результати уточнення (коефіцієнти надійності R_I та R_{WP}) шпінельних феритів $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, отриманих із використанням екстракту листків *Ginkgo biloba*, представлені в таблиці 4.1. З одержаних результатів зрозуміло, що введення іонів Zn(II) у структуру кобальтового фериту збільшує параметр ґратки з 8,358 Å для $CoFe_2O_4$ до 8,4343 Å для $ZnFe_2O_4$. Така ж

тенденція спостерігається і для об'єму комірки: від 584,1 Å³ для CoFe₂O₄ до 599,99 Å³ для ZnFe₂O₄.

Таблиця 4.2.

Результати уточнення структури шпінелі (просторова група Fd3m, символ Пірсона cF56, Z=8) для зразків Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄, отриманих з використанням екстракту *Ginkgo Biloba*: координати атомів (хуз), параметри зміщення атомів в ізотропному наближенні (термічні параметри, B_{iso}) та коефіцієнти заповнення положення G (^{IV}A – катіони в тетраедричних позиціях структури кубічної шпінелі, ^{VI}B – катіони в октаедричних позиціях структури кубічної шпінелі).

Зразок	Атоми	Позиція	$x = y = z$	$B_{iso}, \text{Å}^2$	G
CoFe ₂ O ₄	^{IV} A	8a	0,125	1,17(13)	0,72(2)Fe + 0,28(2)Co
	^{VI} B	16d	0,5	1,00(11)	0,639(12)Fe + 0,361(12)Co
	O	32e	0,2508(6)	0,98(18)	1
Co _{0.8} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	^{IV} A	8a	0,125	1,02(8)	0,71(4)Fe+0,09(4)Co+0,2Zn
	^{VI} B	16d	0,5	1,08(7)	0,65(2)Fe + 0,35(2)Co
	O	32e	0,2546(4)	1,06(14)	1
Co _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄	^{IV} A	8a	0,125	1,10(7)	0,57(4)Fe+0,03(4)Co+0,4Zn
	^{VI} B	16d	0,5	0,99(7)	0,72(2)Fe + 0,28(2)Co
	O	32e	0,2550(4)	0,86(13)	1
Co _{0.4} Zn _{0.6} Fe ₂ O ₄	^{IV} A	8a	0,125	1,09(8)	0,32(6)Fe+0,08(6)Co+0,6Zn
	^{VI} B	16d	0,5	0,94(9)	0,84(3)Fe + 0,16(3)Co
	O	32e	0,2544(5)	0,57(16)	1
Co _{0.2} Zn _{0.8} Fe ₂ O ₄	^{IV} A	8a	0,125	1,24(8)	0,15(6)Fe+0,05(6)Co+0,8Zn
	^{VI} B	16d	0,5	0,92(9)	0,93(3)Fe + 0,07(3)Co
	O	32e	0,2534(6)	0,98(17)	1
ZnFe ₂ O ₄	^{IV} A	8a	0,125	1,12(9)	1
	^{VI} B	16d	0,5	1,00(10)	1
	O	32e	0,2536(8)	0,62(19)	1

Результати уточнення структури шпінелі для зразків $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, отримані з використанням екстракту листа *Ginkgo biloba*, зібрані в таблиці 4.2. Можна побачити, що іони Zn^{2+} розміщені в тетраедричних позиціях кубічної шпінельної структури, тоді як іони Co^{2+} та Fe^{3+} розподілені між тетраедричними та октаедричними позиціями кубічної шпінельної структури. Уточнення Рітвельда для наночастинок $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ зображено на рисунку 4.2. Усі зразки фериту є однофазними та не містять інших домішок.

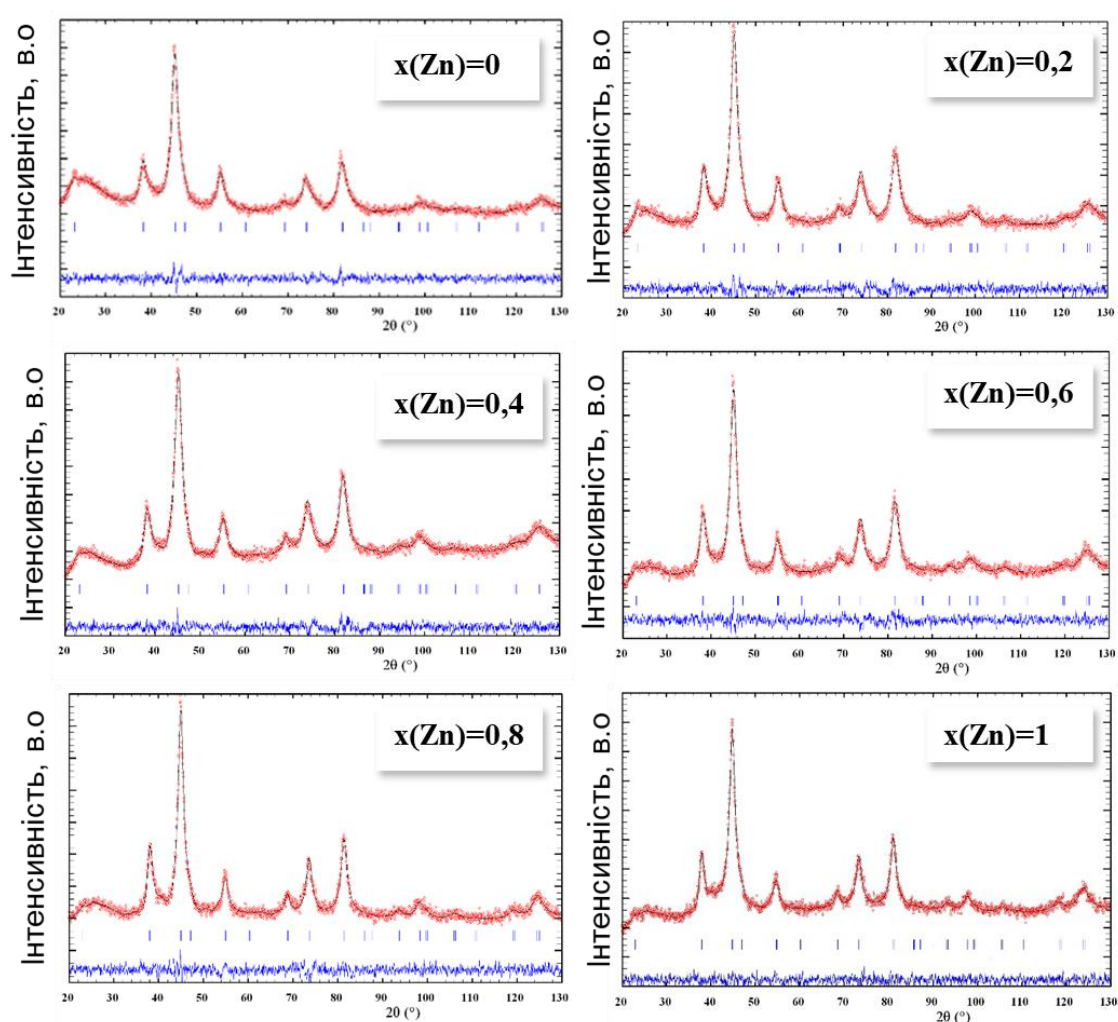


Рис. 4.2. Уточнення методом Рітвельда для наночастинок $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Довжини зв'язків катіон-аніон і катіон-катіон були розраховані з використанням експериментальних значень сталої кристалічної ґратки та кисневого параметра відповідно до формул (3.2 – 3.3) (Рис. 4.3) [13,131–134].

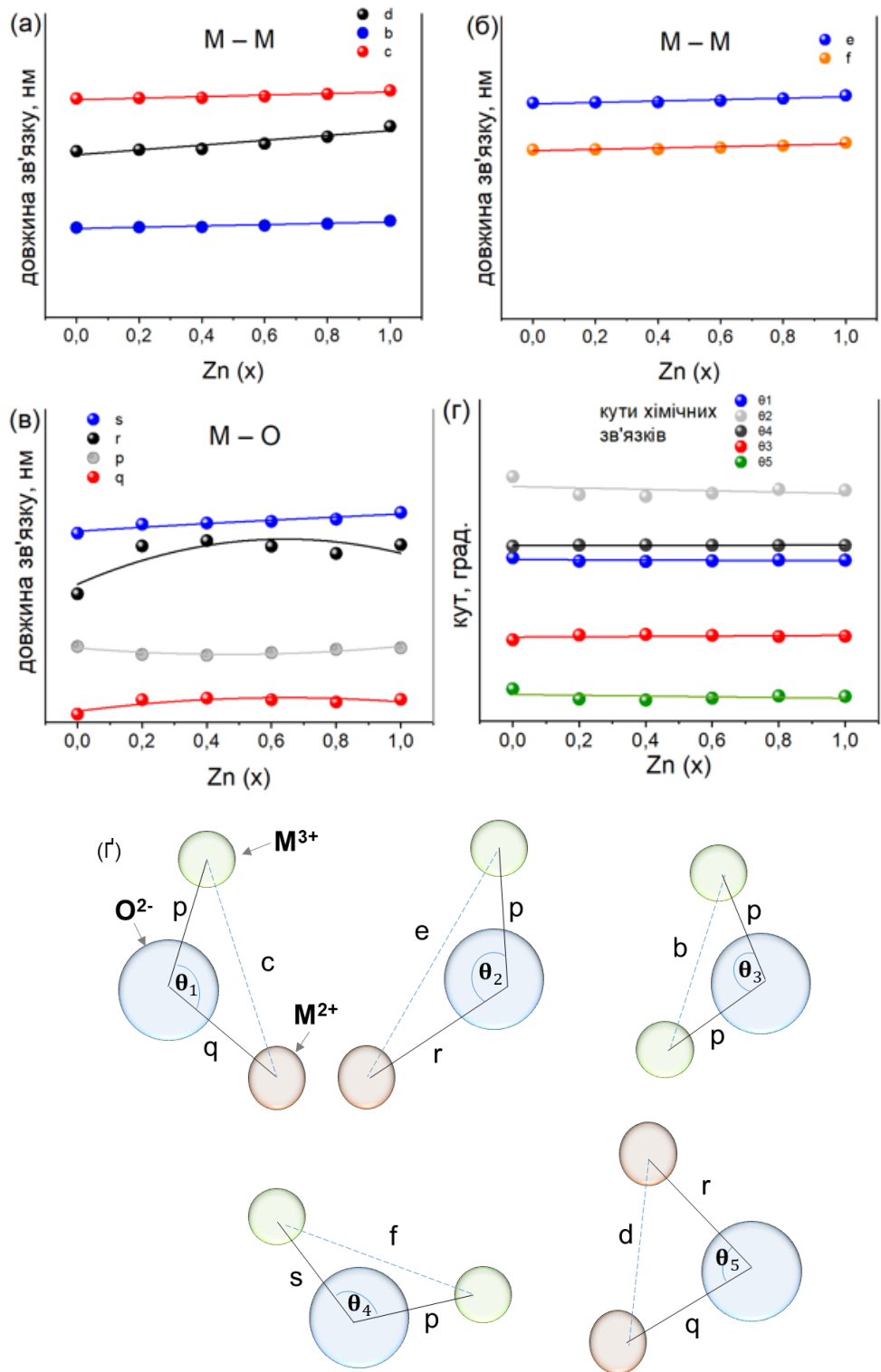


Рис. 4.3 (а-в) Залежності зміни міжатомних відстаней та (г) кутів між елементами з збільшенням вмісту Zn для шпінельних феритів, синтезованих з використанням екстракту *Ginkgo biloba*; (д) схематичне зображення міжатомних відстаней та кутів хімічних зв'язків у структурі шпінелі.

Довжини зв'язків катіон-аніон і катіон-катіон для наночастинок $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ можна візуально побачити на рисунку 4.3-г, розраховані дані представлені в таблиці 4.3. Можна побачити, що іони Zn впливають на довжини зв'язків у фериті кобальту, що призводить до зміни властивостей (Рис. 4.3) [13,131].

Таблиця 4.3.

Довжини зв'язків катіон-аніон та катіон-катіон для частинок $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Параметр	$x=0$	$x=0,2$	$x=0,4$	$x=0,6$	$x=0,8$	$x=1$
u	0,3758	0,3796	0,38	0,3794	0,3784	0,3786
p	2,083	2,052	2,049	2,058	2,071	2,078
q	1,821	1,877	1,883	1,878	1,868	1,878
r	3,487	3,594	3,606	3,596	3,577	3,597
s	3,623	3,643	3,646	3,65	3,655	3,67
b	2,955	2,956	2,957	2,963	2,97	2,982
c	3,465	3,467	3,467	3,474	3,483	3,497
d	3,62	3,621	3,622	3,629	3,638	3,652
e	5,429	5,432	5,433	5,443	5,457	5,478
f	5,119	5,121	5,122	5,132	5,145	5,165

4.2 Мессбауерівські дослідження кобальт-цинкових феритів

Для детального дослідження катіонного розподілу використано спектроскопію Мессбауера. Мессбауерівські спектри для зразків $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ і $1,0$, наведено на рисунку 4.4. Спектри демонструють еволюційний перехід від частково впорядкованого до парамагнітного спінового стану зі збільшенням концентрації іонів Zn. Спектри для $x = 0,0$ демонструють як впорядковану, так і парамагнітну поведінку при кімнатній температурі.

Спектр для $x = 0,2$ формується дублетом і широким секстетом, що відповідає частково незаблокованим частинкам у стані між феромагнетиком і суперпарамагнетиком. Спектри для $x = 0,4$ демонструють залишкове спінове відношення (підвищення фону), тоді як для $x = 0,6, 0,8$ і $1,0$ демонструють лише парамагнітну поведінку. Спостереження переходу від упорядкованого до парамагнітного спінового стану визначається співвідношенням між часом релаксації Нееля τ_N магнітного моменту монодомених наночастинок і часом вимірювання τ_m . У випадку методу мессбауерівської спектроскопії $\tau_m = 141,8$ нс як час життя збудженого стану ядра ^{57}Fe . Спостерігатимуться наночастинок фериту за умови: $\frac{\tau_N}{\tau_m} \leq 1$. Час Нееля розраховують з рівняння (3.10). Тому, зменшення розміру частинок фериту з постійним складом зазвичай призводить до спостереження суперпарамагнітної релаксації його мессбауерівських спектрів [137].

Необхідно враховувати, що час релаксації Нееля τ_N магнітного моменту монодомених наночастинок крім їх розміру частинок залежить від величини ефективної константи анізотропії фериту, яка зменшується з ростом відносного вмісту іонів Zn в структурі. Водночас, ці фактори пов'язані між собою, оскільки зменшення розміру частинок призводить до змін константи магнітокристалічної анізотропії через перерозподіл катіонів між підгратками [141]. Магнітокристалічна анізотропія змішаного фериту $(\text{Zn}^{2+}_a \text{Co}^{2+}_b \text{Fe}^{3+}_c)[\text{Co}^{2+}_d \text{Fe}^{3+}_e]\text{O}_4$ ($a+b+d=1$; $c+e=2$) може бути оцінена як лінійна комбінація внесків компонента магнітокристалічної анізотропії всіх катіонів, зайнятих тетраедричними та октаедричними позиціями структури шпінелі: $K_{\text{eff}} = aK_{\text{Zn}}^A + bK_{\text{Co}}^A + cK_{\text{Fe}}^A + dK_{\text{Co}}^B + eK_{\text{Fe}}^B$, де K_i^j є внеском магнітокристалічної анізотропії іона i в позиції j [142]. Згідно з даними, наведеними в [142] значення для вкладів анізотропії для змішаних частинок фериту Co-Zn є: $K_{\text{Zn}}^A = 0$; $K_{\text{Co}}^A = 7,66 \cdot 10^5$ Дж/м³; $K_{\text{Fe}}^A = -1,18 \cdot 10^6$ Дж/м³; $K_{\text{Co}}^B = 1,07 \cdot 10^6$ Дж/м³; $K_{\text{Fe}}^B = 1,78 \cdot 10^5$ Дж/м³. Розраховані, за допомогою цього підходу значення магнітокристалічної

анізотропії наведено в таблиці 4.4.

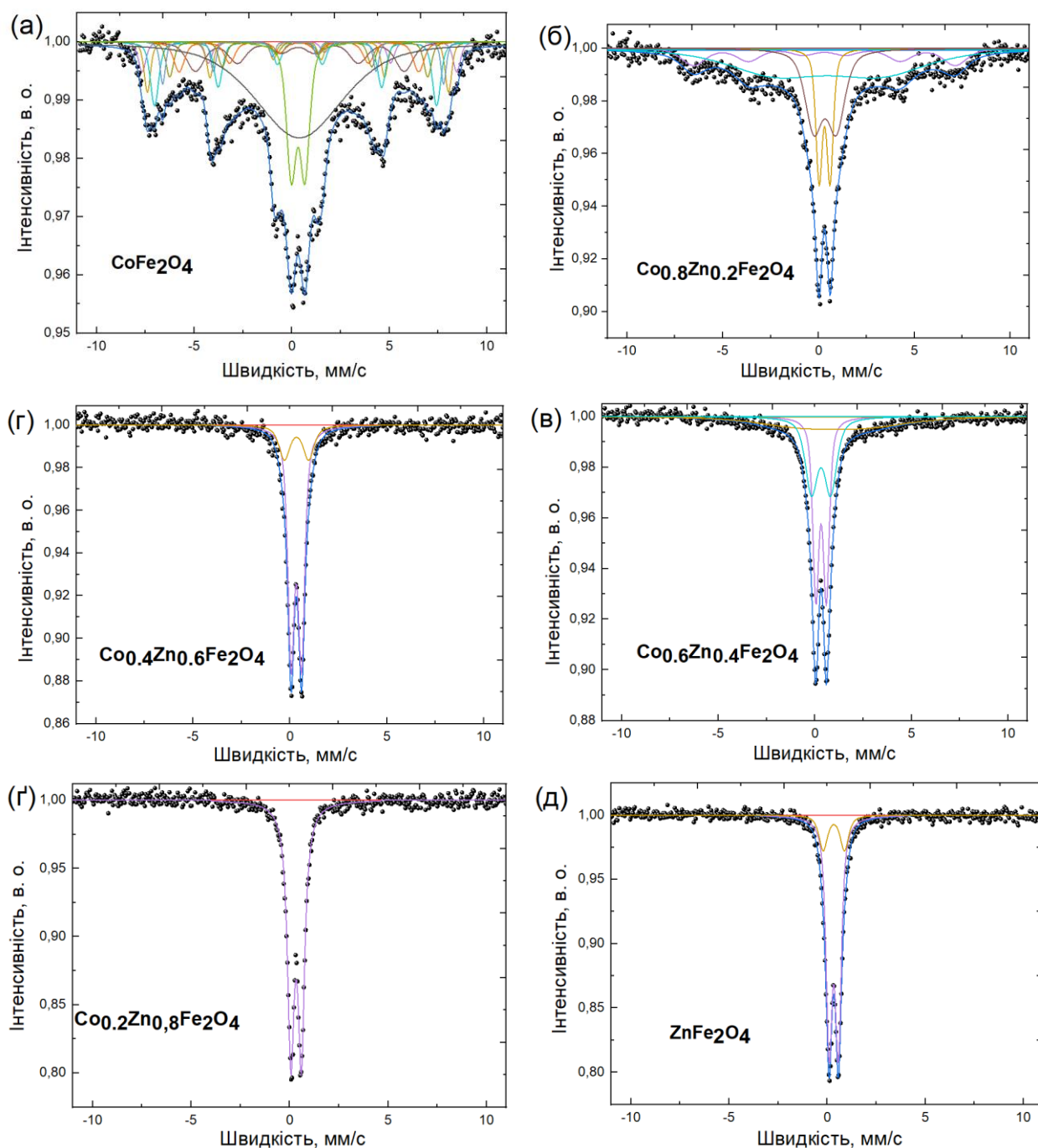


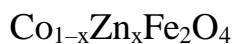
Рис.4.4. (а-д) Мессбауерівські спектри зразків $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезованих з використанням екстракту *Ginkgo biloba*.

Аналіз літературних джерел показав, що магнітокристалічна анізотропія незаміщеного CoFe_2O_4 змінюється залежно від стехіометрії матеріалу в діапазоні

від $2,1 \cdot 10^5$ to $3,9 \cdot 10^5$ Дж/м³ при 300 К [143], тому отримане значення $K_{\text{eff}}=3,63 \cdot 10^5$ Дж/м³ є дуже реалістичним.

Таблиця 4.4.

Значення константи анізотропії та катіонний розподіл для наночастинок



Зразок	Катіонний розподіл	K_{eff} , Дж/м ³
CoFe_2O_4	$(\text{Co}^{2+}_{0,28} \text{Fe}^{3+}_{0,72})[\text{Co}^{2+}_{0,72} \text{Fe}^{3+}_{1,28}]\text{O}_4$	$3,63 \cdot 10^5$
$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}^{2+}_{0,18} \text{Co}^{2+}_{0,09} \text{Fe}^{3+}_{0,73})[\text{Zn}^{2+}_{0,02} \text{Co}^{2+}_{0,70} \text{Fe}^{3+}_{1,28}]\text{O}_4$	$2,12 \cdot 10^5$
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}^{2+}_{0,31} \text{Co}^{2+}_{0,03} \text{Fe}^{3+}_{0,66})[\text{Zn}^{2+}_{0,09} \text{Co}^{2+}_{0,56} \text{Fe}^{3+}_{1,35}]\text{O}_4$	$2,06 \cdot 10^5$
$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}^{2+}_{0,39} \text{Co}^{2+}_{0,08} \text{Fe}^{3+}_{0,53})[\text{Zn}^{2+}_{0,21} \text{Co}^{2+}_{0,32} \text{Fe}^{3+}_{1,47}]\text{O}_4$	$3,99 \cdot 10^4$
$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}^{2+}_{0,56} \text{Co}^{2+}_{0,05} \text{Fe}^{3+}_{0,39})[\text{Zn}^{2+}_{0,24} \text{Co}^{2+}_{0,14} \text{Fe}^{3+}_{1,62}]\text{O}_4$	$1,63 \cdot 10^4$
ZnFe_2O_4	$(\text{Zn}^{2+}_{0,74} \text{Fe}^{3+}_{0,26})[\text{Zn}^{2+}_{0,26} \text{Fe}^{3+}_{1,74}]\text{O}_4$	$2,92 \cdot 10^3$

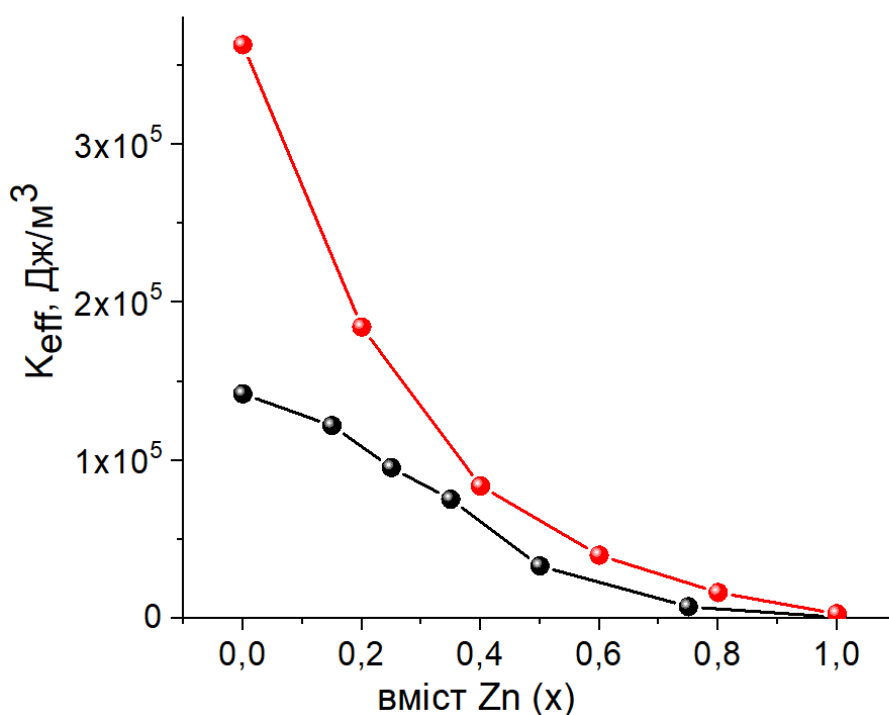


Рис. 4.5. Аналітична залежність між K_{eff} та вмістом іонів Zn^{2+} для нанорозмірних змішаних Co-Zn феритів.

Поверхнева анізотропія, утворена невпорядкованим шаром поверхневих спінів, а також міжчастинкові взаємодії між сусідніми наночастинками, збільшують значення K_{eff} для допованих феритів [144]. Дані, представлені в [145], були наближені сигмоїдальною функцією Больцмана, що дозволило отримати аналітичну залежність між K_{eff} нанорозмірного змішаного фериту Co-Zn шпінелі та вмістом Zn. Використовуючи цю залежність, для кожного значення відносного вмісту Zn були розраховані значення K_{eff} для досліджуваної системи зразків (Рис.4.5).

4.3 Скануюча електронна мікроскопія (SEM) та енергодисперсійний аналіз (ЕДС) кобальт-цинкових феритів

За допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійного аналізу (ЕДС) досліджено морфологію та елементний склад синтезованих наночастинок.

Зображення SEM зразків $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1,0$ з кроком 0,2) представлені на рисунку 4.6. Зразки з $x(\text{Zn})=0$ та $x(\text{Zn})=0,2$ більш пористі, ніж зразки з вмістом $x(\text{Zn})$ від 0,4 до 1,0. Агломерати частинок переважно сферичної форми. Слід зауважити, що частинки зразків з $x(\text{Zn})$ від 0,6 до 1,0 виявляють сильну тенденцію до агломерації.

Спектри енерго-дисперсійного аналізу (ЕДС) зразків підтверджують наявність елементів O, Fe Co та Zn , що можна побачити з таблиці 4.5. Елементний склад усіх зразків у атомних та масових відсотках співвідноситься зі стехіометричним теоретично прогнозованим складом кобальт-цинкових феритів та представлений у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5.

Хімічний склад зразків $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, отриманий з енергодисперсійного аналізу

Зразок	Елемент	атомні %	масові %
CoFe_2O_4	O	57,17	27,57
	Fe	28,68	49,94
	Co	14,15	22,49
$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	O	57,07	27,04
	Fe	28,26	46,74
	Co	11,54	20,15
	Zn	3,13	6,07
$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	O	57,08	26,92
	Fe	28,33	46,64
	Co	8,8	15,29
	Zn	5,79	11,15
$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	O	57,07	26,71
	Fe	28,28	46,13
	Co	5,62	9,04
	Zn	9,03	18,12
$\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	O	57,09	26,6
	Fe	28,35	46,09
	Co	2,22	3,81
	Zn	12,34	23,49
ZnFe_2O_4	O	57,05	26,44
	Fe	28,20	45,63
	Zn	14,74	27,93

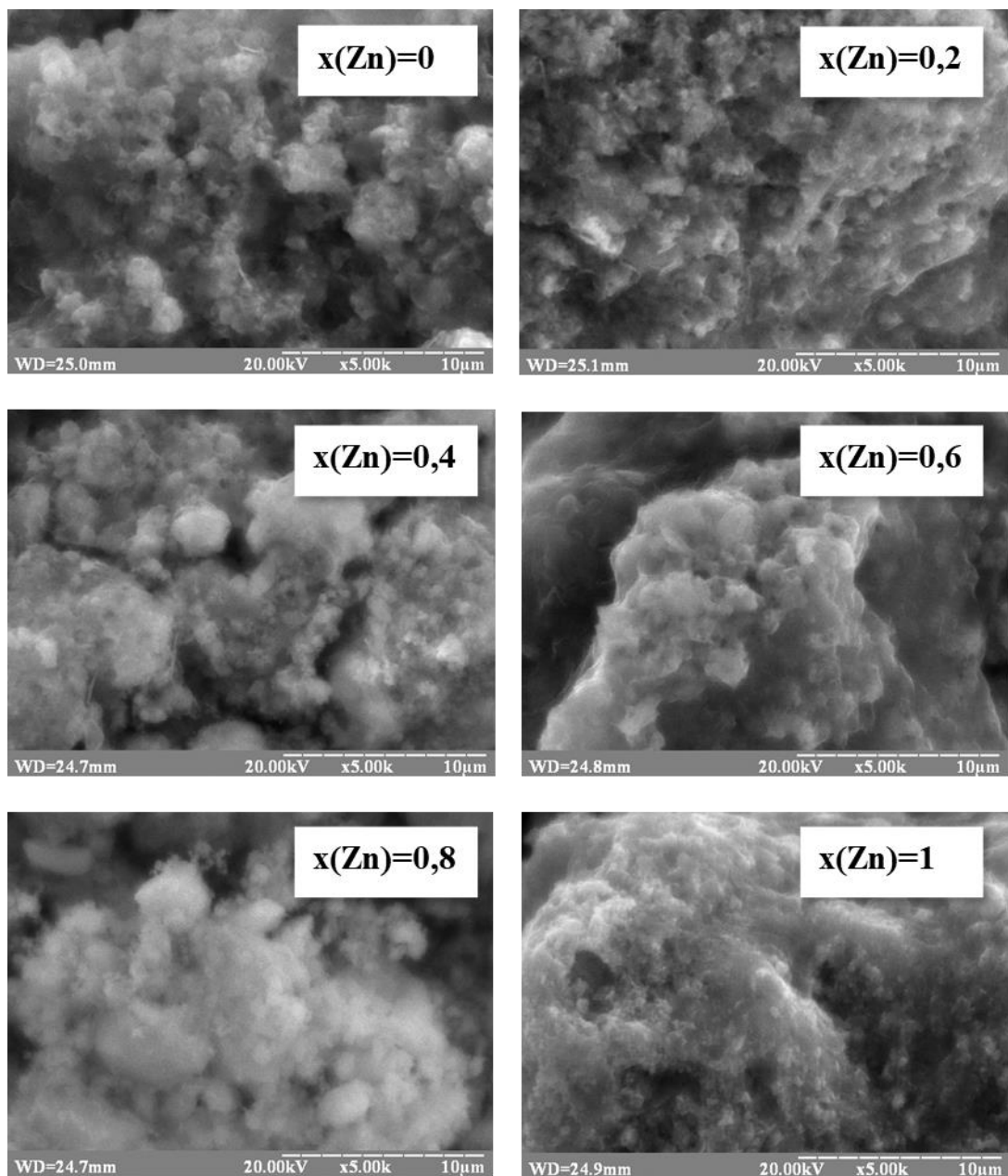


Рис. 4.6. Скануюча електронна мікроскопія зразків кобальт-цинкових феритів, синтезованих з використанням екстракту *Ginkgo biloba*

4.4 ІЧ-спектроскопічний аналіз кобальт-цинкових феритів

Для підтвердження шпінельної природи зразків використано ІЧ-спектроскопічний аналіз. ІЧ-спектри синтезованих зразків підтвердили формування структури шпінелі (Рис. 4.7, Таблиця 4.6). Смуга $416\text{--}360\text{ см}^{-1}$ характерна для $M\text{--}O$ коливань іонів, розташованих в октаедричних вузлах. Сильна смуга $552\text{--}604\text{ см}^{-1}$ характерна для коливань іонів $M\text{--}O$, розташованих у

тетраедричних вузлах. Пік біля 1120 cm^{-1} показує наявність деформаційних коливань органічної групи $-\text{CH}_2$, отриманої із зеленого екстракту (Рис.3.13-б), який використовувався для синтезу шпінелей [131,140].

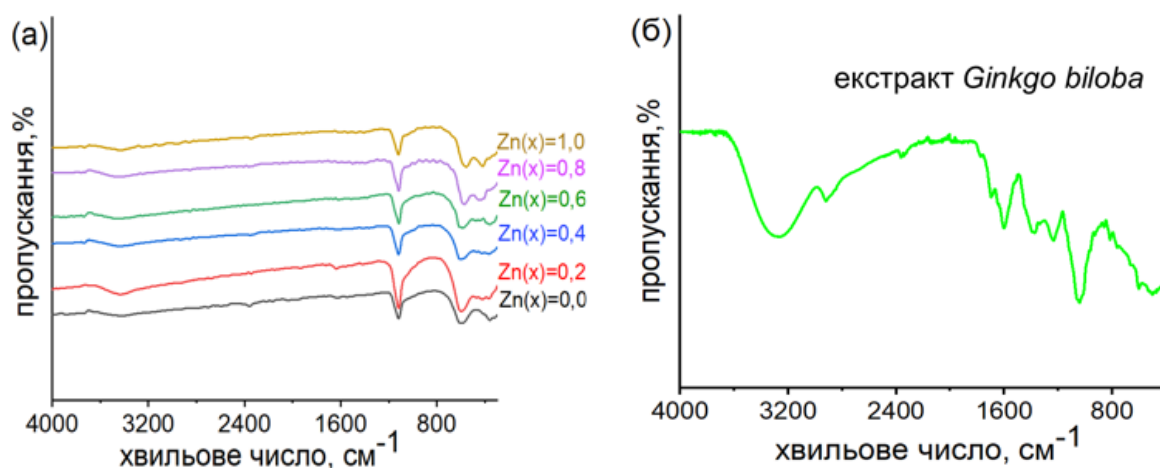


Рис. 4.7. (а) ІЧ-спектри наночастинок кобальт-цинкового фериту, синтезованих з використанням екстракту листа *Ginkgo biloba*; (б) ІЧ-спектр екстракту.

Таблиця 4.6.

ІЧ-смуги поглинання наночастинок $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, які підтверджують структуру шпінелі

Parameters	$x(\text{Zn})=0$	$x(\text{Zn})=0,2$	$x(\text{Zn})=0,4$	$x(\text{Zn})=0,6$	$x(\text{Zn})=0,8$	$x(\text{Zn})=1,0$
$\nu_{\text{T}}, \text{cm}^{-1}$	604	600	604	580	568	552
$\nu_{\text{O}}, \text{cm}^{-1}$	360	368	368	356	432	416

4.5 Адсорбційні властивості зразків кобальт-цинкового фериту, синтезованих з використанням фітоекстракту *Ginkgo biloba*

Отримані ферити досліджували як магнітні адсорбенти з використанням барвника Конго червоного (КЧ) як модельного забруднювача [146] (Рис.4.8). Основними факторами, що впливають на адсорбцію молекул барвника, є рН

розчину, структура молекул і природа активних поверхневих центрів. Ефективність адсорбції барвника Конго червоного зростала зі збільшенням вмісту цинку від $x(\text{Zn})=0$ до $x(\text{Zn})=0,4$. Зразок $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ демонструє найкращі адсорбційні властивості щодо видалення КЧ ($q_{\text{адс}} = 53,08$ мг/г). Аналіз отриманих ізотерм адсорбції проводили з використанням моделей Ленгмюра та Фрейндліха (Рис. 4.9).

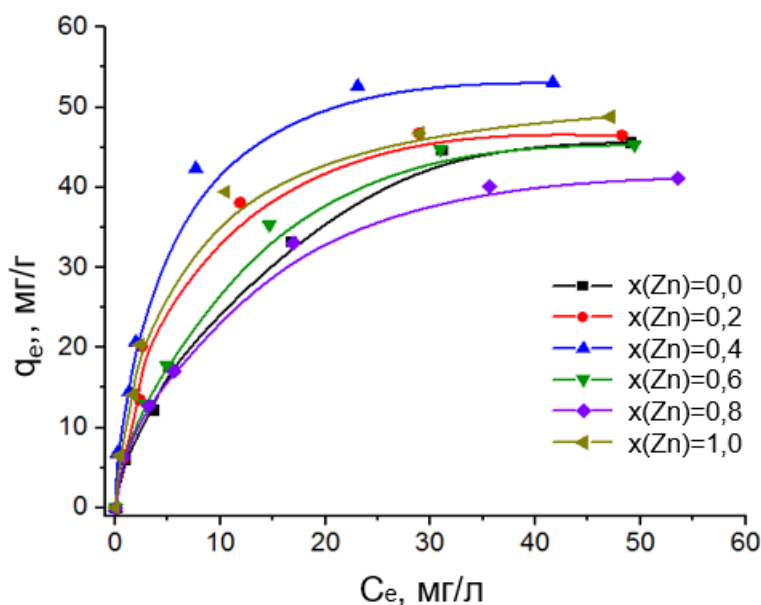


Рис. 4.7. Ізотерми адсорбції барвника Конго червоного з водних розчинів за допомогою кобальт-цинкових феритів (умови: $m(\text{адсорбента})=20$ мг, $V(\text{адсорбату})=20$ см³, концентрація барвника (10; 20; 50; 75; 100 мг/л), час адсорбції = 24 год., температура 25°C).

Модель Ленгмюра описує процеси адсорбції на адсорбенті [147]. Відповідно до цієї теорії, адсорбція відбувається на певних однорідних ділянках на поверхні адсорбенту, які називають активними центрами [148,149]. Ці центри взаємодіють лише з однією молекулою абсорбату і в результаті утворюють мономолекулярний шар, який описує лінійний вираз (4.1) ізотерми Ленгмюра:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{\text{max}}} \right) C_e + \frac{1}{q_{\text{max}} K_L} \quad (4.1)$$

де q_e – кількість адсорбованого барвника Конго червоного на 1 г адсорбенту при рівноважній адсорбції (мг/г); q_{\max} – максимальна адсорбційна ємність поверхні при насиченні (мг/г); C_e — концентрація барвника Конго червоного в точці рівноваги (мг/л); K_L — константа рівноваги Ленгмюра, яка враховує всі взаємодії в розчині (л/мг).

Таким чином, графік C_e/q_e від C_e дає величини q_{\max} і K_L . Розраховані результати представлені в таблиці 4.7. Коефіцієнт поділу R_L був розрахований використовуючи формулу (4.2):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.2)$$

де K_L , (л/мг) — стала Ленгмюра, C_0 , (мг/л) — початкова концентрація барвника Конго Червоного. Коефіцієнт поділу R_L дає нам інформацію про адсорбцію: лінійну ($R_L = 1$), несприятливу ($R_L > 1$), сприятливу ($0 < R_L < 1$) або необоротну ($R_L = 0$). Оскільки $0 < R_L < 1$ (Таблиця 4.7), то було зроблено висновок, що зразки є сприятливими для адсорбції барвника Конго червоного.

Модель Фрейндліха також використовували для інтерпретації адсорбційних ізотерм. З моделі Фрейндліха випливає, що енергія адсорбції експоненціально зменшується після завершення роботи центрів адсорбції адсорбенту. Лінійну форму моделі Фрейндліха можна представити за допомогою формули (4.3):

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (4.3)$$

де K_F – стала Фрейндліха (мг/г)(мг/л)ⁿ; $1/n$ – параметр, що вказує на інтенсивність взаємодії адсорбент-адсорбат [147].

Лінеаризовані ізотерми адсорбції барвника КЧ на поверхні кобальт-цинкових феритів показані на рисунку 4.8. Порівняння коефіцієнтів визначення дозволяє зробити висновок, що лінійні рівняння, отримані за моделлю

Ленгмюра, характеризуються вищими значеннями R^2 . Розрахункові значення констант рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для ізотерм адсорбції барвника Конго червоного на шести зразках фериту наведені в таблиці 4.7.

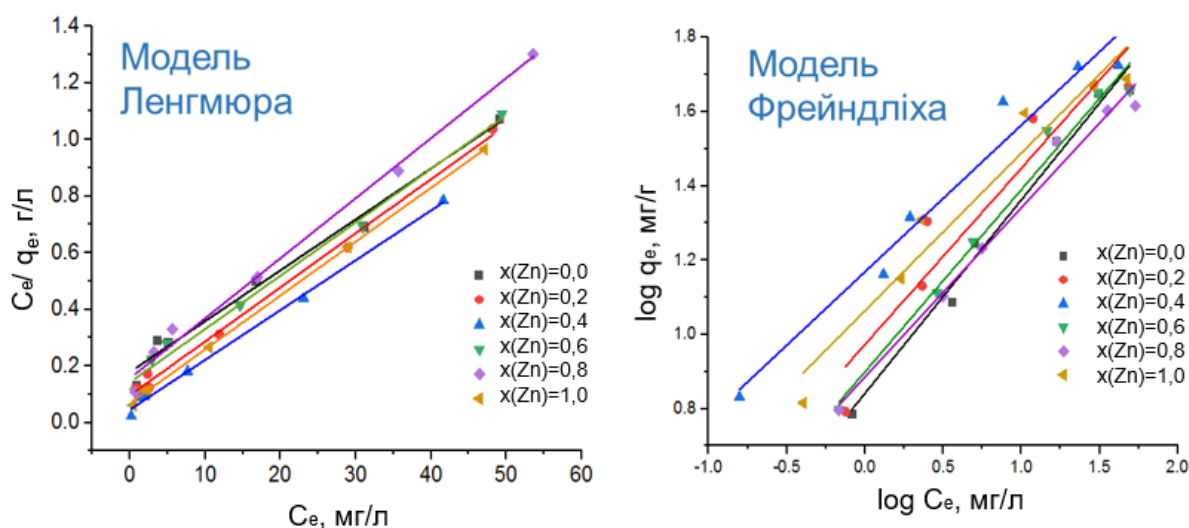


Рис. 4.8. Моделі Ленгмюра та Фрейндліха, які описують процеси адсорбції КЧ на поверхні кобальт-цинкових феритів (умови: $m(\text{адсорбента}) = 20$ мг, $V(\text{адсорбату}) = 20 \text{ см}^3$, концентрація барвника (10; 20; 50; 75; 100 мг/л), час адсорбції = 24 год., температура 25°C).

З даних в таблиці 4.7 випливає, що стала Ленгмюра K_L зростає зі збільшенням вмісту Zn. Стала Ленгмюра характеризує енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом: чим сильніша ця взаємодія, тим більше значення константи адсорбції. Стала Ленгмюра K_L найвища для зразка $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і найменша для зразків $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Видно, що введення Zn у ферит кобальту також призводить до посилення взаємодії молекул барвника Конго Червоний з поверхнею адсорбенту до $x(\text{Zn})=0,4$. Отже, енергія взаємодії між барвником і поверхнею адсорбенту в першу чергу збільшується при збільшенні вмісту Zn.

Параметри адсорбційних моделей Ленгмюра та Фрейндліха

Адсорбент	q _e , мг/г	Модель адсорбції						
		Ленгмюра				Фрейндліха		
		R _L	K _L	q _{макс}	R ²	K _F	n	R ²
CoFe ₂ O ₄	45,7	0,09	0,099	55,87	0,98	6,9	1,92	0,98
Co _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄	46,5	0,05	0,197	52,4	0,99	9,4	2,11	0,99
Co _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄	53,08	0,03	0,377	56,82	0,99	14,7	2,53	0,99
Co _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄	45,3	0,07	0,132	53,19	0,99	7,9	2,04	0,99
Co _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	41,2	0,07	0,135	47,17	0,99	7,7	2,20	0,99
ZnFe ₂ O ₄	48,8	0,04	0,274	52,63	0,99	11,6	2,35	0,99

Модель Фрейндліха використовується для опису адсорбції на неоднорідних поверхнях. Згідно з цією моделлю, центри адсорбції мають різну енергію, і в першу чергу відбувається зв'язування молекул барвника Конго червоного з найбільш активними центрами адсорбції з максимальною енергією на поверхні фериту. Застосовність моделі Фрейндліха до опису адсорбції барвника Конго червоного може свідчити про неоднорідність поверхні адсорбентів. Існують активні поверхневі центри з різною енергією адсорбції і адсорбція молекул барвника також відбуватиметься нерівномірно. З даних таблиці 4.8 також видно, що стала Фрейндліха K_F найбільша для зразка Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄ і найменша для зразка CoFe₂O₄. Збільшення вмісту Zn призводить до посилення взаємодії молекул барвника з поверхнею адсорбентів. Для зразків Co_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄ та Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ значення K_F практично рівні та менші, ніж для Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄.

Беручи до уваги молекулярну структуру барвника, можна зробити висновок, що адсорбція барвника КЧ відбувається на активних центрах поверхні адсорбентів, заряджених позитивно. Взаємодія між позитивно зарядженими активними центрами і поверхнею адсорбенту відбувається за донорно-

акцепторним механізмом. Можна припустити, що іони Феруму Fe_A , розміщені в тетраедричних вузлах структури шпінелі, є позитивно зарядженими [131]. Відсоток видалення барвника з водних розчинів кобальт-цинковими феритами, представлений на рисунку 4.8.

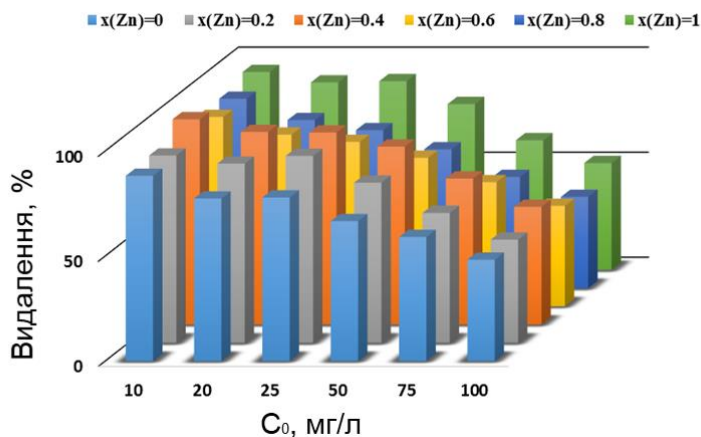


Рис. 4.8. Видалення барвника Конго червоного з водних розчинів кобальт-цинковими феритами [137].

Отже, нанопорошки фериту кобальту були успішно синтезовані за допомогою «зеленого» методу з використанням екстракту листя *Ginkgo biloba* як екологічно чистого фітопалива та відновника. Листя *Ginkgo biloba* мають багатий хімічний склад, що робить його перспективним джерелом для «зеленого» синтезу шпінельних феритів та чинять обволікаючу дію під час формування наночастинок зменшуючи агломерацію магнітних частинок. Наявність функціональних груп на поверхні синтезованих наночастинок притаманних залишкам рослинного екстракту підтверджено за допомогою ІЧ – спектроскопічного аналізу. Показано, що збільшення вмісту цинку призводить до збільшення адсорбції модельного забрудника до $x(Zn)=0,4$. Найкращу адсорбційну активність продемонстрував зразок $Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$. Зміни адсорбційної здатності можуть бути пов'язані зі змінами кількості активних центрів на поверхні зразків, з якими молекули барвника можуть взаємодіяти [114].

Розділ 5. Структура та адсорбційно-каталітична активність наночастинок $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезованих з використанням екстракту винограду

В даному розділі описано синтез Zn-вмісних феритів кобальту складу $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $0,0 \leq x \leq 1,0$ (з кроком 0,2), використовуючи підхід «зеленої хімії», тобто з використанням екстракту, отриманого з чорного винограду. Екстракт винограду містить сполуки, які є нетоксичними порівняно з синтетичними сполуками, що, у свою чергу, зменшує потенційну небезпеку під час процесу синтезу. Крім того, використання виноградного екстракту може сприяти синтезу в більш м'яких умовах, наприклад, при більш низькій температурі або водному середовищі, що призводить до меншого споживання енергії. Відходи винограду можуть використовуватися як екологічне паливо, що робить принципи «зеленого» синтезу ближчими до принципів екологічної хімії. Попередні дослідження у цьому напрямку показали, що CoFe_2O_4 , синтезований з використанням екстракту виноградної шкірки, є більш активним каталізатором розкладання пероксиду водню порівняно з CoFe_2O_4 , синтезованим з використанням екстракту м'якоти винограду [85]. Проте, на відміну від [85], у даному дисертаційному дослідженні ферити Co–Zn будуть синтезовані з використанням ацетату кобальту(II) як джерела іонів Co(II), що запобігає утворенню додаткових викидів оксидів азоту під час синтезу, а також робить процес більш «екологічним». Структурно-морфологічна характеристика зразків досліджена з використанням X-променевого аналізу, катіонний розподіл – за допомогою мессбауерівської спектроскопії, морфологію поверхні проаналізовано з використанням скануючої електронної мікроскопії, а хімічний склад підтвердили енергодисперсійним аналізом. За допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу показано наявність функціональних груп притаманних шпінельним оксидам, а також підтверджено функціоналізацію поверхні зразків залишками екстракту. Шляхом адсорбції-десорбції азоту досліджено площу питомої поверхні та розподіл пор за розмірами для

синтезованого фериту кобальту. Крім того, адсорбційні та каталітичні властивості Zn-вмісних феритів кобальту оцінені з використанням барвника Конго червоного як модельного забруднювача.

5.1 Структурно-морфологічна характеристика кобальт-цинкового фериту, синтезованого з використанням екстракту шкірки чорного винограду

Структуру синтезованого $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ підтверджено за допомогою X-променевого дифракційного аналізу (XRD), як показано на рисунку 5.1-а.

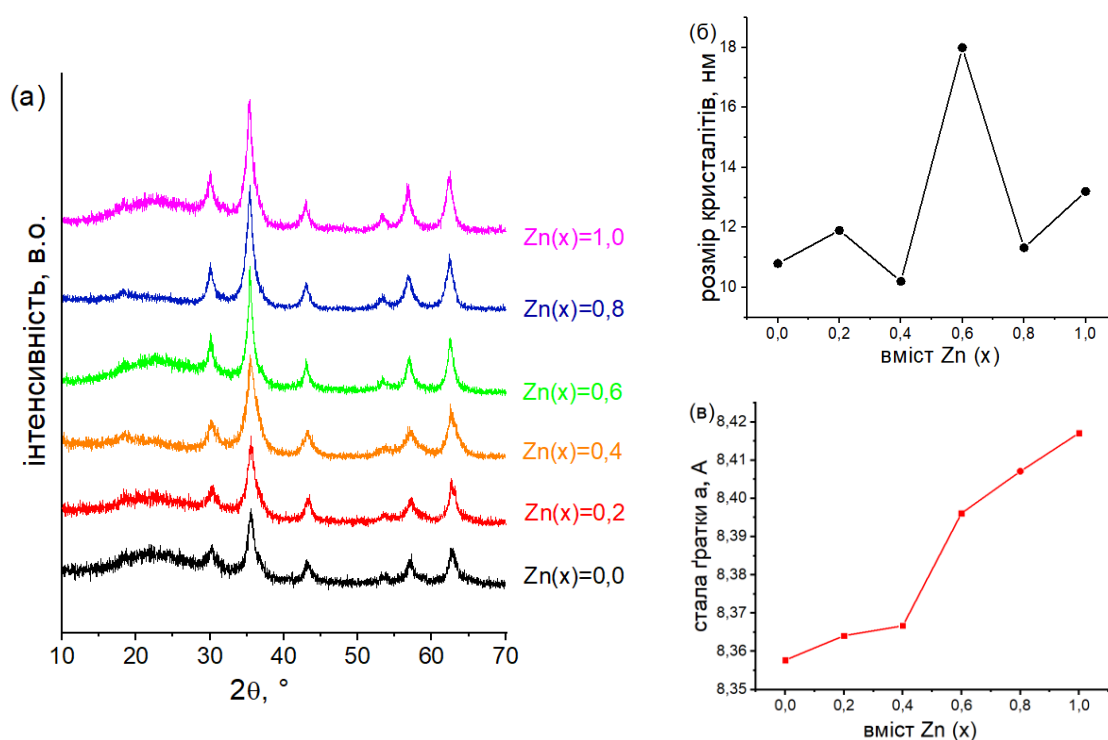


Рис. 5.1. (а) X-променеві дифрактограми феритів $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$); (б) залежність середнього розміру кристалітів від вмісту Zn; (в) постійна ґратки як функція вмісту Zn.

Підтверджено, що всі зразки фериту Co–Zn є однофазними шпінельними матеріалами, класифікованими під просторовою групою $Fd3m$. Розміри

кристалів, розраховані за формулою Шеррера, демонструють збільшення від 10 нм (для $x(\text{Zn}) = 0,0$) до 18 нм (для $x(\text{Zn}) = 1,0$), що вказує на незначну кристалічність і вплив цинку на мікроструктуру (Рис. 5.1-б). Зі збільшенням вмісту цинку відбувається значне розширення параметра елементарної комірки, який зростає від 8,357 Å при $x(\text{Zn}) = 0,0$ до 8,418 Å при $x(\text{Zn}) = 1,0$ (Рис. 5.1-в). Помітний зсув лінійної залежності, що спостерігається при $x(\text{Zn}) = 0,4$, проілюстрований на рисунку 5.1-в, вірогідно пов'язаний з переходами іонів $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ та $\text{Fe}(\text{III})$ між тетра- та октаедричними позиціями [150].

Рисунок 5.2 показує СЕМ зображення, які ілюструють морфологію поверхні зразків $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та схильність до агломерації частинок. Зразок $x(\text{Zn}) = 0$ демонструє значну агломерацію та низьку пористість.

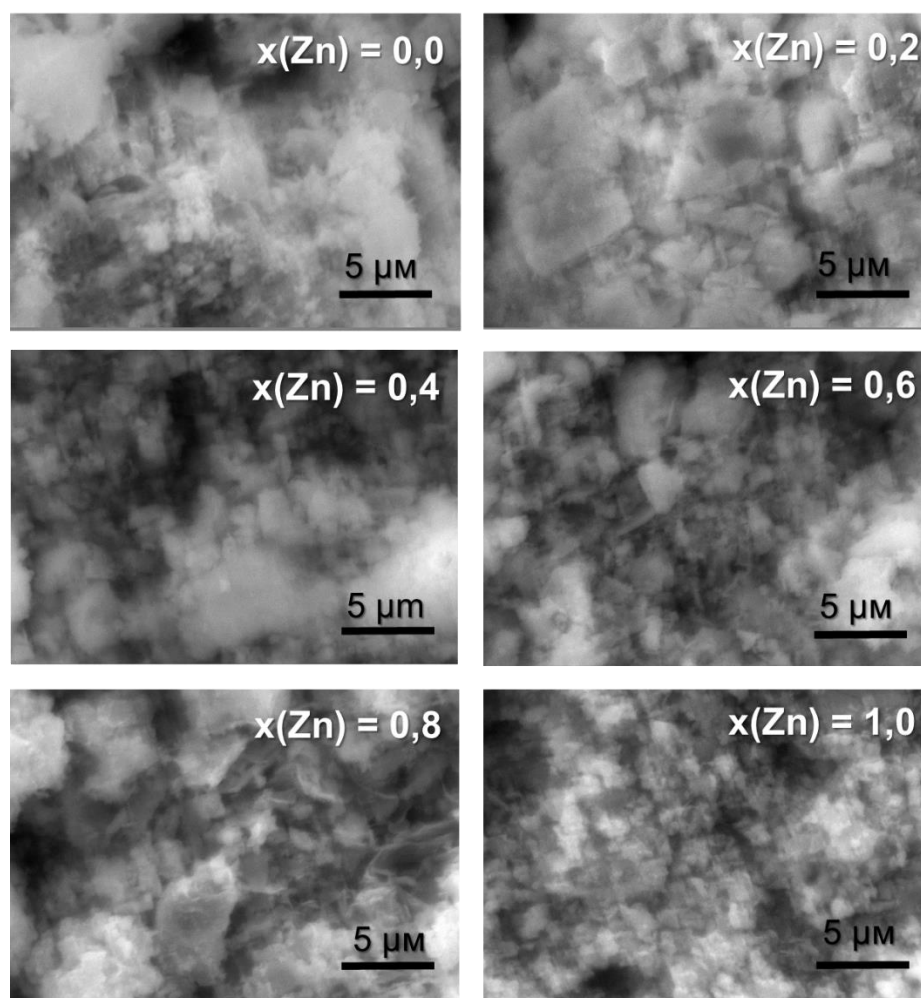


Рис. 5.2. СЕМ зображення феритів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезованих з використанням екстракту винограду.

Зразки з $x(\text{Zn}) = 0,2$ і $x(\text{Zn}) = 0,4$ демонструють вищу пористість та агломеровану структуру. І навпаки, зразки з $x(\text{Zn}) = 0,6$ і $x(\text{Zn}) = 0,8$ демонструють пористу, пластинчасту структуру. Зразок з $x(\text{Zn}) = 1$ демонструє численні дрібні пори та частинки з більш сферичною формою і з низьким рівнем агломерації (розміри агломератів в середньому складають $2 \mu\text{m}$).

Наявність хімічних елементів O, Fe, Co, Zn підтверджено методом енергодисперсійної спектроскопії (Рис.5.3, Таблиця. 5.1). Видно, що елементний склад одержаних зразків, виражений в атомних і вагових відсотках, близький до теоретичного розрахованого.

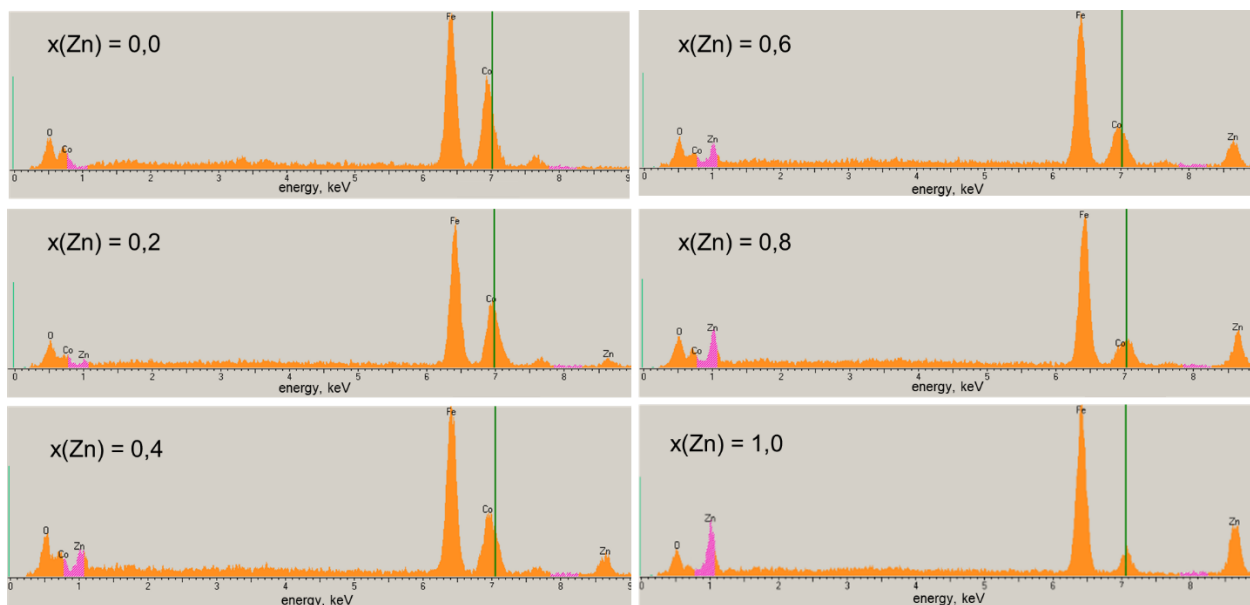


Рис. 5.3. ЕДС спектри Co-Zn феритів, синтезованих з використанням екстракту винограду.

Мессбауерівські спектри, отримані при кімнатній температурі ($T = 293 \pm 1$ К), демонструють парамагнітні властивості феритів $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$) (Рис. 5.4-а). У зразку $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ помітний релаксаційний характер, про що свідчить розширення ширини лінії дублетної складової та зміщення фону. Ця тенденція зберігається у зразку CoFe_2O_4 , спектри якого мають центральний дублетний компонент разом із розширеними секстетамі, які відповідають магнітно-впорядкованому стану частини матеріалу.

Таблиця 5.1.

Елементний склад феритів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (розраховано за ЕДС)

Зразок	%	Елементний склад			
		Fe	Co	Zn	O
CoFe_2O_4	ат.	28,29	14,57	–	57,14
	мас.	44,60	28,50	–	26,90
$\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ат.	28,30	11,48	3,13	57,09
	мас.	45,00	21,50	6,70	26,80
$\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ат.	28,24	8,80	5,80	57,16
	мас.	44,70	16,60	12,10	26,60
$\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ат.	28,32	5,49	9,03	57,16
	мас.	45,40	10,20	17,80	26,60
$\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ат.	28,26	2,30	12,34	57,10
	мас.	44,50	5,30	23,80	26,40
ZnFe_2O_4	ат.	28,16	–	14,76	57,08
	мас.	43,70	–	30,10	26,20

Отримані результати пояснюються суперпарамагнітними явищами. Для феромагнітних наночастинок із середнім розміром менше 10 нм термодинамічно вигідним є монодомений стан. Теплове збудження призводить до осциляцій магнітного моменту між напрямками легкого намагнічування. Коли середній час між двома переворотами (час релаксації Нееля) стає меншим за час вимірювання даних (тобто $\tau_M = 141,8$ нс часу життя збудженого стану ядра ^{57}Fe), будуть спостерігатися частинки парамагнітного стану.

Експоненціальне зменшення характерного часу τ_0 від $16,7 \cdot 10^{-10}$ с до $3,8 \cdot 10^{-10}$ с для наночастинок CoFe_2O_4 спостерігали в [137]. Для наночастинок фериту кобальту значення магнітокристалічної анізотропії становлять близько $7,5 \cdot 10^5$ Дж/м³ для частинок розміром 5 нм [151] і $3,1 \cdot 10^5$ Дж/м³ для частинок розміром 10–15 нм [152].

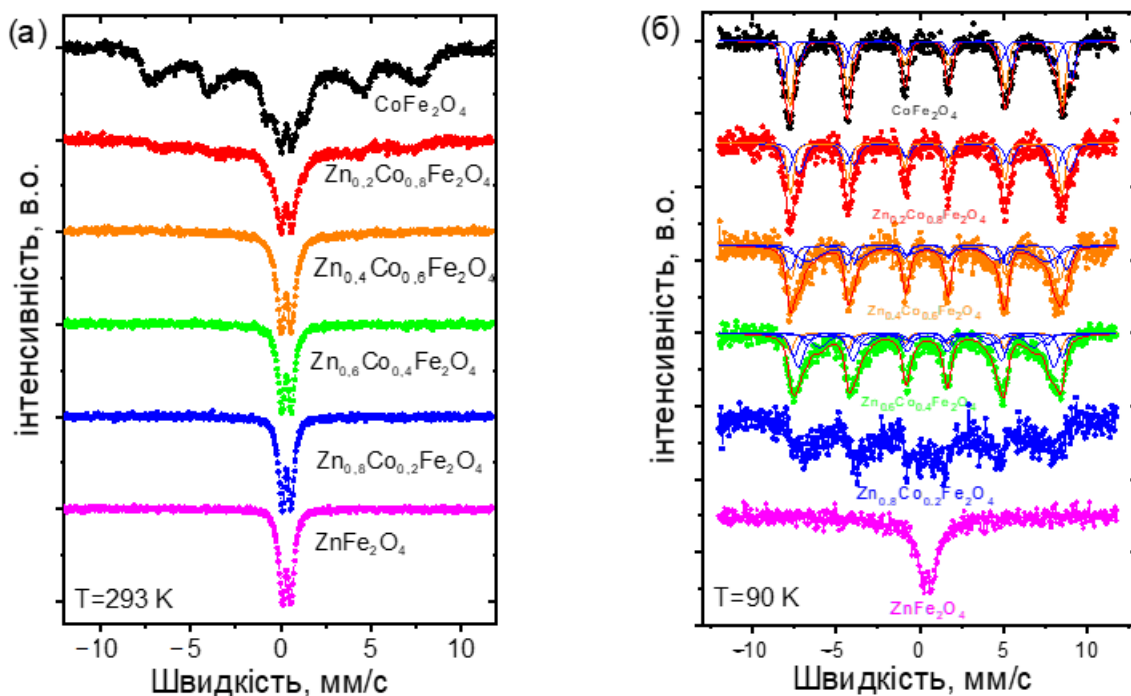


Рис. 5.4. Мессбауерівські спектри феритів $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), отримані при 293 К (а) і 90 К (б).

Залежність температури від магнітокристалічної анізотропії фериту кобальту можна виразити за допомогою емпіричного виразу (5.1) Брухатова–Кіренського:

$$K(T) = K(0)\exp(-BT^2) \quad (5.1)$$

для діапазону температур $20 \text{ К} < T < 350 \text{ К}$, де $K(0) = 1,96 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$, а $B = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-2}$ [153]. Відповідно до цього розрахунку, за даних умов при кімнатній температурі (293 К) наночастинки фериту кобальту із середнім розміром менше приблизно 7 нм будуть спостерігатися як парамагнітні. Зменшення температури вимірювання викликало зміщення порогу суперпарамагнітного/феромагнітного переходу до менших розмірів частинок. Спектри Мессбауера для всіх зразків були отримані при $T = 90 \text{ К}$ (Рис. 5.4-б). Зникнення суперпарамагнітної релаксації спостерігалось у всіх випадках із середнім розміром частинок, більшим ніж приблизно 4,0–4,5 нм, як оцінено з розрахунку часу релаксації Нееля. Спектри, отримані при 90 К, були оптимально апроксимовані

суперпозицією п'яти або чотирьох шестилінійних магнітних субспектрів. Асоціацію іонів заліза з тетраедрично та октаедрично координованими положеннями визначали відповідно до значень ізомерного зсуву в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2.

Параметри мессбауерівських спектрів (виміряні при 90 К) феритів $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,6$) (I_S – ізомерний зсув; Q_S – квадрупольне розщеплення; H – надтонке поле; S – відносна інтегральна інтенсивність; G – ширина лінії)

	Позиція	I_S , мм/с	Q_S , мм/с	H , кОе	S , %	G , мм/с
$CoFe_2O_4$						
1	A1	0,39	-0,006	504,3	45,2	0,46
2	B1	0,48	-0,001	533,6	29,9	0,53
3	B2	0,43	-0,035	474,7	24,9	0,66
$Zn_{0,2}Co_{0,8}Fe_2O_4$						
1	A1	0,39	-0,005	502,8	35,9	0,49
2	B1	0,51	0,041	522,6	29,8	0,73
3	B2	0,44	-0,05	472,3	34,4	0,80
$Zn_{0,4}Co_{0,6}Fe_2O_4$						
1	A1	0,37	-0,041	498,9	25,3	0,56
2	B1	0,45	-0,052	471,0	16,5	0,55
3	B2	0,42	0,008	442,9	36,3	1,77
4	B3	0,46	0,073	512,8	21,9	0,69
$Zn_{0,6}Co_{0,4}Fe_2O_4$						
1	A1	0,35	-0,051	499,8	12,5	0,47
2	B1	0,41	-0,064	473,6	38,0	0,83
3	B2	0,45	0,006	446,7	8,8	0,53
4	B3	0,43	-0,054	397,4	21,9	1,18
5	B4	0,46	0,079	497,2	18,8	0,58

Як правило, ізомерний зсув для іонів заліза, розташованих у А-положеннях, менший через сильніші ковалентні зв'язки Fe_{A-O} .

Іони Zn^{2+} мають термодинамічну перевагу до тетраедричних позицій структури через їх схильність до ковалентного зв'язку з утворенням sp^3 -орбіталі [154]. Іони Co^{2+} можуть бути розташовані як в А-, так і в В-позиціях з перевагою октаедричного оточення [155]. Змішані кобальт-цинкові ферити можна описати як $(Zn^{2+x}Co^{2+y}Fe^{3+}_{1-x-y})_A[Co^{2+z}Fe^{3+}_{2-z}]_B O_4$, де z - ступінь інверсії (оберненості). Розподіл іонів Fe^{3+} між тетра- (А) та октаедрично (В) координованими центрами розраховували за допомогою спектрального аналізу Мессбауера в поєднанні з даними ЕДС (Таблиця. 5.3, Рис. 5.5). Були використані експериментальні значення молярних співвідношень Co/Fe (позначено як К1) і Zn/Fe (позначене як К2), а також співвідношення між іонами Fe^{3+} у тетраедричній та октаедричній позиціях (позначене як К3) у кристалічній решітці шпінелі (Fe_A/Fe_B), отримані з аналізу даних Мессбауера. Системи рівнянь $\{(y+z)/(3-x-y-z) = K1; x/(3-x-y-z) = K2; (1-x-y)/(2-z) = K3\}$ були розв'язані для всіх зразків. Встановлено, що збільшення вмісту іонів Zn^{2+} призводить до зменшення середнього розміру частинок фериту. Мессбауерівський спектр, отриманий при 90 К для зразка з прогнозованим вмістом Zn 0,8 моль на формульну одиницю, має релаксаційний характер. Це характеризується суперпозицією розширених секстетів і дублетного компонента. Спостережуваний безперервний розподіл квадрупольного розщеплення та надтонких полів можна пояснити деформацією решітки надтонких частинок під впливом тиску Лапласа. Розвиток цього процесу спостерігається для зразка без іонів Co^{2+} (Рис. 5.4-б). Цей спектр складається лише з широкої дублетної компоненти через дисбаланс між магнітно-впорядкованими та суперпарамагнітними станами [146]. Можна стверджувати, що для цього зразка осциляції магнітних моментів при 90 К відбуваються для абсолютної більшості частинок, а верхній поріг середнього розміру цих частинок становить близько 4,0–4,5 нм. Зміни вмісту $Co(II)$ в октаедричних позиціях як функція співвідношення між $Fe(III)$ в А- і В-позиціях, розраховані за даними

Мессбауера для різних зразків, представлені на рисунку 5.5. Розраховані розподіли катіонів підсумовані в таблиці 5.4.

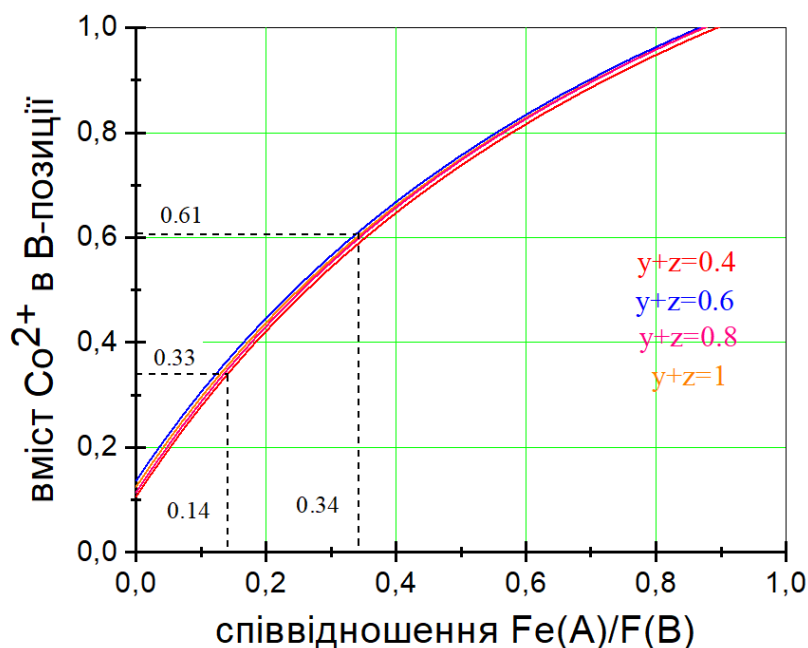


Рис. 5.5. Вміст іонів Co^{2+} у В-позиціях проти співвідношення між іонами Fe^{3+} в А- та В-позиціях (позначених як К3), розрахованих за даними Мессбауера.

Таблиця 5.3.

Теоретично прогнозований та експериментально отриманий вміст хімічних елементів для феритів $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (за даними ЕДС та Мессбауера)

Вміст Zn^{2+} (Теоретично)	Вміст хімічних елементів										
	Теоретичні розрахунки					Експериментальні дані					
	Co, %	Zn, %	Fe, %	Co/Fe	Zn/Fe	Co, %	Zn, %	Fe, %	Co/Fe, (К1)	Zn/Fe, (К2)	Fe_T/Fe (К3)
0,0	25,2	–	47,6	0,50	–	28,5	–	44,6	0,61	–	0,82
0,2	19,9	5,6	47,3	0,40	0,14	21,5	6,7	45,0	0,45	0,14	0,59
0,4	14,9	11,1	47,1	0,30	0,26	16,6	12,1	44,7	0,33	0,26	0,34
0,6	9,9	16,5	46,8	0,20	0,37	10,2	17,8	45,4	0,21	0,37	0,14
0,8	4,9	21,9	46,6	0,10	0,51	5,3	23,8	44,5	0,11	0,51	–
1,0	–	27,2	46,3	–	0,59	–	30,1	43,7	–	0,59	–

де Co/Fe, Zn/Fe та Fe_T/Fe_O представлені у молярних співвідношеннях; %-масові відсотки

Таблиця 5.4.

Розрахований розподіл катіонів для зразків складу $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Теоретичний вміст Zn	Експ. вміст Zn (дані з ЕДС)	Розподіл катіонів
0,00	0	$(Co^{2+}_{0,13}Fe^{3+}_{0,87})_A[Co^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$
0,20	0,26	$(Zn^{2+}_{0,26}Co^{2+}_{0,04}Fe^{3+}_{0,70})_A[Co^{2+}_{0,81}Fe^{3+}_{1,19}]_BO_4$
0,40	0,48	$(Zn^{2+}_{0,48}Co^{2+}_{0,04}Fe^{3+}_{0,48})_A[Co^{2+}_{0,61}Fe^{3+}_{1,39}]_BO_4$
0,60	0,70	$(Zn^{2+}_{0,70}Co^{2+}_{0,07}Fe^{3+}_{0,23})_A[Co^{2+}_{0,34}Fe^{3+}_{1,66}]_BO_4$
0,80 *	0,94	$(Zn^{2+}_{0,94}Co^{2+}_{0,06})_A[Co^{2+}_{0,14}Fe^{3+}_{1,86}]_BO_4$
1,00 *	1,02	$(Zn^{2+})_A[Zn^{2+}_{<0,1}Fe^{3+}_{>1,9}]_BO_4$

* Розрахунок розподілу катіонів для цього зразка проводився лише на основі даних ЕДС.

На рисунку 5.6-а зображено ІЧ-спектри Co-Zn феритів. Смуга, що починається при 408 см^{-1} , характерна для коливання октаедричного M–O зв'язку. Сильні смуги при $526\text{--}538\text{ см}^{-1}$ характерні для коливань тетраедричних M–O зв'язків. Зсув тетраедричного піку вліво від 524 до 538 см^{-1} свідчить про заміщення іонів Co(II) іонами Zn(II) з більшим радіусом. Широка смуга в діапазоні $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність молекул води. Смуга в діапазоні $2923\text{--}2849\text{ см}^{-1}$ належить ароматичним зв'язкам C–H присутніх у залишках екстракту, що добре корелюється з рисунком 4.6-б. Смуга поглинання при $2358\text{--}2333\text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність адсорбованого CO_2 . Область $1980\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ вказує на коливальне розтягування подвійних зв'язків, характерне для органічних залишків у зразках (ймовірно походять із виноградного екстракту, рис 4.6б). Розтягнення при $1650\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність зв'язків O–H для вібраційних коливань молекул води. Модель парасольки при $1340\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ вказує на наявність груп $-CH_3$. Таким чином, ІЧ-спектри демонструють утворення зв'язків M–O у феритах Co–Zn, а також присутність органічних частинок, включаючи ароматичні зв'язки C–H, зв'язки C=C та групи $-CH_3$, на

поверхні феритів, що можна пояснити функціоналізацією поверхні екстрактом винограду під час процесу синтезу [140].

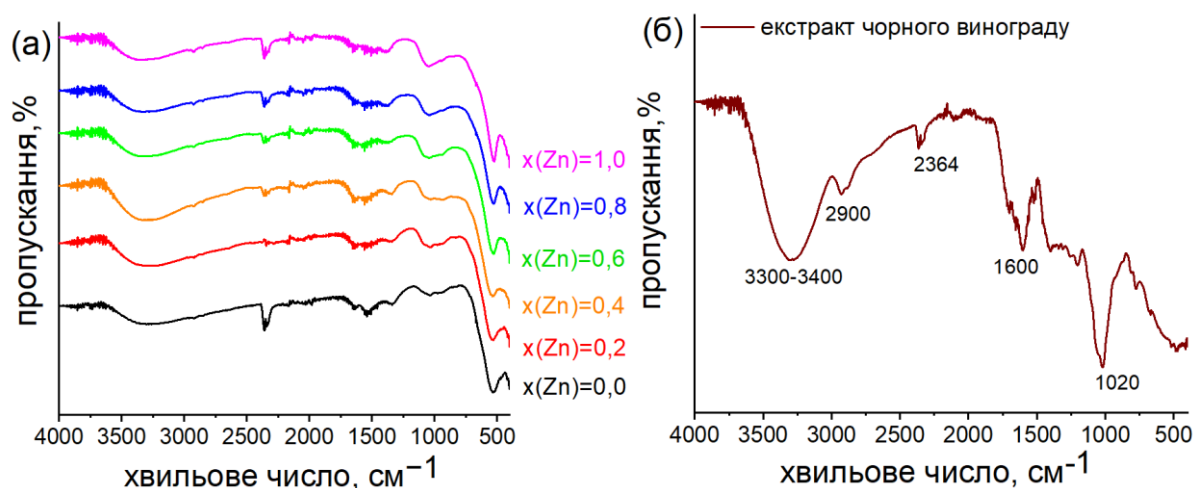


Рис. 5.6. ІЧ спектри (а) Zn-вмісних феритів кобальту, синтезованих з використанням екстракту винограду; (б) екстракту шкірок чорного винограду.

Силу константу для тетрадрично координованого зв'язку розраховували за формулою (3.11): $K_T = 4\pi^2 c^2 \nu_T^2 \mu$, де $c \approx 2,99 \times 10^{10}$ см/с (швидкість світла), ν_T – частота коливань тетрадричного вузла, а $\mu \approx 2,601 \times 10^{-23}$ г (зменшена маса Fe^{3+} і O^{2-} іонів). Таблиця 5.5 показує зміну K_T залежно від вмісту $x(Zn)$.

Таблиця 5.5.

ІЧ-смуги поглинання, які відповідають тетрадричній позиції (ν_T), та силі константи (K_T) для зразків $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Параметр	$x = 0,0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$	$x = 1,0$
$\nu_T, \text{см}^{-1}$	536	530	538	526	530	524
$K_T \times 10^4, \text{дин/см}^2$	2,64	2,58	2,66	2,54	2,58	2,52

Можна побачити, що зразок з $x(Zn) = 0,4$ демонструє найвище значення K_T , що вказує на те, що він має найміцніші зв'язки між А-катіонами та іонами

Оксигену. Очікується, що цей зразок матиме найслабші зв'язки між В-катоїнами та іонами Оксигену, що, у свою чергу, повинно вплинути на його каталітичну активність. Таким чином, впровадження Zn(II) у решітку шпінелі впливає на міцність зв'язку між тетраедричними катіонами та іонами Оксигену, що призводить до зміни фізико-хімічних властивостей.

На рисунку 5.7 представлено ізотерму адсорбції-десорбції азоту та розподіл розмірів пор синтезованого фериту кобальту. Відповідно до класифікації IUPAC [156], ця ізотерма відноситься до IV типу, демонструючи петлю гістерезису, що є ознакою мезопористих матеріалів.

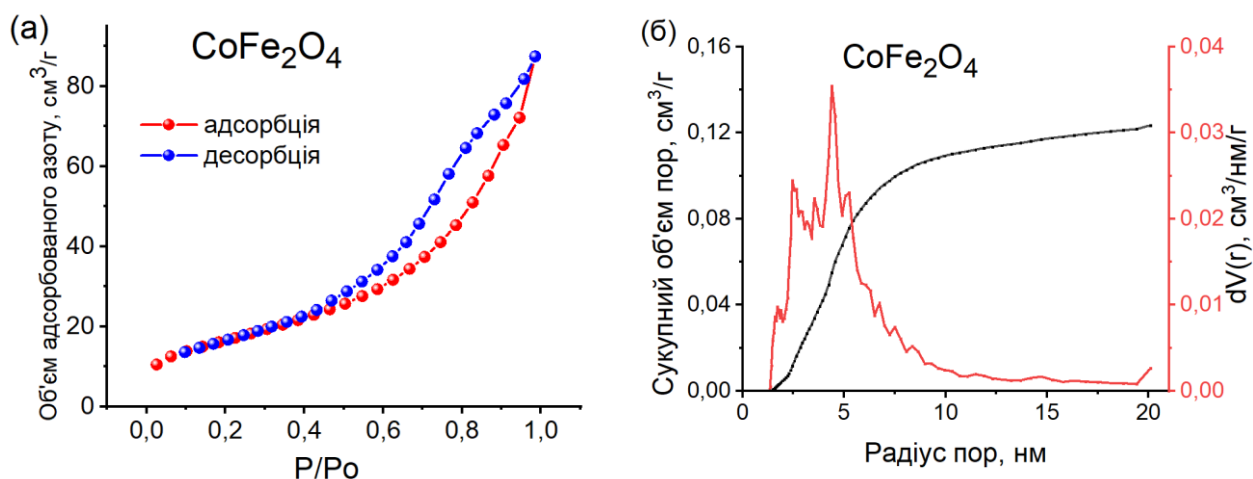


Рисунок 5.7. (а) Ізотерма адсорбції-десорбції N₂ для зразка CoFe₂O₄, синтезованого з використанням екстракту винограду; (б) розподіл пор за розміром для зразка CoFe₂O₄.

Ізотерми IV типу характеризуються петлею гістерезису, пов'язаною з капілярною конденсацією в мезопорах, і демонструють обмежене поглинання при високих p/p^0 . Початковий сегмент являє собою моношарово-багатошарову адсорбцію і зазвичай зустрічається в мезопористих адсорбентах [156]. Визначено, що площа поверхні за BET становить 60 м²/г, що охоплює площу поверхні мікропор 9 м²/г і площу поверхні мезопор 51 м²/г (Таблиця 5.6). Розрахований загальний об'єм пор становить 0,12 см³/г, включаючи об'єм

мікропор 0,03 см³/г та об'єм мезопор 0,09 см³/г (табл. 5.6). Метод БЕТ був використаний для оцінки розподілу розмірів пор для зразка фериту кобальту (Рис. 5.7-б), виявивши радіус пор 4,4 нм, таким чином підтвердивши мезопористі характеристики синтезованого матеріалу.

Таблиця 5.6.

Текстурні параметри для зразка CoFe₂O₄

S _{БЕТ} , м ² /г	S _{мікро} , м ² /г	S _{мезо} , м ² /г	V, см ³ /г	V _{мікро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	R _{DFT} , нм
60	9	51	0.12	0.03	0.09	4.4

5.2 Адсорбційні характеристики серії зразків складу Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄, синтезованих з використанням екстракту винограду

Щоб оцінити здатність поверхні електростатично притягувати або відштовхувати іони та молекули, заряд поверхні феритів, ідентифікований як точка нульового заряду (pH_{ТНЗ}), був виміряний у водному розчині. Результати для найбільш репрезентативних зразків представлені на рисунку 5.8. Видно, що pH_{ТНЗ} збільшується з вищим вмістом цинку. Зокрема pH_{ТНЗ} для фериту кобальту дорівнює 7,85 (Рис. 5.8-а), а для фериту цинку – 8,13 (Рис.5.8-г). Ця тенденція свідчить про те, що заміна іонів кобальту(II) іонами цинку у шпінелевій феритовій структурі посилює позитивний заряд поверхні, що призводить до збільшення здатності до адсорбції аніонних забруднюючих речовин.

На рисунках 5.9-а і 5.9-б показано ізотерми адсорбції та значення адсорбційної здатності Co-Zn феритів щодо вмісту цинку при використанні барвника Конго Червоний як модельного забруднювача. Спостережувана тенденція вказує на те, що збільшення вмісту цинку загалом призводить до підвищення адсорбційної здатності зі значеннями в діапазоні від 32,57 мг/г для CoFe₂O₄ до 54,64 мг/г для ZnFe₂O₄. Важливо відзначити, що зразки з x(Zn) = 0,2

і $x(\text{Zn}) = 0,6$ демонструють відхилення від цієї встановленої тенденції, що можна пояснити змінами розміру кристалітів цих конкретних зразків.

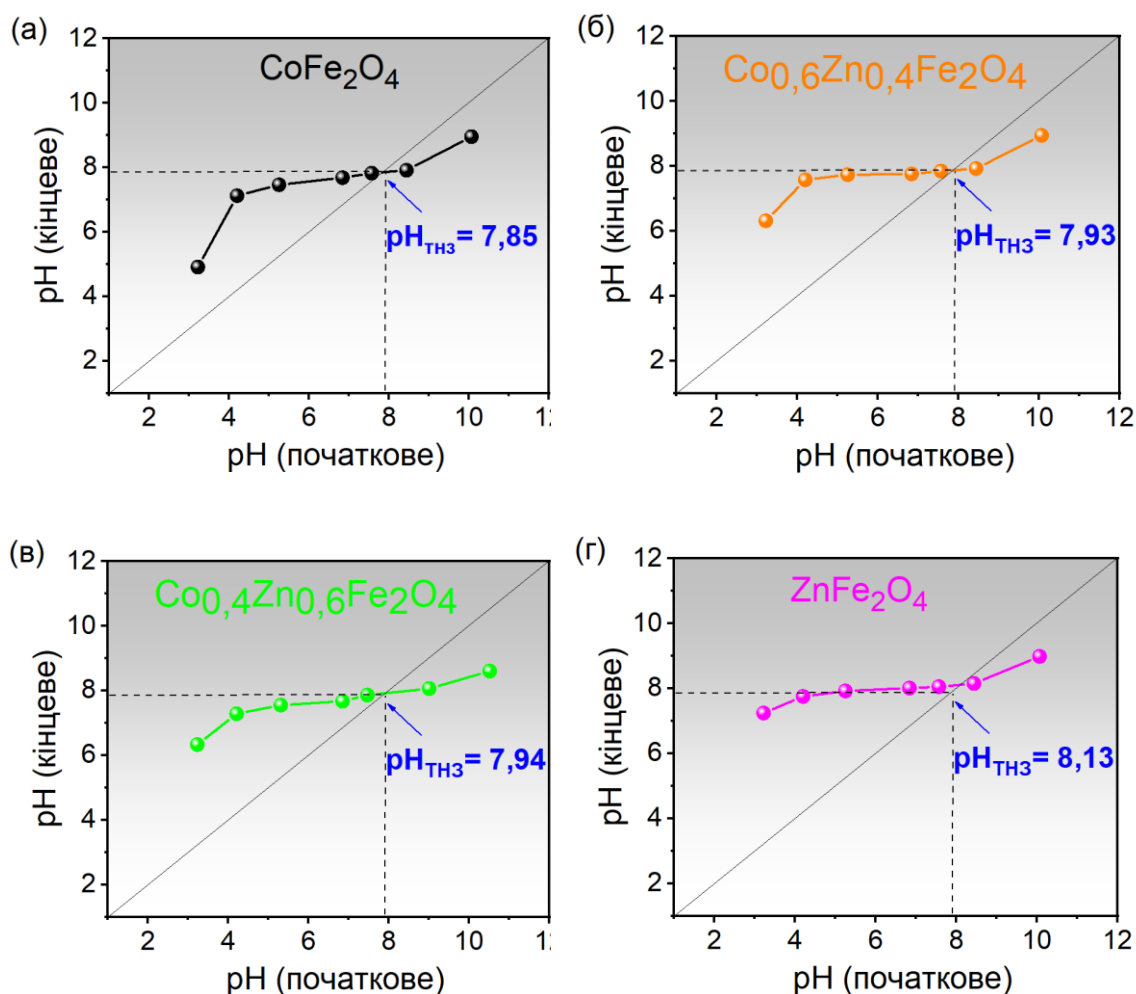


Рисунок 5.8. (а – г) $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ для Zn-вмісних феритів кобальту(II).

Для з'ясування механізму та оброблення експериментальних даних, що лежить в основі адсорбції барвника КЧ на феритовій поверхні, використовувались моделі Ленгмюра та Фрейндліха. Параметри, пов'язані з цими моделями, представлені в таблиці 5.7. Константа Ленгмюра (K_L) кількісно визначає енергію, пов'язану із взаємодією між адсорбатом і адсорбентом [140].

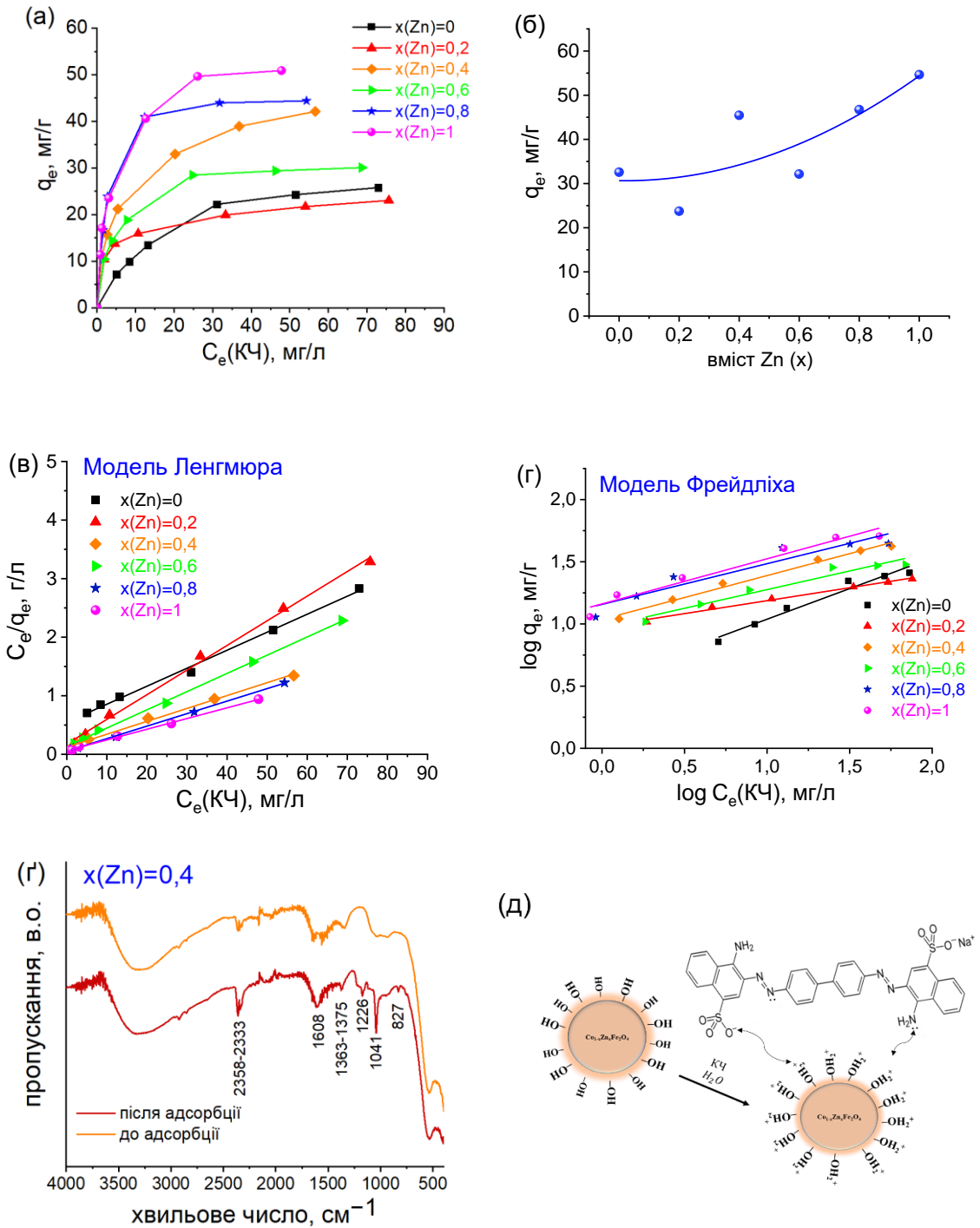


Рис. 5.9. Адсорбція Конго червоного на адсорбентах складу $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: (а) ізотерми адсорбції (умови: m (адсорбент) = 20 мг; V (розчин) = 20 мл); $T = 298 \text{ K}$); (б) адсорбційна здатність в залежності від вмісту цинку; (v) модель Ленгмюра; (г) Модель Фрейдліха; (г) ІЧ спектри зразка $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ до та після адсорбції КЧ; (д) механізм адсорбції барвника КЧ.

Більш сильна взаємодія відповідає підвищеному значенню константи адсорбції. Застосовність моделі Фрейндліха для опису адсорбції барвника Конго червоного свідчить про те, що поверхня адсорбенту може проявляти неоднорідність. Серед проаналізованих зразків константа Ленгмюра K_L виявилася найвищою для $Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ та $ZnFe_2O_4$ зі значеннями 0,40 та 0,29, відповідно. На відміну від цього, $CoFe_2O_4$ демонструє найнижче значення K_L (0,06), що вказує на те, що включення цинку у ферит кобальту посилює взаємодію між молекулами барвника КЧ і поверхнею, що адсорбується. Крім того, таблиця 4.7 показує, що константа Фрейндліха K_F найбільша для зразка $ZnFe_2O_4$ ($K_F = 14,49$) і найменша для зразка $CoFe_2O_4$ ($K_F = 3,51$). Загалом, зростання K_F узгоджується зі збільшенням вмісту цинку, за винятком випадку, коли $x(Zn) = 0,6$. Таким чином, збільшення вмісту цинку призводить до посилення взаємодії молекул барвника Конго червоного з поверхнею адсорбенту. Значення R^2 для моделі Ленгмюра коливається від 0,98 до 0,99, а для моделі Фрейндліха – від 0,90 до 0,99, що вказує на переважання мономолекулярних взаємодій, як це характеризується моделлю Ленгмюра.

Таблиця 5.7.

Параметри моделей адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха

Вміст Zn^{2+}	Моделі адсорбції						
	Ленгмюра				Фрейндліха		
	$Q_{\text{макс.}}$ мг/г	K_L л/мг	R_L	R^2	n	K_F (мг/г)(мг/л) ⁿ	R^2
0	32,57	0,06	0,153	0,99	2,03	3,51	0,96
0,2	23,75	0,24	0,040	0,99	4,81	9,53	0,99
0,4	45,45	0,18	0,054	0,99	2,84	10,87	0,99
0,6	32,15	0,22	0,043	0,98	3,34	9,47	0,95
0,8	46,73	0,40	0,025	0,99	3,06	14,36	0,90
1	54,64	0,29	0,030	0,99	2,76	14,49	0,96

На рисунку 5.9-г показано порівняння спектрів FTIR для найбільш репрезентативного зразка $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, записаних до та після адсорбції КЧ. Відсутність суттєвих змін у спектрі в діапазоні $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ свідчить про збереження структури шпінелі після процесу адсорбції. Крім того, смуги поглинання, що спостерігаються між $1226\text{--}827\text{ см}^{-1}$, відповідають коливанням зв'язків молекули Конго червоного. Яскраво виражена смуга при 1041 см^{-1} означає валентне коливання зв'язку $\text{S}=\text{O}$ [157]. Ці результати разом надають переконливі докази того, що молекули Конго червоного були ефективно адсорбовані на поверхні кобальт-цинкових феритових наночастинок.

На рисунку 5.9-д зображено правдоподібний механізм, що лежить в основі адсорбції барвника КЧ на поверхні кобальт-цинкового фериту. Декілька основних факторів сприяють цьому процесу адсорбції, з особливим акцентом на площі поверхні та електростатичному притяганні [146]. Поверхневий заряд, зокрема точка нульового заряду адсорбентів [74], має вирішальне значення, оскільки він контрастує із зарядом іонізованого барвника, тим самим посилюючи електростатичне притягання. У цьому контексті заміна кобальту цинком у феритах призводить до збільшення позитивного заряду поверхні, що підтверджено вимірюваннями $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ (Рис. 5.8). Таким чином, можна зробити висновок, що мезопористість і поверхневий заряд наночастинок фериту Co-Zn є ключовими параметрами для адсорбції модельного забрудника. Крім того, взаємодії водневих зв'язків між функціональними групами барвника та тими, що присутні в адсорбентах, відіграють значну роль у цьому механізмі адсорбції. Координація між акцепторними видами, а саме катіонами металів феритів, і донорними атомами, такими як нітроген у групах $-\text{NH}_2$ молекул КЧ, становить ще один важливий чинник у цьому процесі. Створення мезопористої структури сприяє збільшенню доступності активних центрів і площі поверхні, необхідних для ефективної адсорбції молекул КЧ через водневі зв'язки. Крім того, поверхневі групи $-\text{OH}$ сприяють взаємодії водневих зв'язків між групами $-\text{NH}_2$ молекули КЧ і поверхневими групами $-\text{OH}$, тим самим додатково підвищуючи ефективність адсорбції.

5.3 Каталітичне вологе пероксидне окислення барвника Конго червоного

Каталітична волога оксидційна деградація барвника Конго червоного вивчалася двома різними способами: (I) гідроген пероксид вводили після 30-хвилинної стадії адсорбції, під час якої каталізатор спочатку змішували з розчином барвника КЧ, щоб оцінити його здатність поглинати молекули барвника; (II) гідроген пероксид додавали безпосередньо до розчину барвника, не даючи системі попередньо досягти адсорбційної рівноваги. В обох випадках спостерігали зміни в УФ-видимій області спектрів розчинів барвника під час процесу каталітичного вологого пероксидного окислення, які представлені на рисунках 4.10а–д.

Кінетичні криві розкладання барвника КЧ зображено на рисунку 5.11-а. Перші 30 хвилин вказують на адсорбцію КЧ на поверхні каталізатора, тоді як наступні 90 хвилин відносяться до оксидційної деградації КЧ після введення гідроген пероксиду (20 мМ) у розчин. Спостерігається, що знебарвлення завершується протягом 30 хвилин після додавання H_2O_2 для зразків із складом $x(Zn) = 0,6$, $x(Zn) = 0,8$ і $x(Zn) = 1,0$. Навпаки, аліквота барвника з $x(Zn) = 0,2$ потребує 90 хвилин для завершення. Крім того, зазначається, що $CoFe_2O_4$ забезпечує лише 40% знебарвлення КЧ за 90 хвилин. Дані були проаналізовані за допомогою моделі кінетики першого порядку (рис. 5.11-б), також визначені відповідні константи швидкості для кожного каталізатора (рис. 5.11-в). Зразок із $x(Zn) = 0,4$ демонструє найвищу константу швидкості $0,1018 \text{ хв}^{-1}$. Подальші зразки з $x(Zn) = 0,6$, $x(Zn) = 0,8$ і $x(Zn) = 1,0$ демонструють константи швидкості $0,0837 \text{ хв}^{-1}$, $0,0771 \text{ хв}^{-1}$ і $0,0835 \text{ хв}^{-1}$ відповідно. Для порівняння, незаміщений ферит кобальту має найнижчу константу швидкості $0,0084 \text{ хв}^{-1}$.

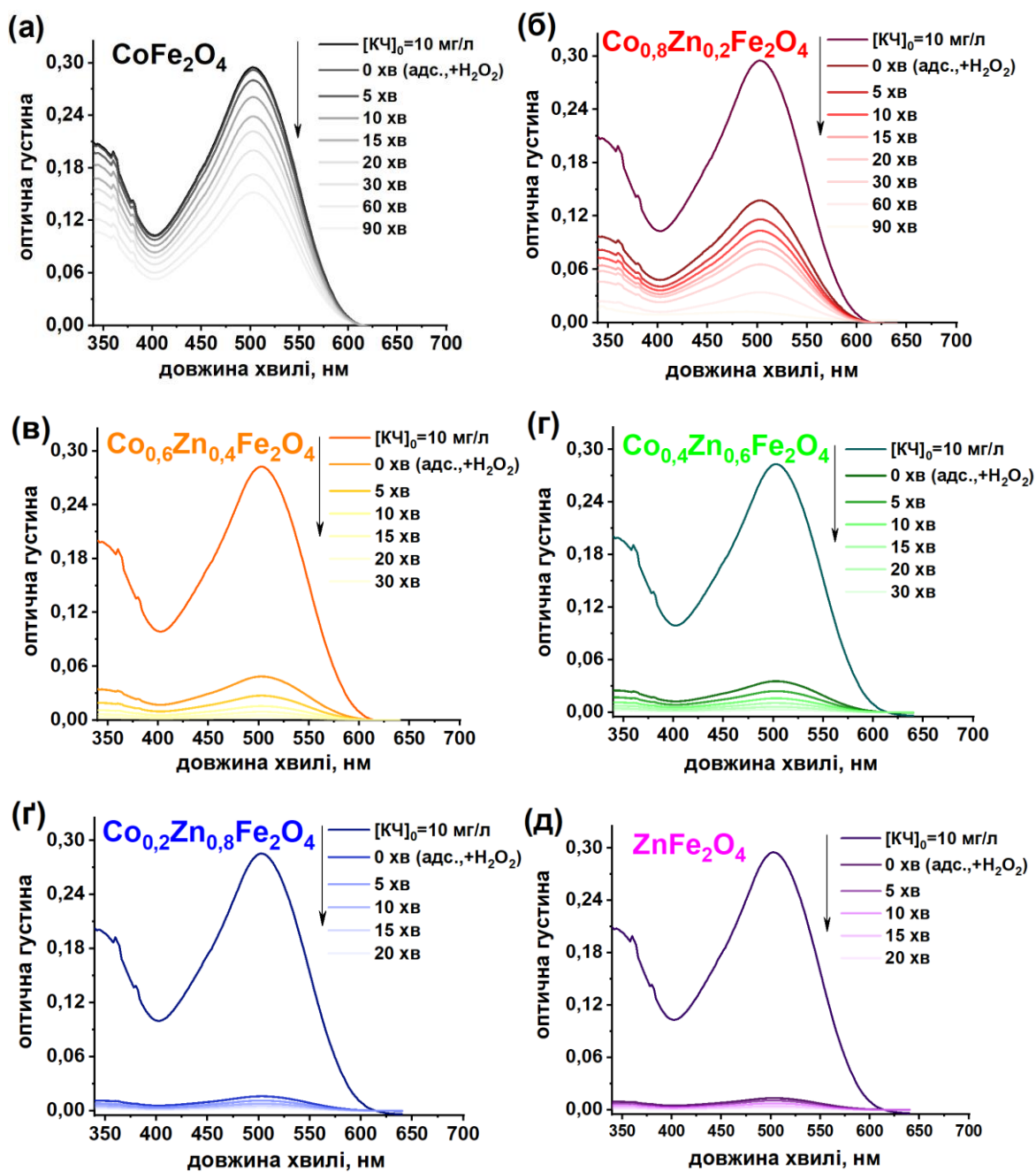


Рис. 4.10. (а–д) УФ-видимі спектри розчинів барвника КЧ, отриманих у присутності кобальт-цинкових феритових каталізаторів (умови: m (каталізатор) = 120 мг; V (розчин) = 40 мл; $C_0(\text{КЧ}) = 10$ мг/л; $T = 298$ К; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20$ мМ).

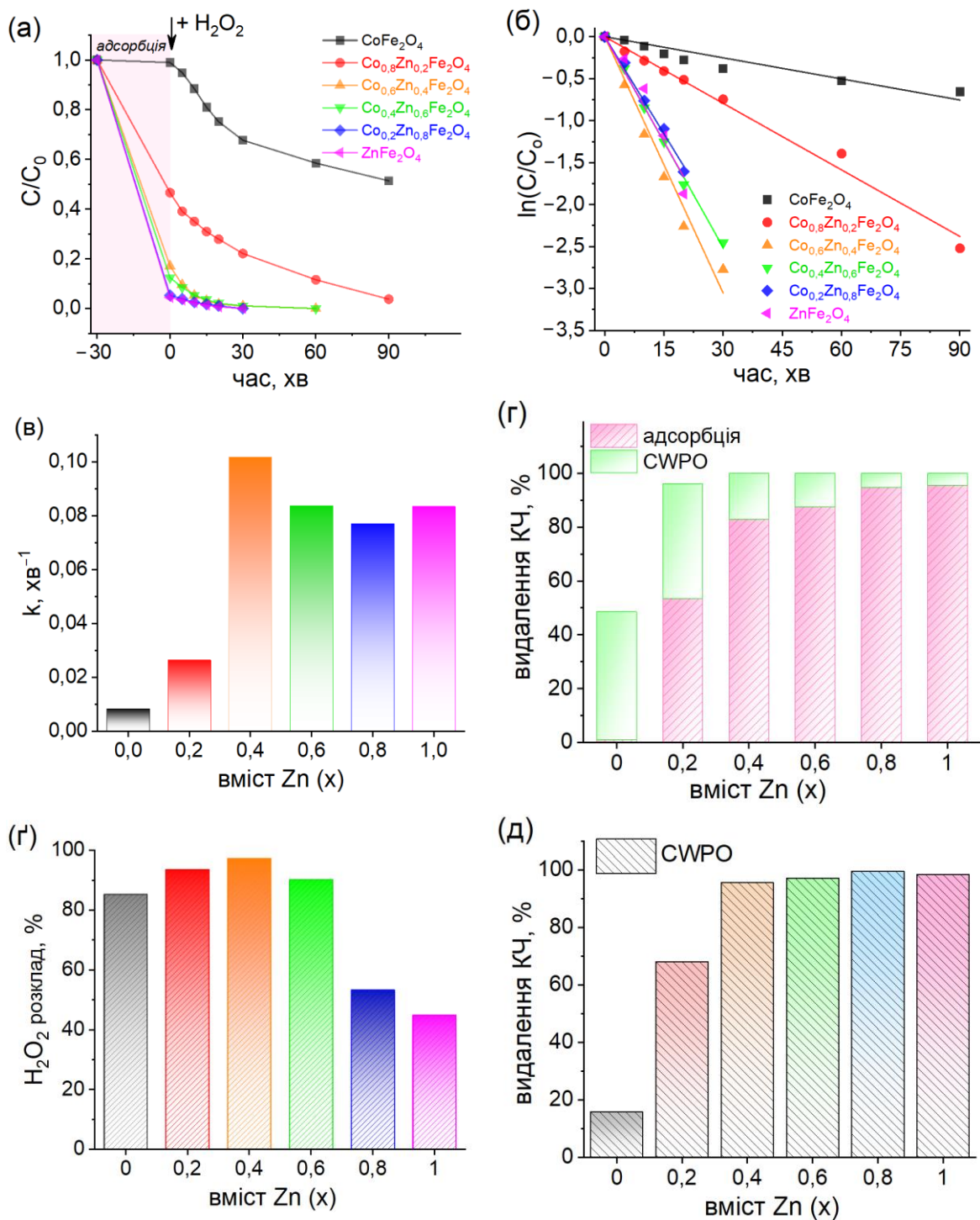
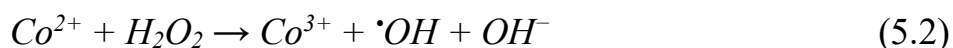


Рис. 5.11. Каталітичне пероксидне окиснення барвника Конго червоного в присутності Co-Zn феритів. (а) Кінетика знебарвлення Конго червоного (умови: m (каталізатор) = 120 мг; V (розчин) = 40 мл; $C_0(\text{CR}) = 10$ мг/л; $T = 298$ К; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20$ мМ). (б) Кінетична модель першого порядку. (в) Значення констант швидкості. (г) Ефективність видалення КЧ за допомогою CWPO, каталізованого зразками $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. (д) Ступінь розкладання H_2O_2 . (е) Ефективність видалення КЧ шляхом прямого окиснення (умови: m (каталізатор) = 3 мг; $V = 10$ мл; $C_0(\text{КЧ}) = 10$ мг/л; $T = 298$ К; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20$ мМ).

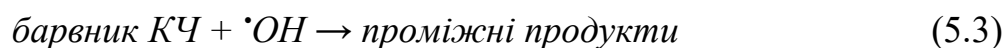
Як показано на рисунку 5.11-г, найвищий ступінь адсорбції КЧ спостерігався у зразках з $x(\text{Zn})$ в діапазоні від 0,4 до 1,0, досягаючи рівня адсорбції, що перевищує 80%. Зразок з $x(\text{Zn}) = 0,2$ показав адсорбцію КЧ 50%, тоді як зразок з $x(\text{Zn}) = 0,0$ міг поглинути лише мінімальну частку КЧ протягом 30 хв. Ці результати показують, що введення іонів цинку в структуру фериту кобальту значно покращує його каталітичні та адсорбційні властивості. Розкладання пероксиду водню відстежували після завершення процесу окиснювальної деградації КЧ, як показано на рисунку 5.11-г. Було виявлено, що зразки з концентраціями іонів цинку $x(\text{Zn}) = 0,2$, $x(\text{Zn}) = 0,4$ і $x(\text{Zn}) = 0,6$ зумовили повне розкладання гідроген пероксиду з ефективністю, що перевищує 90%. І навпаки, зразки з $x(\text{Zn}) = 0,8$ і $x(\text{Zn}) = 1,0$ продемонстрували здатність розкласти гідроген пероксид приблизно на 50%. Ці результати вказують на те, що присутність іонів кобальту(II) має вирішальне значення: у поєднанні з іонами феруму(III) іони кобальту(II) можуть генерувати окисно-відновні пари, які беруть участь у Фентон-подібних процесах, прискорюючи розклад гідроген пероксиду з утворенням радикалів. Збільшення концентрації іонів цинку, ймовірно, гальмує цей процес.

Крім того, експерименти проводили без попередньої стадії адсорбції, де гідроген пероксид вводили відразу в розчин, що містить барвник КЧ і каталізатор. Концентрацію гідроген пероксиду потім контролювали через одну годину, як показано на рисунку 5.11-д. Результати вказують на те, що знебарвлення барвника КЧ зростає в присутності зразків феритів з вищим вмістом цинку, наближаючись до завершення при використанні каталізаторів із складом $x(\text{Zn}) = 0,4$, $x(\text{Zn}) = 0,6$, $x(\text{Zn}) = 0,8$ і $x(\text{Zn}) = 1,0$. Навпаки, зразок CoFe_2O_4 забезпечує знебарвлення КЧ на 16%. Можна зробити висновок, що вилучення барвника КЧ може ефективно відбуватися без необхідності попередньої стадії адсорбції, оскільки зразки виявляють значні адсорбційно-каталітичні властивості, що уможливує пряму деградацію азобарвника КЧ одночасно з його адсорбцією.

Механізм деградації барвника КЧ феритовими каталізаторами Co-Zn проходить у два етапи. Початкова стадія включає адсорбцію молекул КЧ на феритовому каталізаторі. Ця адсорбція відбувається через електростатичну взаємодію між негативно зарядженими аніонними молекулами барвника КЧ і позитивно зарядженою феритовою поверхнею, що підтверджено вимірюваннями точки нульового заряду (Рис. 5.7). Крім того, можуть утворюватися водневі зв'язки між атомами гідрогену молекул КЧ і атомами кисню, присутніми на поверхні фериту. Крім того, катіони металу, розташовані на феритовій поверхні, можуть взаємодіяти з аміно-групами ($-\text{NH}_2$) барвника КЧ за допомогою координаційного зв'язку, тим самим покращуючи процес адсорбції. Друга стадія включає фентоноподібну деградацію Конго червоного гідроген пероксидом, активованим феритовими каталізаторами. Іони Co^{2+} могли виступати в ролі донорів електронів, а молекули H_2O_2 — як акцепторів електронів, у результаті чого утворювалися радикали $\cdot\text{OH}$ (Рівняння 5.2):



Ці радикали атакують молекули КЧ, що призводить до їх деградації (Рівняння 5.3):



Генерація радикалів у процесі каталітичного пероксидного окислення переважно пов'язана з механізмами переносу електронів. Для підтвердження цієї гіпотези проведені електрохімічні випробування [158]. Крива I- τ була використана для аналізу взаємодії перенесення електронів між феритовими каталізаторами та гідроген пероксидом (Рис. 5.12-а). Амперометричні криві I- τ отримували за допомогою гальваностата-потенціостата з платиновою фольгою як протиелектродом і насиченим електродом Ag/AgCl, що працював як електрод порівняння, а робочим електродом було скло FTO, покрите феритовим

каталізатором. Гідроген пероксид вводили в розчин при безперервному перемішуванні на сотій секунді, коли система вже була в рівновазі. Каталітичний розклад H_2O_2 призвів до появи в розчині вільних форм (радикалів), що спричинило стрибок струму на кривій $I-t$ (Рис. 5.12-а). Поточне значення вимірювали на 100-й секунді як значення реакції системи, що показано на рисунку 5.12-б. Найбільш інтенсивний стрибок величини струму спостерігався для зразка з $x(Zn) = 0,4$, що відповідає найвищій константі швидкості, що спостерігається для цього зразка (Рис. 5.11-в). Було зареєстровано такий порядок величин стрибків струму: $x(Zn) = 0,4 > x(Zn) = 0,8 > x(Zn) = 0,6 > x(Zn) = 0,2 > x(Zn) = 1,0 > x(Zn) = 0,0$. Ці результати свідчать про те, що зразок $x(Zn) = 0,4$ демонструє посилене розкладання пероксиду водню на радикали ефективніше, ніж інші зразки.

Дані добре узгоджуються з тенденцією деградації КЧ та розкладання H_2O_2 . Існує позитивна кореляція між вимірними значеннями константи швидкості реакції та величиною стрибка струму на кривих $I-t$ (Рис. 5.12-в). Крім того, на стрибок $I-t$ впливають розмір площі поверхні розділу, питома площа поверхні та мікроструктурні характеристики каталізаторів.

Отже, під час даного дослідження було помічено, що поверхневий заряд синтезованих феритів змінювався зі збільшенням вмісту цинку, що вказувало на підвищення $pH_{ТНЗ}$ від 7,85 для $CoFe_2O_4$ до 8,13 для $ZnFe_2O_4$. Збільшення концентрації цинку відповідало посиленню адсорбційної здатності. На каталітичну активність, в першу чергу, впливала здатність матеріалу утворювати радикали. Електрохімічне тестування продемонструвало пряму пропорційність між величиною стрибка струму та каталітичною активністю. Після додавання гідроген пероксиду до розчину КЧ з інтервалом 200 секунд спостерігалось значне збільшення величини стрибка струму, що вказує на взаємодію між феритовим каталізатором і H_2O_2 . Спостережувані покращення адсорбційної здатності та каталітичної активності $Co-Zn$ феритів є багатообіцяючими для їх використання як речовин для очищення води [117].

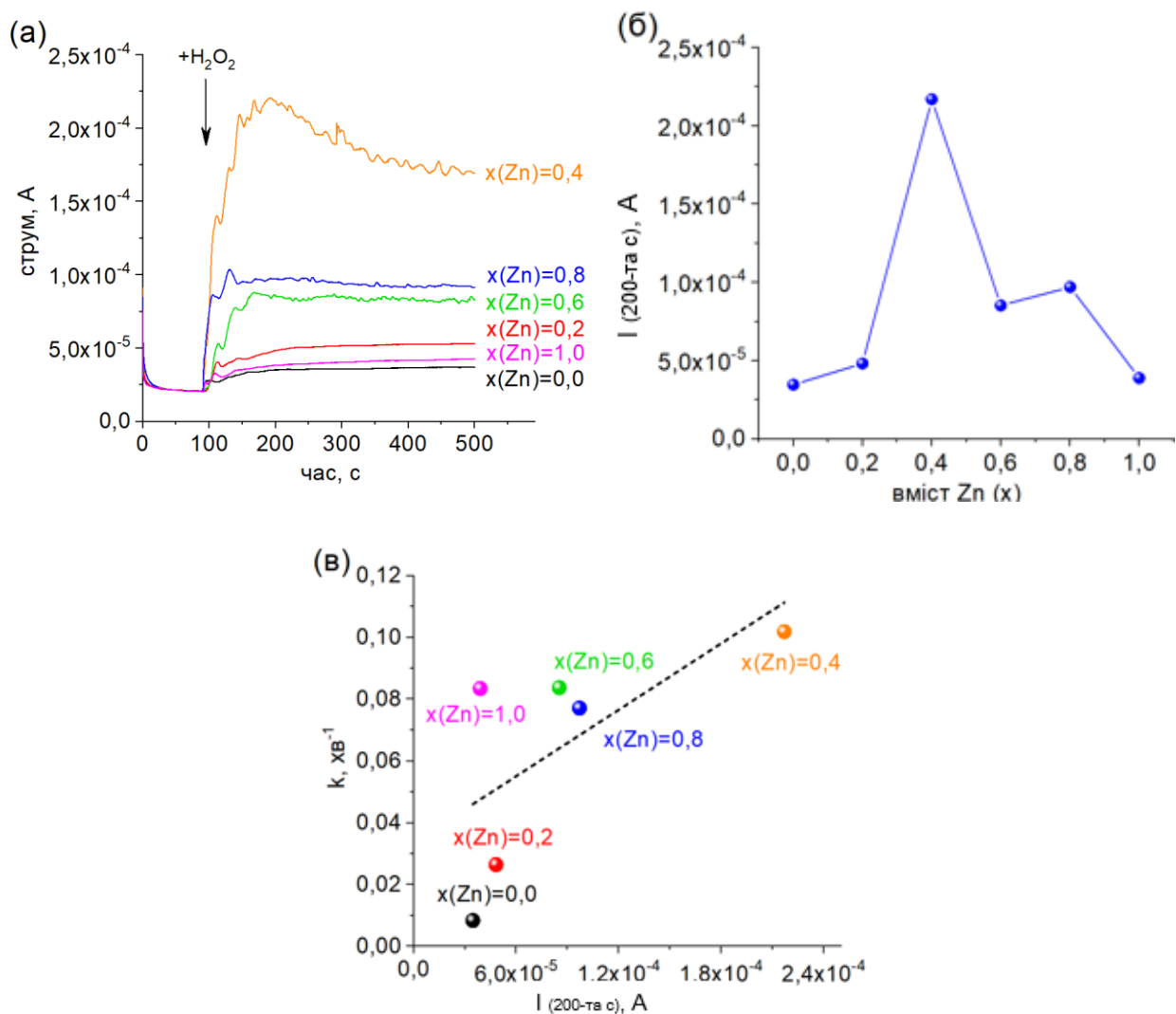


Рис. 5.12. (а) Амперометричні криві $I-t$ для Zn-вмісних феритів кобальту ($C[KЧ]_0 = 10$ мг/л; $T = 298$ К; $[H_2O_2]_0 = 20$ мМ). (б) Величина стрибка струму відносно вмісту цинку. (в) Зв'язок між струмом і константою швидкості для зразків $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [117].

Розділ 6. Структура, морфологія, адсорбційні та каталітичні властивості кобальтового фериту, синтезованого з використанням екстракту фізалісу

У даній дисертаційній роботі наночастинки фериту кобальту були синтезовані з використанням екстрактів різних частин фізалісу: лушпиння та фрукту. Вибір фізалісу як «зеленого» палива обумовлений його хімічним складом. Зокрема, аскорбінова кислота, кавава кислота та терпени (каротини — тетратерпени) відомі своєю відновною здатністю [101], що дозволяє використовувати фізаліс як ініціатор синтезу. Плоди фізалісу містять лимонну, яблучну, винну, янтарну, кавову, ферулову, синапову кислоти, вітамін С, вуглеводи, дубильні речовини, каротин, фізалін і пектин. Квітки фізалісу містять каротиноїди: фізалін А та фізалін В [118–120]. Наявність цих речовин та неவிбагливість під час культивування зумовлюють вибір фізалісу як «зеленого» палива під час синтезу шпінельного фериту.

6.1 Структурно-морфологічні характеристики синтезованих зразків

6.1.1 X-променевий аналіз

X-променеві дифрактограми зразків CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням екстрактів різних частин фізалісу (Рис. 6.1-а), підтверджують утворення чистої фази шпінелі. Усі зразки ідентифіковані як однофазні матеріали, що належать до просторової групи $Fd3m$. Звужені дифракційні піки вказують на добру кристалічність зразків. Спостерігаються варіації параметра елементарної кристалічної комірки та розмірів кристалітів, які тісно пов'язані з типом екстракту. Параметри комірки зразків демонструють чітку тенденцію, зростаючи в порядку $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ (Рис. 5.1-б та Таблиця 6.1).

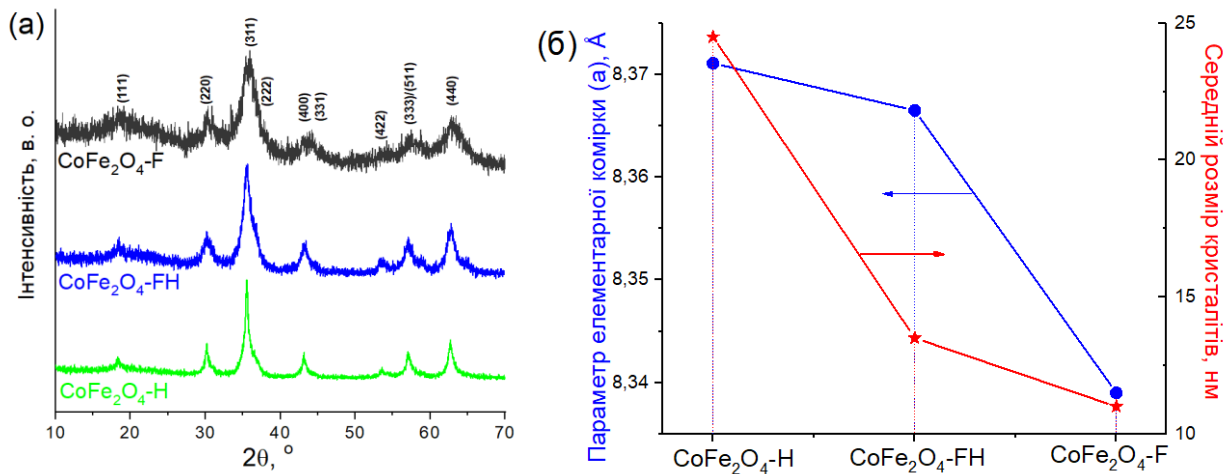


Рис. 6.1. (а) X-променеві дифрактограми та (б) зміни параметра елементарної комірки та середнього розміру кристалітів (D) (обчислених методом Шеррера) феритів кобальту, синтезованих з використанням екстракту з різних частин фізалісу (Н – лущиння фізалісу; FH – плоди + лущиння фізалісу; F – плоди фізалісу).

Зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ демонструє найбільший параметр елементарної комірки ($8,371 \pm 0,002 \text{ \AA}$), тоді як зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ має найменший параметр елементарної комірки ($8,339 \pm 0,006 \text{ \AA}$). Цю зміну можна пояснити активністю відновника (палива), який використовується під час синтезу. Більш активний відновник призводить до вищих температур синтезу, що сприяє тепловому розширенню кристалічної решітки і, отже, призводить до більших параметрів решітки. Аналіз розміру кристалітів розраховано за формулою Шеррера (Рис. 6.1-б) та методом Вільямсона-Холла (Таблиця 6.1) показує, що найменші кристаліти утворюються у зразку $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$. Це свідчить про те, що використання фруктових екстракту як відновника уповільнює ріст кристалів, що призводить до менших розмірів кристалів. І навпаки, зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ демонструє найбільший розмір кристалітів, що корелює з вищою температурою синтезу, спричиненою більш активним відновником. Таким чином, більш високі температури синтезу сприяють розширенню ґратки та росту кристалітів, тоді як нижчі температури та менш активні відновники призводять до менших кристалітів та більш компактних структур.

Таблиця 6.1.

Параметр кристалічної ґратки – (a); об'єм елементарної комірки – (V);
аніонний параметр – (u); середній розмір кристалів, обчислений методом
Вільямсона-Холла) – (D)

Зразок	$a_{\text{exp}} (\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	u	D, nm
CoFe ₂ O ₄ -Н	8.371	586.61	0.3851	9,9
CoFe ₂ O ₄ -FH	8.366	585.64	0.3852	6,8
CoFe ₂ O ₄ -F	8.339	579.88	0.3857	6,2

Довжини зв'язків, розраховані за формулами (3.2) та (3.3), наведені в таблиці 6.2. Можна зробити висновок, що міжіонні відстані p, s, c, d, e, f мають вищі значення для зразка CoFe₂O₄-Н, тоді як міжіонні відстані q, b мають вищі значення для зразка CoFe₂O₄-F, зразок CoFe₂O₄-FH має найменше значення параметра r та характеризується середніми значеннями для усіх решти вищезгаданих параметрів. Зменшення міжатомних відстаней впливає на посилення міжатомного зв'язку М-О для зразка CoFe₂O₄-F та на посилення міжатомного зв'язку М-М для зразка CoFe₂O₄-Н.

Відомо, що властивості шпінельних фаз в певній мірі залежать від кутів між зв'язками, які розраховуються за формулами (3.4 – 3.8) [135]. Значення міжіонних кутів для синтезованих наночастинок наведено в таблиці 6.3 показують, що θ_1, θ_2 і θ_5 зростають в ряду CoFe₂O₄-F < CoFe₂O₄-FH < CoFe₂O₄-Н, тоді як θ_3 і θ_4 мають протележну тенденцію зростання CoFe₂O₄-Н < CoFe₂O₄-FH < CoFe₂O₄-F. Таким чином, у ряду CoFe₂O₄-F < CoFe₂O₄-FH < CoFe₂O₄-Н спостерігається посилення взаємодій В-В та послаблення взаємодій А-В і А-А відповідно до наведеного ряду.

Таблиця 6.2.

Розрахунок довжин катіон-аніонних і катіон-катіонних зв'язків у структурі феритів кобальту, синтезованих з використанням екстрактів фізалісу

Параметр	CoFe ₂ O ₄ -H	CoFe ₂ O ₄ -FH	CoFe ₂ O ₄ -F
<i>M-O:</i>			
<i>p</i>	2.008	2.006	1.996
<i>q</i>	1.959	1.959	1.960
<i>r</i>	3.753	3.752	3.753
<i>s</i>	3.674	3.672	3.662
<i>M-M:</i>			
<i>b</i>	2.960	2.963	2.965
<i>c</i>	3.471	3.469	3.457
<i>d</i>	3.625	3.623	3.611
<i>e</i>	5.437	5.434	5.416
<i>f</i>	5.126	5.123	5.107

Таблиця 6.3.

Значення міжіонних кутів для наночастинок CoFe₂O₄, синтезованих з використанням екстрактів різних частин фізалісу (H – лушпиння фізалісу; FH – плоди + лушпиння фізалісу; F – плоди фізалісу)

Зразок	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
CoFe ₂ O ₄ -H	122,0	139,4	95,0	126,4	71,0
CoFe ₂ O ₄ -FH	122,0	139,3	95,2	126,4	70,9
CoFe ₂ O ₄ -F	121,9	138,8	96,0	126,4	70,6

6.1.2. Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) та енергодисперсійна спектроскопія (ЕДС)

На рисунку 6.2-а представлена морфологія поверхні зразків CoFe₂O₄, проаналізованих за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Зразки

мають тенденцію до утворення агломерованих частинок; однак зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ демонструє нижчий ступінь агломерації в поєднанні зі значною пористістю. Навпаки, зразки $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ і $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ демонструють більш чіткі пластинчасті структури. Середній розмір частинок (Рис.6.2-б) зростає в ряду $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ та складає 1,4, 1,6, та 2 μm відповідно.

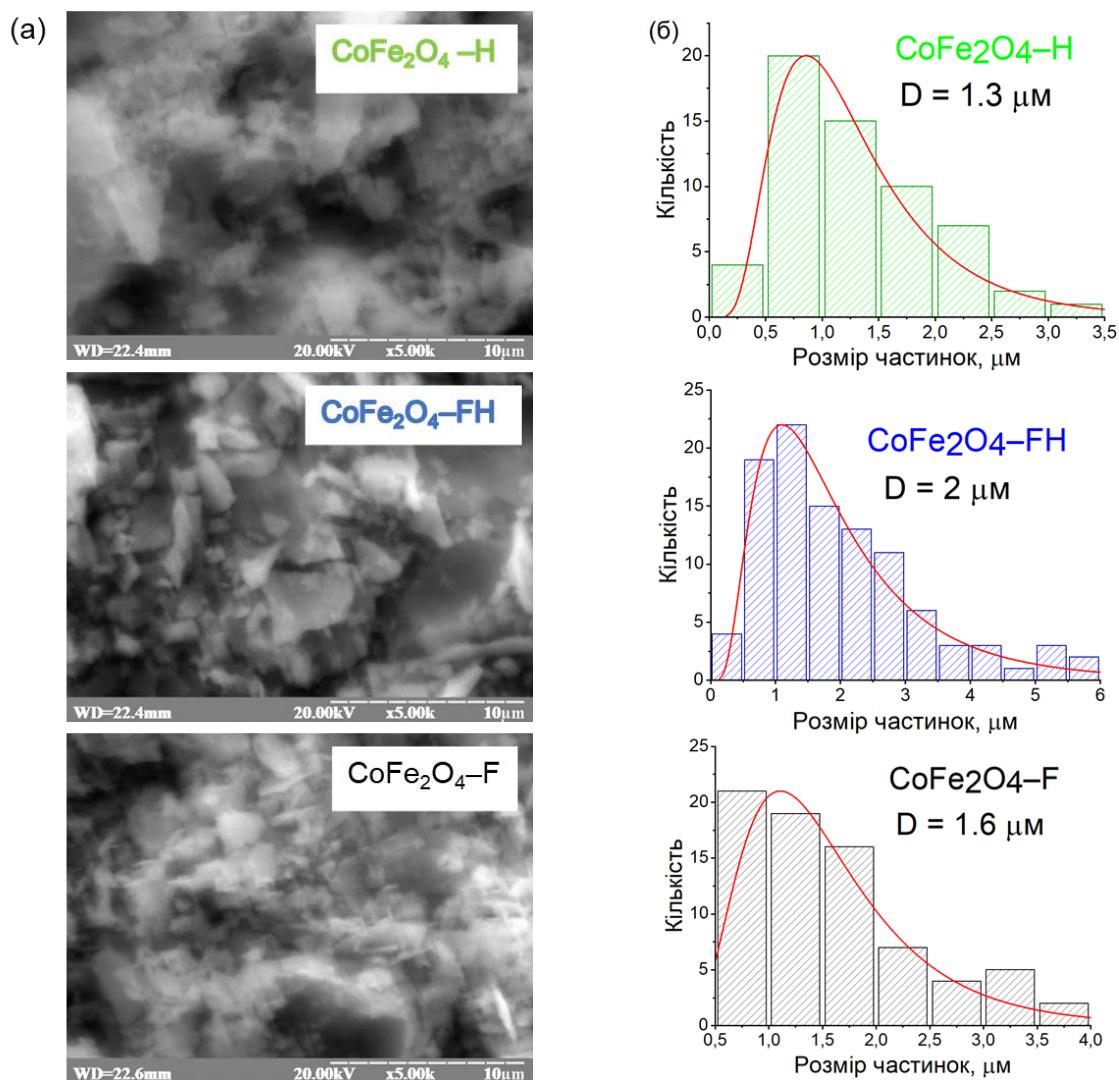


Рис. 6.2. (а) СЕМ зображення наночастинок CoFe_2O_4 ; (б) розмір частинок на основі СЕМ зображень.

Спостережувана морфологія підкреслює вплив рослинного екстракту, який може слугувати не тільки як відновник і паливо, але також як поверхнево-активна речовина, яка пом'якшує адгезію частинок під час процесу синтезу.

Результати енергодисперсійної спектроскопії, доводять наявність хімічних елементів Феруму, Кобальту та Оксигену. Елементний склад, виражений у атомних відсотках і зображений у таблиці 6.4, узгоджується з теоретично передбаченими значеннями.

Таблиця 6.4.

Елементний склад CoFe_2O_4 , розрахований за даними ЕДС аналізу

Зразок	ат. %			
	Co	Fe	O	Разом
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$	9,78	21,02	69,20	100
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$	11,95	19,47	68,58	100
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$	12,73	18,92	68,35	100

6.1.3 Мессбауерівська спектроскопія

Спектри Мессбауера, виміряні для матеріалів, синтезованих з використанням екстрактів лушпиння (H) і плодів+лушпиння фізалісу (FH), демонструють центральний дублет і розширені секстети, що вказує на присутність як феромагнітних, так і суперпарамагнітних феритових частинок. У той же час спектри матеріалу, синтезованого з використанням плодів фізалісу (F), складаються лише з симетричного парамагнітного дублета. Перехід частинок в однодоменний стан призводить до теплових коливань магнітного моменту між осями легкого намагнічування. Суперпарамагнітна релаксація спостерігається, коли середній час між двома змінами магнітного моменту (час релаксації Нееля, τ_N) стає меншим за час вимірювання, визначений часом життя ядра ^{57}Fe у його збудженому стані ($\tau=141,8$ нс). Час Нееля (Рівняння 3.10) можна

оцінити як: $\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}} V}{kT}\right)$, де $\tau_0 \approx 10^{-9}-10^{-10}$ с є характеристикою часу

релаксації (власний часовий масштаб системи, який відповідає частоті спроб магнітного моменту переключатися між енергетичними станами та залежить від

магнітної анізотропії матеріалу та гіромагнітних властивостей наночастинок), K_{eff} – ефективна константа магнітокристалічної анізотропії, V – об'єм наночастинок, T – температура. Вища анізотропія призводить до довшого τ_0 , оскільки для подолання енергетичного бар'єру для зміни магнітного моменту потрібно більше енергії, але менші частинки демонструють швидшу релаксацію (коротший τ_0). В результаті $K_{eff}V$ знаходиться в межах $(1,1-2,1) \cdot 10^{-20}$. Ефективні значення магнітокристалічної анізотропії (K_{eff}) залежать від частинок, зокрема, для наночастинок CoFe_2O_4 із середнім розміром 9 нм $K_{eff} = 1,8 \cdot 10^4$ Дж/м³ [159]. Значення $K_{eff} = (1-5) \cdot 10^4$ Дж/м³ розраховані для CoFe_2O_4 в [85] для частинок фериту розміром 5–6 нм. Близьке значення $2,5 \cdot 10^4$ Дж/м³ розраховані [160] для CoFe_2O_4 наночастинок розміром 3 нм. Припускаючи $K_{eff} = 3 \cdot 10^4$ Дж/м³ можна оцінити розмір частинок, який відповідає переходу від магнітно-впорядкованого стану до суперпарамагнітного в діапазоні 9–11 нм (наближення до сферичної частинки). Мессбауерівський спектр зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ складається лише з дублету, тому немає фракції частинок, у якій можливий магнітно-впорядкований стан при кімнатній температурі. Отримане значення добре узгоджується з результатами оцінки розміру частинок фериту $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ за даними XRD.

Експериментальні спектри зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ (Рис. 6.3) були оптимально наближені суперпозицією чотирьох шестилінійних магнітних підспектрів, три з яких відповідають іонам Fe^{3+} у тетраедричних А-позиціях, а четвертий підспектр відповідає октаедрично координованим іонам Fe^{3+} . Кількість використаних компонентів секстету базувалася на розрахунках ймовірностей різних іонних оточень Fe^{3+} у структурі фериту кобальту [82]. Кожен секстетний компонент представляє іони Fe^{3+} , розміщені в певних тетраедричних (А) або октаедричних (В) позиціях, де на їхні надтонкі магнітні поля впливає навколишнє катіонне розташування. Асоціацію іонів Fe^{3+} з тетраедричною підґраткою було здійснено за критеріями відповідно нижчих значень ізомерного зсуву через сильніші ковалентні зв'язки $\text{Fe}_A\text{-O}$ [13]. Спектр

зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ описано лише як симетричний дублет (Рис. 6.3). Отримані результати зведені в таблицю 6.5.

Таблиця 6.5.

Параметри мессбауерівських спектрів феритів CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням різних частин фізалісу (Н – лушпиння фізалісу; FH – плід і лушпиння фізалісу; F – плід фізалісу): I_S – ізомерний зсув; Q_S – квадрупольне розщеплення; Н – надтонка область; S – відносна інтегральна інтенсивність; G – ширина лінії)

	Позиція	I_S , мм/с	Q_S , мм/с	Н, кОе	S, %	G, мм/с
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$						
1	A1	0,26	-0,08	458,4	4,3	0,30
2	A2	0,30	-0,02	483,7	28,6	0,60
	A3	0,26	-0,05	436,7	13,8	0,73
	B1	0,39	0,06	394,5	45,5	1,64
	D	0,30	0,71	–	7,8	0,51
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$						
1	A1	0,34	-0,09	504,2	3,3	0,33
2	A2	0,27	0,01	468,0	19,7	0,56
	A3	0,29	-0,01	486,8	14,7	0,49
3	B1	0,38	-0,03	422,1	43,1	1,40
4	D	0,33	0,70	–	19,2	0,51
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$						
1	D	0,33	0,78	–	100	0,57

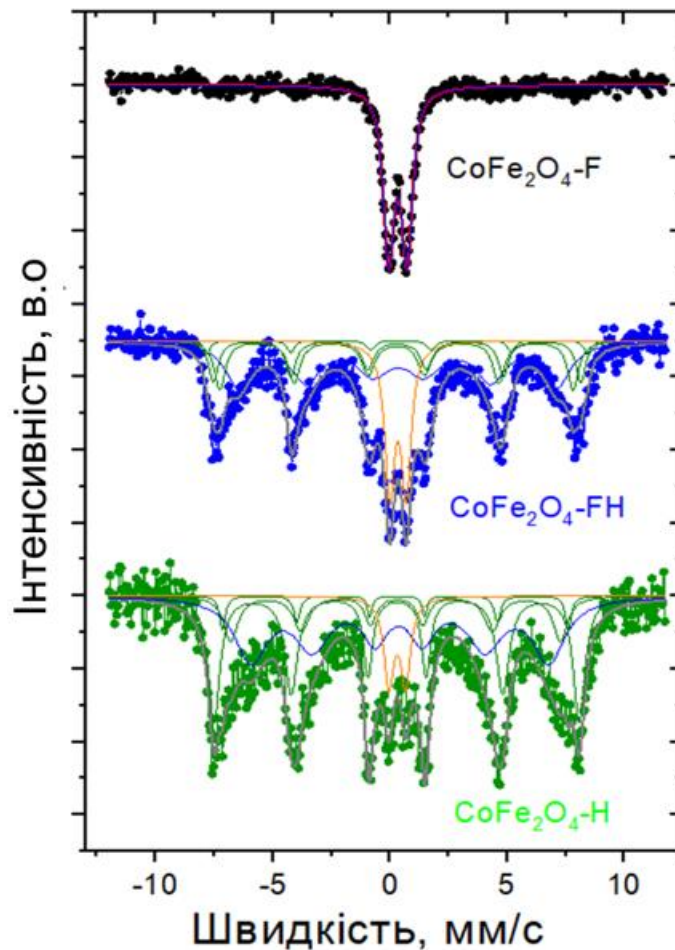


Рис. 6.3. Мессбауерівські спектри зразків феритів кобальту, синтезованих з використанням екстрактів різних частин фізалісу (Н – лушпиння фізалісу; FH – плід і лушпиння фізалісу; F – плід фізалісу).

Відомо, що ферити зі структурою шпінелі ($Fd\bar{3}m$) мають загальну формулу $(Me^{2+}_yFe^{3+}_{1-y})_A[Me^{2+}_zFe^{3+}_{2-z}]_BO_4$, де Me^{2+} (у цьому випадку, Co^{2+}) та Fe^{3+} катіони займають тетраедричні (A) та октаедричні (B) позиції в гранецентрованій кубічній решітці, утвореній іонами оксигену. Ступінь інверсії (z) представляє частку двовалентних катіонів, розташованих у B-позиціях, і для $CoFe_2O_4$ z зазвичай близький до 1 [82]. Для феритових наночастинок на ступінь інверсії впливають поверхнева енергія, деформація решітки та умови синтезу. Ці фактори призводять до часткового перерозподілу іонів Co^{2+} і Fe^{3+} , що відхиляється від ступеня інверсії, що спостерігається в літературі [82]. Зміни z впливають на магнітні та каталітичні властивості нанорозмірних феритів,

роблячи їхній розподіл катіонів сильно залежним від розміру частинок і методів приготування. Розподіл катіонів відіграє вирішальну роль у визначенні магнітних і каталітичних властивостей шпінельних феритів, на які впливають умови синтезу та наступні термічні обробки.

Ступінь інверсії та розподіл іонів Co^{2+} між тетраедричними (А) та октаедричними (В) координованими центрами визначали за допомогою комбінації аналізу мессбауерівських спектрів і даних ЕДС (табл. 6.4) згідно з [82]. Дані ЕДС про молярні співвідношення Co/Fe позначалися як К1. Дані Мессбауерівських спектрів про співвідношення між тетраедрично та октаедрично оточеними іонами Fe^{3+} (Fe_A/Fe_B) позначили як К3. Розв'язання рівнянь $(y+z)/(3-y-z)=\text{K1}$ та $(1-y)/(2-z)=\text{K3}$ дозволяє обчислити ступінь інверсії z для структури: $(\text{Me}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-y})_A[\text{Me}^{2+}_z\text{Fe}^{3+}_{2-z}]_B\text{O}_4$. Визначено значення параметра К1 як 0,49, 0,65 та 0,71 для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ відповідно. На жаль, розрахунок ступеня інверсії можливий лише для зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ і $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ через парамагнітну природу зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$. Для зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ розраховано значення параметра К3: 1,03 та 0,87. Таким чином, розраховані розподіли катіонів $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Co}^{2+}_{1,00}\text{Fe}^{3+}_{1,00}]_B\text{O}_4$ та $(\text{Co}^{2+}_{0,15}\text{Fe}^{3+}_{0,85})_A[\text{Co}^{2+}_{0,85}\text{Fe}^{3+}_{1,15}]_B\text{O}_4$ для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ зразків.

6.1.4 ІЧ-спектроскопія (FT-IR)

На рисунку 6.4-а наведено ІЧ-спектри зразків CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням екстрактів фізалісу. Тетраедричний зв'язок М–О характеризується смугами при 530 см^{-1} , 528 см^{-1} і 505 см^{-1} для зразків FH, F і H відповідно. Силкові константи для тетраедричного вузла розраховували за формулою (3.11): $K_T = 4\pi^2 c^2 \nu^2 \mu$ [13] і наведені в таблиці 6.6. Смуга, що відповідає октаедричному зв'язку М–О, зазвичай розміщується на рівні близько 400 см^{-1} , що перевищує межу виявлення для використовуваного приладу. Наявність зв'язків О–Н підтверджується широкою смугою в діапазоні $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ і корелює з ІЧ спектрами для використаних екстрактів (Рис. 6.4-б).

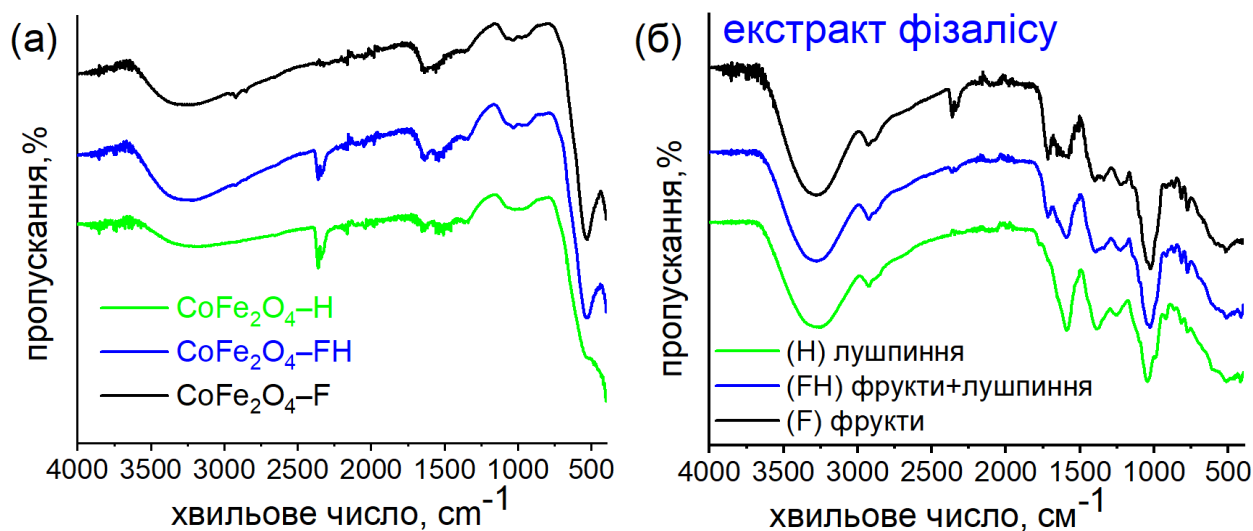


Рис. 6.4. ІЧ-спектри (а) синтезованих зразків CoFe_2O_4 та (б) екстрактів лушпиння фізалісу (Н), фруктів+лушпиння (FH) та фруктів (F), які використовувалися як «зелений» агент.

Таблиця 6.6.

ІЧ-смуги поглинання, що відповідають тетраедричним вузлам, та силові константи

Параметр	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$
ν_T, cm^{-1}	505	530	528
$K_T \times 10^4, \text{дин/см}^2$	2,34	2,58	2,56

Спектри зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ демонструють смугу поглинання при $2360\text{--}2333 \text{ cm}^{-1}$, що пояснюється наявністю адсорбованого CO_2 . Область між 1250 cm^{-1} і 900 cm^{-1} містить типові смуги для фенольних сполук, цукрів, органічних кислот і азотистих речовин, такі як коливання зв'язків C–O, C–C, C–N і C–H [161,162]. Крім того, область $1980\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$ свідчить про коливальне розтягування подвійних зв'язків, характерне для органічних залишків у зразках. Модель парасольки при $1340\text{--}1070 \text{ cm}^{-1}$ вказує на наявність функціональних груп $-\text{NH}_2$ і пов'язана з розтягуванням зв'язків C–C і C–O. Це свідчить про наявність на поверхні синтезованих наночастинок залишків

біокомпонентів з екстракту. Смугу між 1100 см^{-1} і 780 см^{-1} (Рис. 6.4-б) можна віднести до розтягування С–О у фенольних сполуках, деформації С–Н груп $-\text{CH}_3$ і $=\text{CH}_2$, а також до антисиметричного розтягування $-\text{COO}$ естерів (складних ефірів) [126,161,162].

6.1.5 Площа питомої поверхні та об'єм пор

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту синтезованих феритів кобальту представлені на рисунку 6.5-а–д. Ці ізотерми вказують на мезопористі матеріали, оскільки демонструють петлю гістерезису, яка класифікується як тип IV відповідно до класифікації IUPAC [163]. Площа поверхні збільшується в ряду $S_{\text{ВЕТ}}(\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}) = 62\text{ м}^2/\text{г} < S_{\text{ВЕТ}}(\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}) = 69\text{ м}^2/\text{г} < S_{\text{ВЕТ}}(\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}) = 76\text{ м}^2/\text{г}$ (Таблиця 6.7). Розподіл пор за розміром і сукупна площа поверхні CoFe_2O_4 , синтезованого різними «зеленими агентами», зображені на рисунку 6.5-г–д. Об'єм пор найбільший для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ ($0,105\text{ см}^3/\text{г}$), тоді як для зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ він становить $0,079$ та $0,100\text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 6.7). Для синтезованих зразків спостерігається кардинальна різниця у величинах площ мікро- та мезопор. Площа мезопор збільшується в ряду CoFe_2O_4 : $\text{H} < \text{FH} < \text{F}$ і становить $17\text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, $34\text{ м}^2/\text{г}$ для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ і $46\text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$. Площа мікропор зростає в рядку $\text{F} < \text{FH} < \text{H}$ і становить $52\text{ м}^2/\text{г}$ для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, $42\text{ м}^2/\text{г}$ для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ і $16\text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$. Зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ є мікропористим матеріалом, а $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ мають виражену мезопористість. Радіуси пор, розраховані методом DFT (теорії функціонала густини), збільшуються в ряду $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ ($1,8\text{ нм}$) $< \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ ($1,9\text{ нм}$) $< \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ ($2,4\text{ нм}$) (Таблиця 6.7).

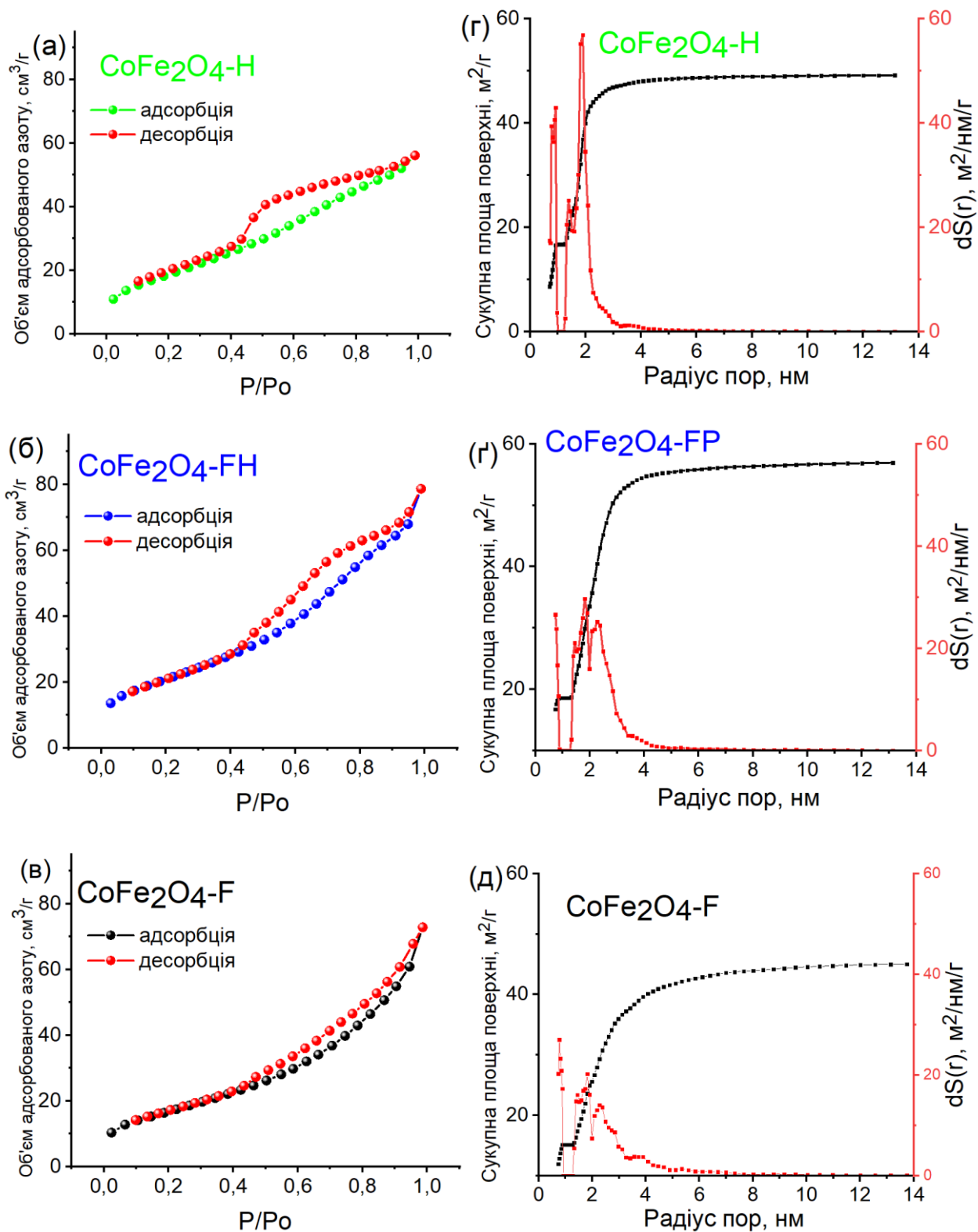


Рис. 6.5. (а–в) ізотерми адсорбції-десорбції N₂ та (г–д) розподіл розмірів пор і кумулятивної площі поверхні CoFe₂O₄, синтезованого з використанням екстракту фізалісу.

Текстурні параметри CoFe_2O_4 , синтезованого з використанням екстрактів різних частин фізалісу

Параметр	Зразок		
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$
$S_{\text{БЕТ}}, \text{M}^2/\text{Г}$	69	76	62
$S_{\text{мезо}}, \text{M}^2/\text{Г}$	17	34	46
$S_{\text{мікро}}, \text{M}^2/\text{Г}$	52	42	16
$V, \text{CM}^3/\text{Г}$	0,079	0,105	0,100
$V_{\text{мезо}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	0,025	0,051	0,078
$V_{\text{мікро}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	0,054	0,054	0,022
$R_{\text{DFT}}, \text{нм}$	1,9	2,4	1,8

6.2. Адсорбційна здатність шпінельних феритів

Поверхневий заряд феритів досліджували шляхом вимірювання точки нульового заряду ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) у водному розчині (Рис. 6.6).

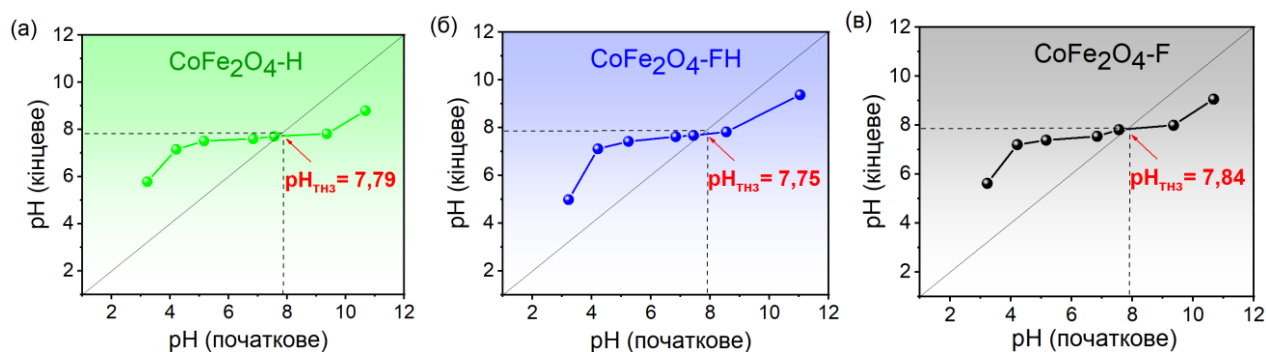


Рис. 6.6. Точка нульових зарядів поверхні зразків CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням екстрактів (а) лушпиння (H), (б) плодів+лушпиння (FH) і (в) плодів (F) фізалісу

Точка нульового заряду ($pH_{ТНЗ}$) допомагає передбачити здатність поверхні електростатично притягувати або відштовхувати іони та молекули залежно від природи забруднювача. Рисунок 6.6. показує, що заряд поверхні ($pH_{ТНЗ}$) феритів кобальту значною мірою залежить від природи відновника. Точка нульового заряду ($pH_{ТНЗ}$) зростає в порядку $CoFe_2O_4-FH < CoFe_2O_4-H < CoFe_2O_4-F$ і становить 7,74, 7,79 і 7,84 відповідно.

Рисунок 6.7-а ілюструє ізотерми адсорбції досліджуваних феритів кобальту щодо барвника Конго червоний (КЧ) як модельного забруднювача [8,164]. Рисунки 6.8-б і 6.8-в показують лінеаризовані ізотерми адсорбції відповідно до моделей Ленгмюра і Фрейндліха. Параметри вищезазначених моделей адсорбції наведено в таблиці 6.8. Видно, що адсорбційна здатність збільшується в ряду $q_{ads}(CoFe_2O_4-H) = 18,42 \text{ мг/г} < q_{ads}(CoFe_2O_4-F) = 31,85 \text{ мг/г} < q_{ads}(CoFe_2O_4-FH) = 38,46 \text{ мг/г}$ (Таблиця 6.8). Така ж тенденція спостерігається для константи Ленгмюра K_L , яка є найвищою для зразка $CoFe_2O_4-FH$ ($K_L=0,21 \text{ л/мг}$) і найменшою для зразка $CoFe_2O_4-H$ ($K_L=0,12 \text{ л/мг}$). Таким чином, присутність органічних частинок, що походять з екстрактів, на поверхні $CoFe_2O_4$ посилює взаємодію між молекулами барвника Конго червоного та поверхнею адсорбенту. Крім того, у таблиці 6.8 наведені значення константа Фрейндліха K_F , які збільшені в ряду $K_F(CoFe_2O_4-H) = 9,3 \text{ (мг/г)(мг/л)}^n < K_F(CoFe_2O_4-F) = 9,13 \text{ (мг/г)(мг/л)}^n < K_F(CoFe_2O_4-FH) = 10,7 \text{ (мг/г)(мг/л)}^n$ (Таблиця 6.8). Значення R^2 для обох моделей адсорбції вказує на найкращу відповідність моделі Ленгмюра і, таким чином, на переважання мономолекулярних взаємодій молекул барвника КЧ з поверхнею адсорбенту. На рисунку 6.7-г показано адсорбційне видалення барвника з води. Найвищий ступінь видалення барвника був для зразка $CoFe_2O_4-FH$, а найнижчий – для зразка $CoFe_2O_4-H$.

Рисунок 6.8-(а – в) показує ІЧ-спектри зразків $CoFe_2O_4$ після адсорбції КЧ. Видно, що зв'язки, характерні для молекули барвника КЧ, помітно спостерігаються на поверхні зразків $CoFe_2O_4-F$ та $CoFe_2O_4-FH$, тоді як на поверхні зразка $CoFe_2O_4-H$ вони менш виражені.

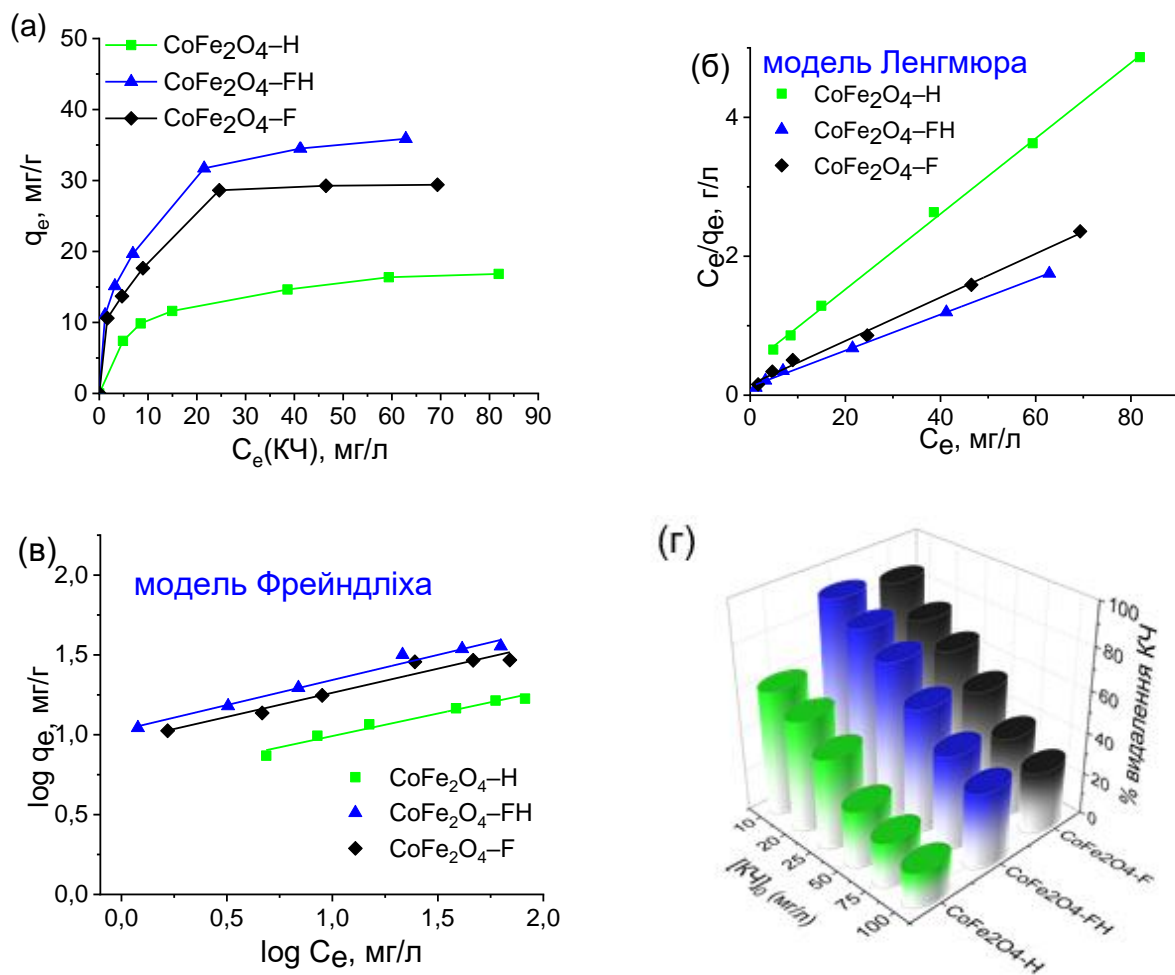


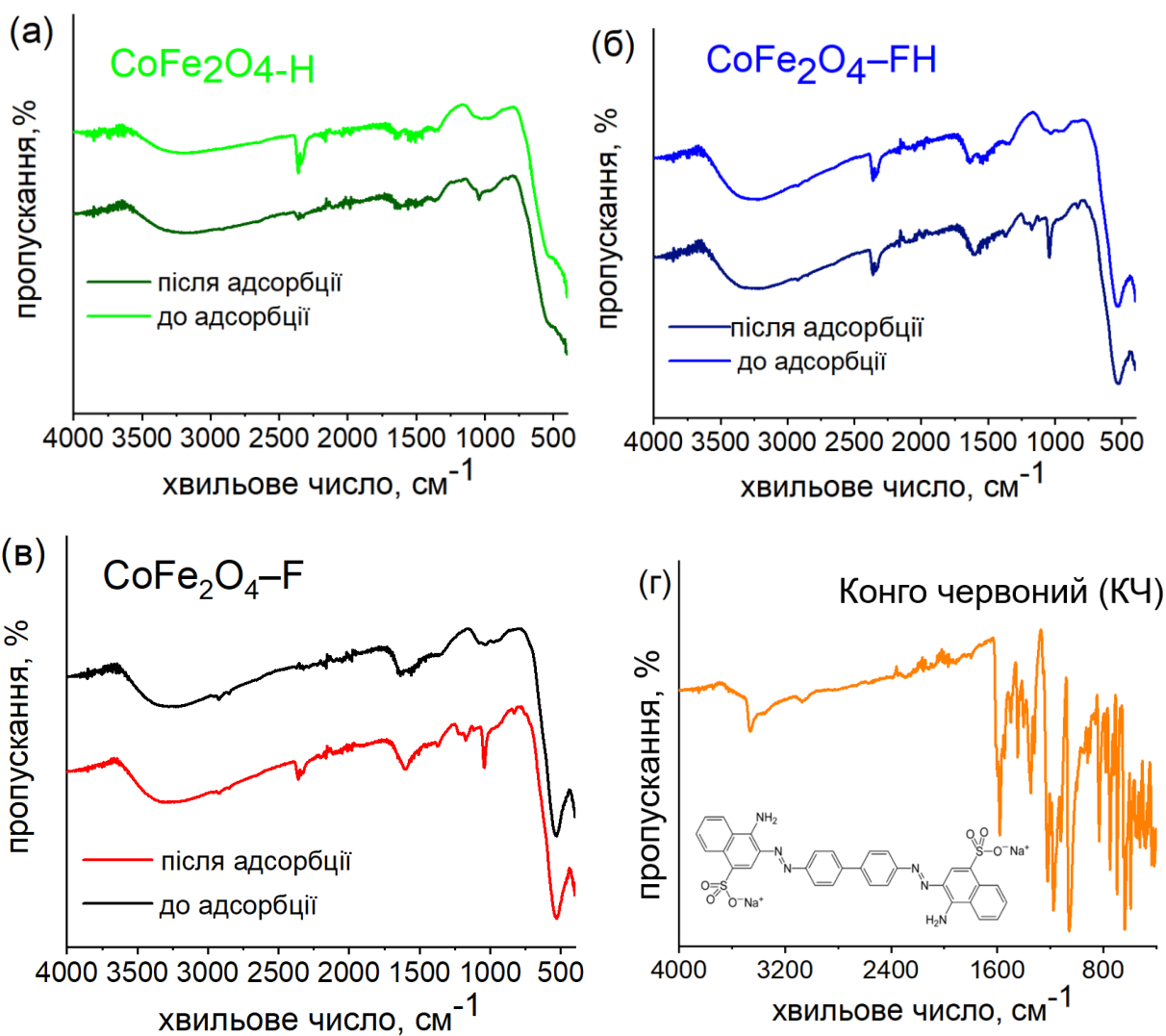
Рис. 6.7. Адсорбція модельного забрудника КЧ із водних розчинів за допомогою синтезованих феритів кобальту: (а) ізотерми адсорбції; (б) модель Ленгмюра; (в) модель Фрейндліха; (г) відсоток видалення барвника КЧ (умови: m (адсорбент) = 20 мг; V (розчин) = 20 мл; C_0 (CR) = 10; 20; 50; 75; 100 мг/л; $T = 298$ К).

Наявність залишків барвника на поверхні адсорбенту свідчить про хімічну природу адсорбції. Спостерігається зсув характерної хвилі поглинання зв'язків О–Н в діапазоні $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, що може свідчити про їх участь у хемосорбції. Це підтверджується збільшенням інтенсивностей піків при 1596 см^{-1} у спектрах $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$, які вказують на деформаційні коливання залишків води $\delta(\text{НОН})$. Область між 1360 см^{-1} і 829 см^{-1} містить типові смуги для фенольних сполук і азотистих речовин, такі як коливання зв'язків С–О, С–С, С–N і С–Н [161,162].

Таблиця 6.8.

Параметри моделей Ленгмюра та Фрейндліха

Модель адсорбції							
Адсорбент	Ленгмюра				Фрейндліха		
	$q_{\text{макс}}$, мг/г	R^2	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F , (мг/г)(мг/л) ⁿ	n
CoFe ₂ O ₄ -H	18,42	0,999	0,12	0,08	0,970	9,3	3,54
CoFe ₂ O ₄ -FH	38,46	0,998	0,21	0,05	0,980	10,7	3,18
CoFe ₂ O ₄ -F	31,85	0,996	0,20	0,05	0,953	9,13	3,31

Рис. 6.8. (а-в) ІЧ-спектри зразків CoFe₂O₄ після адсорбції барвника Конго червоного; (г) ІЧ-спектр модельного забруднювача КЧ

Широка смуга поглинання $1363 - 829 \text{ cm}^{-1}$ для (Рис. 6.8 -а – в) всіх трьох зразків вказує на коливання, які належать до ароматичного $\text{C}=\text{C}$ валентного коливання скелета молекули Конго червоного (Рис. 6.8-г). Яскраво виражена смуга при 1041 cm^{-1} означає валентне коливання зв'язку $\text{S}=\text{O}$ [157]. З аналізу ІЧ-спектрів видно, що на поверхні зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ і $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ адсорбція краща, ніж на поверхні зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$. У зразку $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ не тільки суттєво не проявляється адсорбційна здатність, але й виділявся домішковий CO_2 попередньо адсорбований під час синтезу, про що свідчить майже відсутня характеристична хвиля поглинання при $2360\text{--}2333 \text{ cm}^{-1}$, тобто відбувається зменшення інтенсивності у відповідній частині спектру. ІЧ-спектри та відсоток видалення барвника (Рис. 6.8-б і Рис. 6.8-в) показують, що адсорбція є кращою на поверхні з вищим ступенем функціональності.

6.3 Фентон-подібна каталітична активність

Досліджено Фентон-подібне каталітичне окислення барвника Конго червоного в присутності H_2O_2 зі стадією попередньої адсорбції та без неї. Рисунки 6.9а–в і 6.10а–в показують зміни в УФ-спектрах розчинів КЧ в обох випадках. Кінетичні криві каталітичного розкладання Конго червоного представлені на рисунках 6.9-г та 6.10-г. Дані аналізували за допомогою моделі кінетики першого порядку (Рис. 6.9-д, Рис.6.10-д), і розраховували відповідні константи швидкості для кожного каталізатора (Рис. 6.9-е, Рис.6.10-е). Зрозуміло, що каталітична активність зразків майже однакова. Відсоток видалення барвника представлений на рисунках 6.9-г і 6.10-г. На рисунку 6.9-г видно, що приблизно половина барвника була адсорбована протягом перших 30 хвилин (Рис. 6.9г). Обидва каталітичні експерименти супроводжувалися вимірюванням залишкового гідроген пероксиду в кінці експериментів (Рис. 6.9-є, Рис.6.10-є), і було показано, що в обох випадках спостерігалось повний розклад H_2O_2 . Гідроген пероксид взаємодіє з каталізатором за Фентон-подібним механізмом і розкладається з утворенням гідроксильних ($\cdot\text{OH}$) радикалів [165].

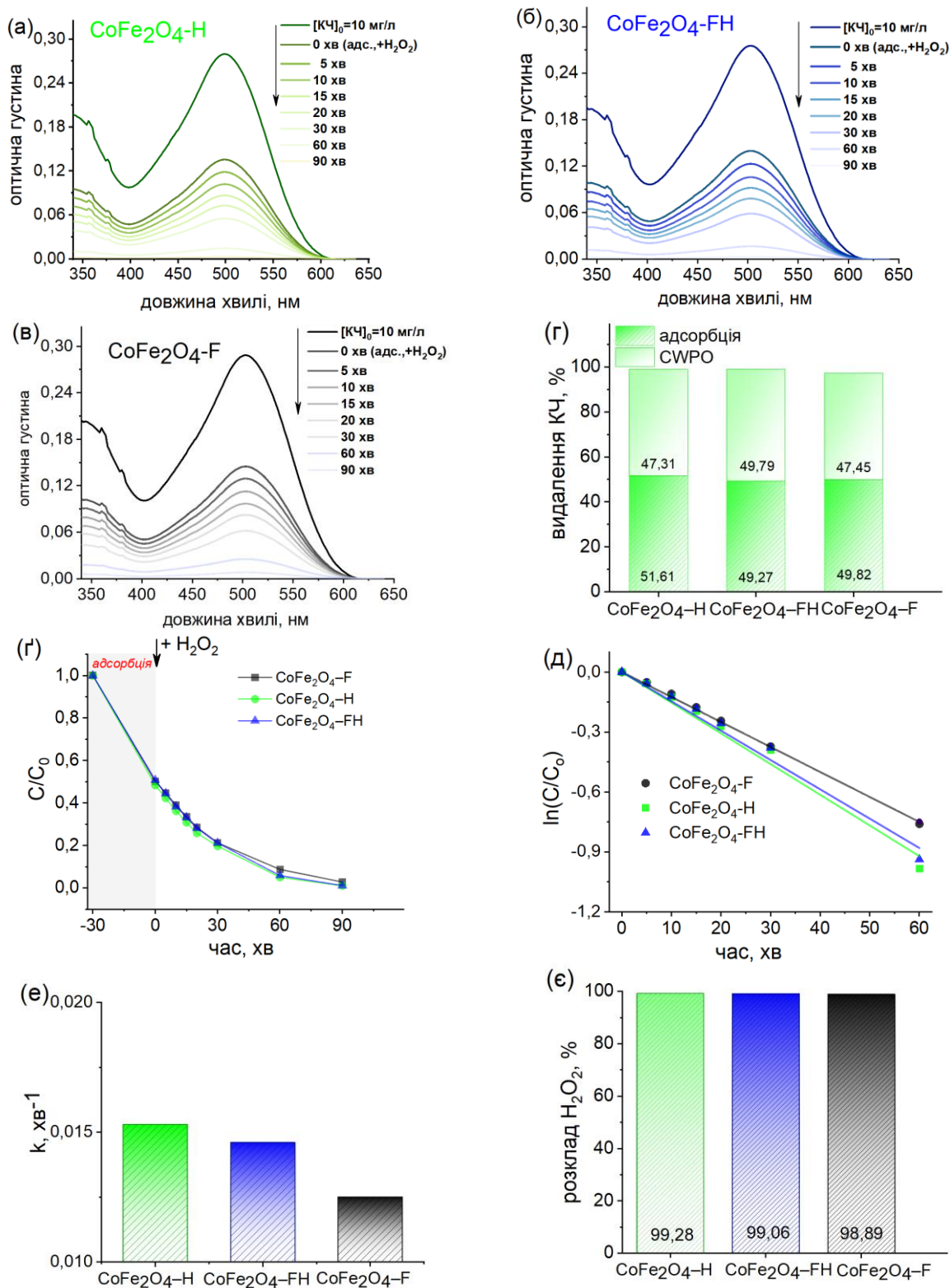


Рис. 6.9. Каталітична активність феритів кобальту, включаючи попередню стадію адсорбції: (а-в) зміни УФ-видимих спектрів розчинів КЧ в часі; (г) відсоток видалення КЧ; (г) кінетичні криві каталітичного окиснення КЧ; (д) модель кінетики першого порядку; (е) значення констант швидкості; (є) розклад H₂O₂ (умови: m (каталізатор) = 120 мг; V (розчин) = 40 мл; C₀(КЧ) = 10 мг/л; T = 298 К; C₀(H₂O₂) = 20 мМ).

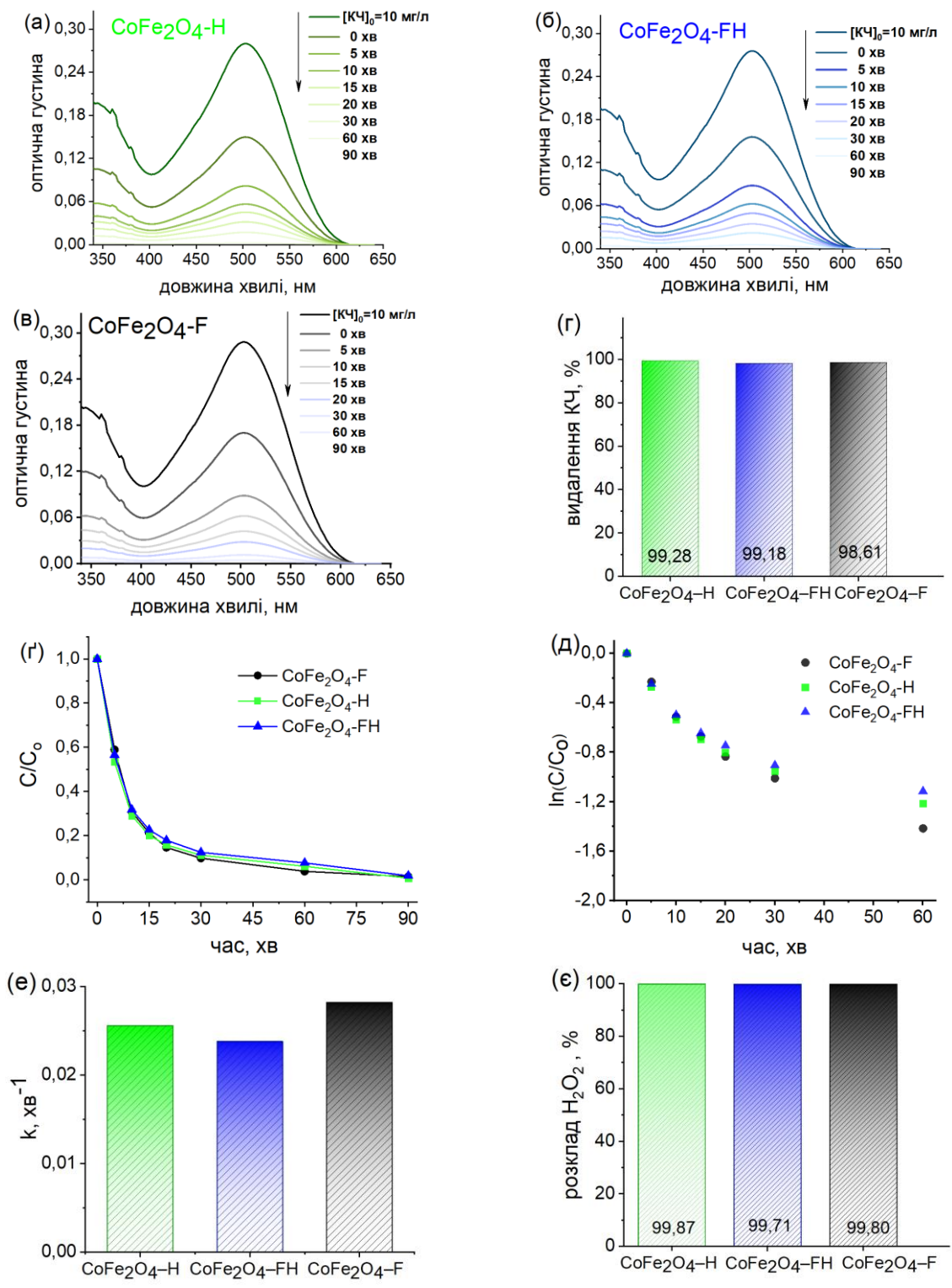
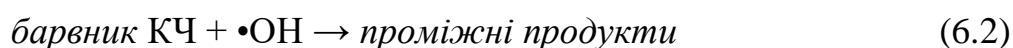


Рис. 6.10. Активність феритів кобальту в каталітичних експериментах без досягнення адсорбційної рівноваги: (а-в) зміни УФ–видимих спектрів розчинів КЧ в часі; (г) видалення барвника КЧ (у %); (д) кінетичні криві каталітичного окиснення КЧ; (е) модель кінетики першого порядку; (ж) значення констант швидкості; (з) розклад H_2O_2 (умови: m (каталізатор) = 120 мг; V (розчин) = 40 мл; $C_0(KЧ) = 10$ мг/л; $T = 298$ К; $C_0(H_2O_2) = 20$ мМ).

Цей процес відбувається, коли іони Co(II) діють як донори електронів, а гідроген пероксид – як акцептор електронів (Рівняння 6.1):



Утворені гідроксильні радикали згодом атакують молекули барвника КЧ (Рівняння 6.2):



6.4 Електрохімічні вимірювання

Крива I–t забезпечує кількісний метод аналізу переносу електронів між феритовими каталізаторами та гідроген пероксидом, що дозволяє оцінити каталітичну ефективність і генерацію радикалів [78,117]. В експерименті для вимірювань використовувався гальваностат-потенціостат Autolab PGSTAT12 Eco Chemie. Установа включала триелектродну систему, якій дозволяли досягти рівноваги, а гідроген пероксид вводили в розчин електроліту на 100-й секунді при безперервному перемішуванні (Рис. 6.11) [117].

При каталітичному розкладанні гідроген пероксиду в розчині утворювалися вільні радикали, що призводило до раптового збільшення струму на кривій I–t (Рис. 6.11-а). Цей стрибок струму відображає перенесення електронів між феритовими каталізаторами та гідроген пероксидом. Приблизно до 400 секунди система досягла стабільного стану, і поточне значення в цей момент було записано як відповідь системи. Ця величина відображає загальну каталітичну активність і ефективність переносу електронів (рис. 6.11-б). На рисунку 6.11-б показано, що пропускання струму зростає в такому порядку: $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$. На рисунку 6.11-в показана кореляція між стрибком струму та каталітичною активністю (взято з Рис. 6.9-е).

Каталітична активність після досягнення адсорбційної рівноваги зростає зі збільшенням стрибка струму.

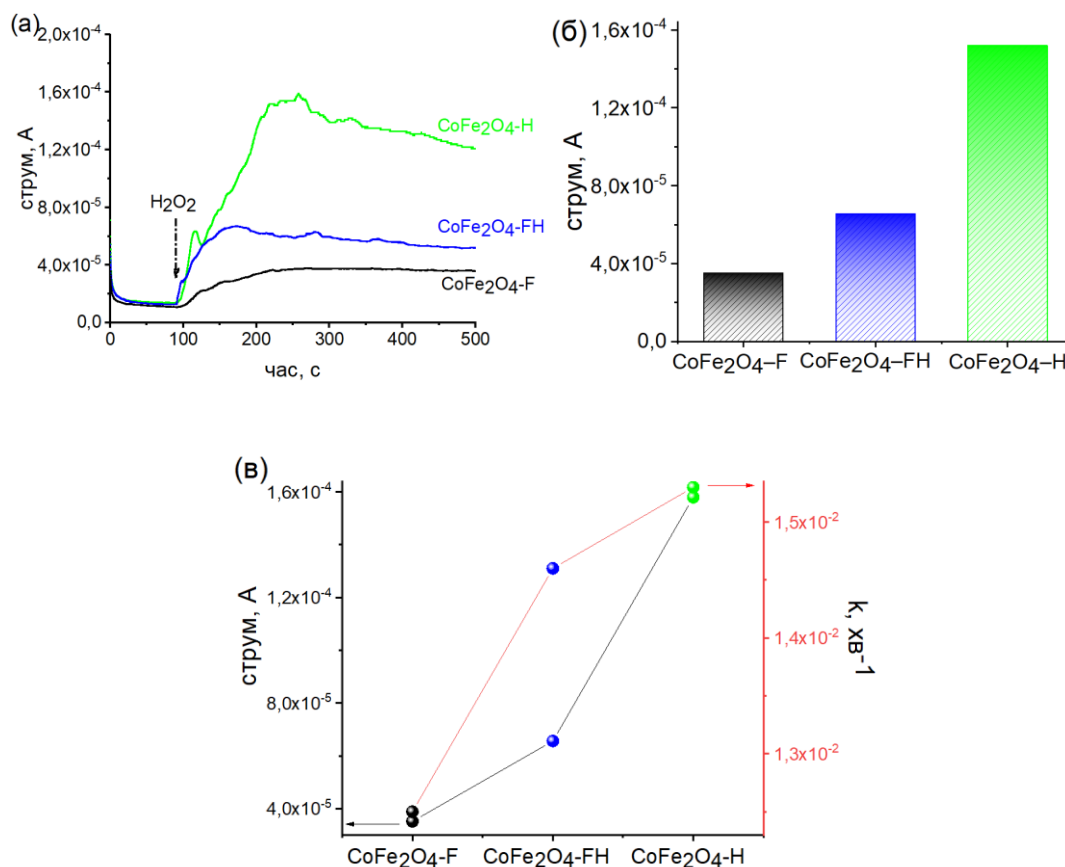


Рис. 6.11. (а) Криві I–t для феритів кобальту: ([КЧ] = 10 мг/л; T = 298 К; [H₂O₂] = 20 мМ). (б) Значення стрибка струму на 200-тій секунді; (в) Кореляція між величиною стрибка струму та константами швидкості відповідних каталізаторів після досягнення адсорбційної рівноваги (взятого з Рис. 6.9-е).

Спостережувані стрибки на електрохімічних кривих в першу чергу пояснюються взаємодією між гідроген пероксидом та поверхнею фериту. У цьому контексті корисним є аналіз спектрів (FT-IR). Як показано на рисунку 6.6-а, зразки демонструють зміни в кількості адсорбованого CO₂. Ця варіація може бути результатом різної кількості поверхневих катіонів, які можуть діяти як кислоти Льюїса [166], представлених на феритових поверхнях. Зважаючи на те, що вуглекислий газ міг виступати як основа Льюїса [167], можна зробити

висновок, що найбільша кількість кислотних поверхневих центрів представлена у зразку $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ (Рис. 6.6-а). Таким чином можна запропонувати ймовірний механізм стрибка струму (Рис. 6.11-а). Гідроген пероксид часто функціонує як основа Льюїса завдяки своїй здатності віддавати електрони, що пояснюється наявністю неподілених електронних пар на його атомах Оксигену. Ця характеристика покращує його взаємодію з феритовими поверхнями, особливо з поверхнями, багатими кислотними центрами Льюїса. Крім того, структура шпінелі забезпечує більший доступ до октаедричних позицій, зайнятих іонами Co^{2+} , які служать кислотними центрами Льюїса. Ці спостереження узгоджуються з розподілом катіонів проаналізованих зразків. Примітно, що $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$ демонструє найбільшу кількість іонів Co^{2+} в В-підгратці (найвищий ступінь інверсії), що відповідає найбільш значному збільшенню струму, та спостерігається на кривій I- τ , як показано на рисунку 6.11-а. Органічні залишки на поверхні фериту також можуть допомогти розщепити молекули гідроген пероксиду. Цей процес може змінити кількість носіїв струму в системі та вплинути на її електричні властивості. Радикали, що утворюються під час цього розпаду, можуть окислювати органічні залишки. Вони конкурують з молекулами барвника, що призводить до подібної каталітичної активності серед зразків.

Отже, підсумовуючи розділ можна узагальнити, що магнітні наночастинки фериту кобальтової шпінелі вперше синтезовано з використанням екстрактів різних частин фізалісу. В результаті синтезу в усіх трьох випадках отримано зразки структури шпінелі, що підтверджено X-променевим аналізом та ІЧ-спектрами. Використовуючи різні частини рослинного відновника, можна контролювати розмір кристалітів і параметр решітки, питому поверхню і розмір пор наночастинок. Наявність залишків екстракту на поверхні синтезованих наночастинок підтверджено ІЧ-спектроскопічним аналізом. Вибір відновника (палива) істотно впливає на розподіл катіонів, параметр елементарної комірки і, як наслідок, на адсорбційні та каталітичні властивості. Адсорбційна здатність барвника Конго червоного збільшується в ряду $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$. Фентон-подібна каталітична активність усіх трьох зразків є

високою, хоча вона практично однакова для всіх зразків. Електрохімічні випробування показали значне збільшення струму, що спостерігається на кривій I- τ для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, пов'язане з його найвищим ступенем інверсії (найбільша кількість іонів Co^{2+} у В-підгратці) [128].

Розділ 7. Вплив “зеленого” екстракту на структуру та властивості шпінельних феритів

Властивості шпінельних феритів значною мірою залежать від типу рослинного екстракту, використаного під час синтезу наночастинок. Шпінельні наночастинки здатні формувати агрегати різноманітних форм залежно від активності реагента-відновника, а також присутності у рослинному екстракті речовин, здатних обволікати поверхню наночастинок під час синтезу і, тим самим, запобігати надмірній агрегації магнітних наночастинок. У таблиці 7.1 наведено узагальнену інформацію щодо впливу рослинного екстракту на морфологічні та структурні властивості кобальтового фериту. Встановлено, що під час синтезу CoFe_2O_4 з використанням екстракту айви утворюються агрегати сферичної форми розміром приблизно 4 μm та розміром кристалітів 8,3 нм, причому іони Co^{2+} розподілені між А- та В-позиціями. Імовірно, на структурні особливості синтезованих наночастинок впливає наявність крохмалю в плодах айви, оскільки відомо, що він здатний полімеризуватися під час процесу самозаймання та виконувати функцію, подібну до поверхнево-активних речовин, обволікаючи наночастилки в момент синтезу і сприяючи їх упорядкуванню.

Наночастилки CoFe_2O_4 , синтезовані з використанням екстракту *Ginkgo biloba* формують кристаліти з розміром 4,8 нм та містять іони Co(II) у А- та В-підгратках шпінельної структури. Присутність флавоноїдів може зумовлювати утворення так званих хелатних комплексів з синтезованими наночастинками CoFe_2O_4 сферичної форми з меншим розміром кристалітів, ніж у випадку використання екстракту із плодів айви.

Частинки CoFe_2O_4 , синтезовані з використанням екстракту чорного винограду, формують агрегати з розміром кристалітів 10,8 нм, а іони Co(II) займають переважно В-позицію. На структуру зразків, синтезованих з використанням екстракту чорного винограду, імовірно впливає присутність

поліфенолів в екстракті, функціональні групи яких видно на ІЧ-спектрах синтезованих зразків (Рис. 5.6).

Таблиця 7.1.

Вплив рослинного екстракту на структурно-морфологічні властивості шпінельних феритів на прикладі CoFe_2O_4

Екстракт	ймовірний структурую чий реагент	Морфологія	D, нм	Катіонний розподіл
айва (плоди)	вуглеводи (крохмаль)	сферичні агломерати (4,5 $\mu\text{м}$)	8	$(\text{Co}_{0,06}^{2+}\text{Fe}_{0,94}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_{0,94}^{2+}\text{Fe}_{1,06}^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{C}}$
<i>Ginkgo biloba</i> (листя)	флавоноїди	сферичні агломерати	5	$(\text{Co}_{0,28}^{2+}\text{Fe}_{0,72}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_{0,72}^{2+}\text{Fe}_{1,28}^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{C}}$
виноград (цедра)	поліфеноли	агломерати (2-4 $\mu\text{м}$)	11	$(\text{Co}_{0,13}^{2+}\text{Fe}_{0,87}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_1^{2+}\text{Fe}_1^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{O}}$
фізаліс (фрукт) F	пектин	пластинчаті агломерати (1,6 $\mu\text{м}$)	11	—
фізаліс (фрукт+ лушпин- ня, FH	фізалін, пектин	пластинчаті агломерати (2 $\mu\text{м}$)	14	$(\text{Co}_{0,15}^{2+}\text{Fe}_{0,85}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_{0,85}^{2+}\text{Fe}_{1,15}^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{C}}$
фізаліс (лушпин- ня), H	каротино- їди: фізалін A і фізалін B	агломерати (1,3 $\mu\text{м}$)	25	$(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_{1,00}^{2+}\text{Fe}_{1,00}^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{O}}$

На рис 7.1 зображено залежність вмісту іонів Fe^{3+} у тетраедричних позиціях у зразках CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням різноманітних рослинних екстрактів.

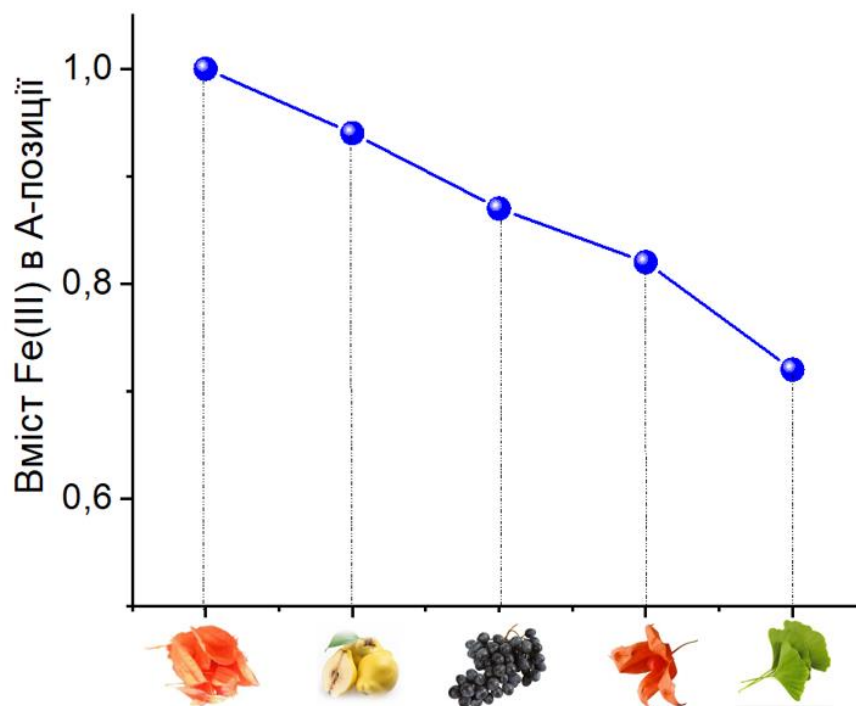


Рис. 7.1. Вміст іонів Fe^{3+} в тетраедричній позиції для зразків CoFe_2O_4 синтезованих з різних рослинних екстрактів

Зразки, синтезовані з використанням екстрактів різних частин фізалісу, показують утворення зразків CoFe_2O_4 з різним розподілом катіонів. Зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, синтезований з використанням лушпиння фізалісу, містить агломерати розміром 1,3 μm з розміром кристалітів 25 нм та демонструє найвищий ступінь інверсії. Іони Co^{2+} розміщені виключно у В-підгратці, що може бути пов'язано з високим вмістом каротиноїдів (зокрема фізаліну А та В) в свіжому лушпинні фізалісу. Використання екстракту суміші фруктів та лушпиння фізалісу зумовлює утворення зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$ із пластинчастими агломератами розміром 2 μm , розміром кристалітів 14 нм, а розподіл катіонів показує присутність іонів Co^{2+} в А- та В-позиціях. Зразок синтезований з

використанням виключно екстракту фруктів фізалісу являє собою пластинчасті агломеровані частинки розміром 1,6 μm , присутні кристаліти розміром 11 нм. Визначення ступеня інверсії, а відповідно і катіонного розподілу, за допомогою спектроскопії Мессбауера у випадку зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ є неможливим через його парамагнітну природу.

Розмір кристалітів для зразків CoFe_2O_4 (Рис. 7.2-б, Рис. 7.3-г) свідчить про те, що використання екстракту з менш активним відновником уповільнює ріст кристалів, що призводить до менших розмірів кристалів і навпаки, зразок ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$), який демонструє найбільший розмір кристалітів, корелює з вищою температурою синтезу під час самозаймання, спричиненою більш активним відновником.

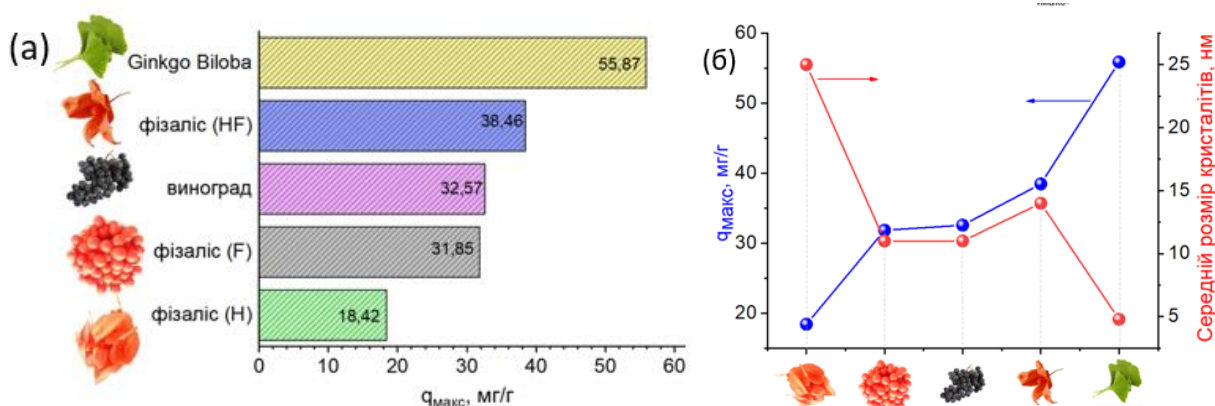


Рис. 7.2. (а) зростання адсорбційної ємності зразків феритів кобальту(II) залежно від використаного рослинного екстракту; (б) Обернена кореляція між адсорбційною ємністю та розміром кристалітів зразків CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням різних екстрактів рослин. Умови: ($[\text{КЧ}] = 10 \text{ мг/л}$; $T = 298 \text{ К}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ мМ}$).

Відповідно до даних, наведених у таблиці 7.2, встановлено, що використання екстракту листя *Ginkgo biloba* під час «зеленого» синтезу кобальт-цинкових феритів забезпечує отримання матеріалів із високими адсорбційними характеристиками. Дослідження з барвником Конго червоний як модельним забруднювачем показали, що зі збільшенням вмісту цинку адсорбційна здатність

зростає до $x(\text{Zn})=0,4$. Найкращу ефективність продемонстрував зразок $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезований саме з використанням екстракту *Ginkgo biloba*. Аналіз ізотерм показав, що для даного зразка адсорбційний процес краще описується моделлю Фрейндліха, що свідчить про неоднорідність поверхні та реалізацію адсорбції в основному на активних центрах.

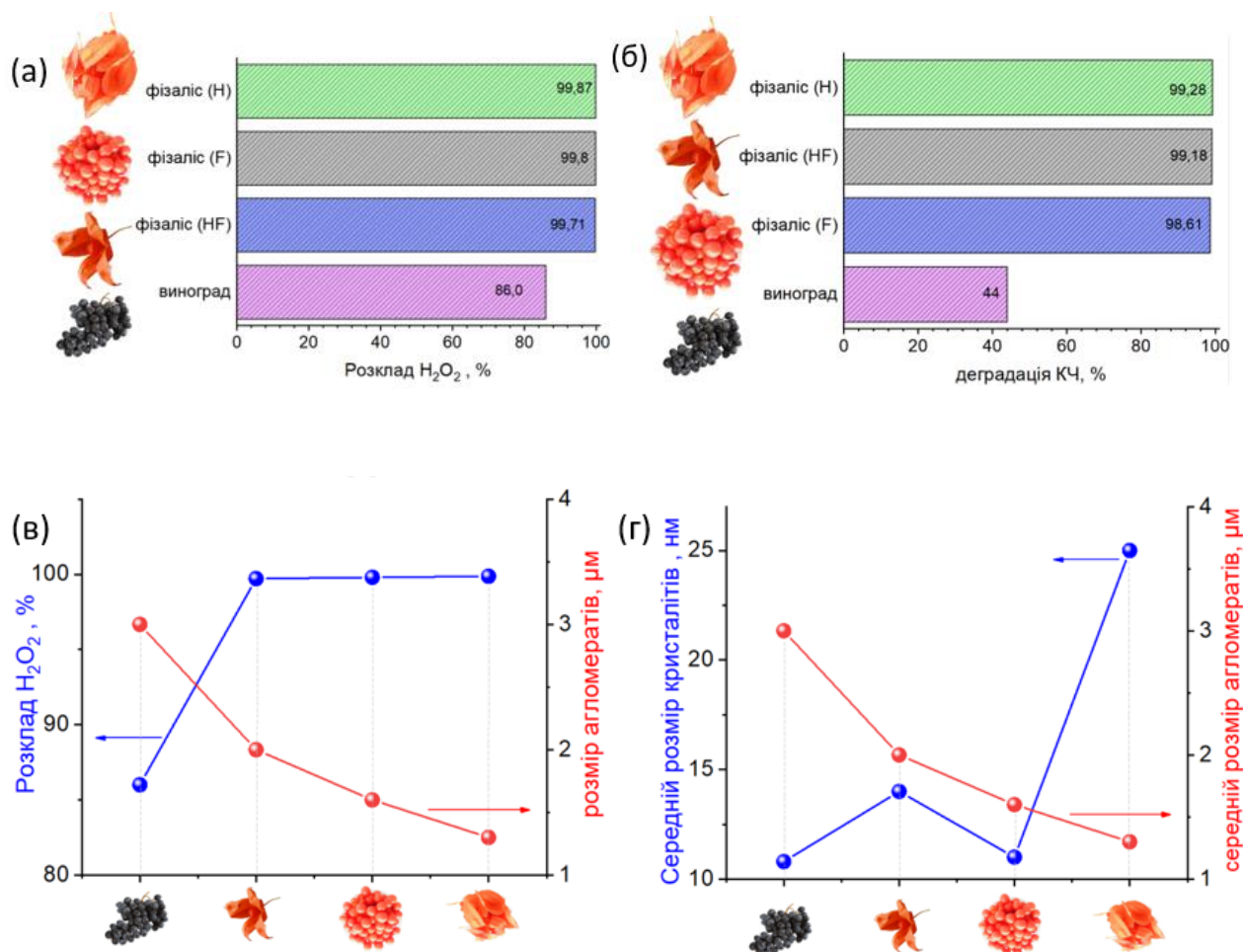


Рис. 7.3. (а) вплив рослинного екстракту на активність розкладу H_2O_2 каталізаторами CoFe_2O_4 ; (б) вплив рослинного екстракту на ступінь деградації барвника КЧ каталізаторами CoFe_2O_4 ; (в) Збільшення ступеня розкладу гідроген пероксиду зі зменшенням розмірів агломератів CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням різних екстрактів рослин; (г) Залежність зміни розміру кристалітів та ступеня агломерації частинок CoFe_2O_4 від використаного рослинного екстракту. Умови: $[\text{КЧ}] = 10 \text{ мг/л}$; $T = 298 \text{ К}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ мМ}$

Вплив рослинного екстракту та легування іонами Zn(II) на адсорбційні властивості шпінельного кобальт(II) фериту

Рослинний екстракт	Zn (x)	D, нм	катіонний розподіл	Q _{макс} , мг/г
<i>Ginkgo biloba</i>	0	4,8	$(\text{Co}^{2+}_{0,28} \text{Fe}^{3+}_{0,72})[\text{Co}^{2+}_{0,72} \text{Fe}^{3+}_{1,28}]\text{O}_4$	55,87
	0,2	5,2	$(\text{Zn}^{2+}_{0,18} \text{Co}^{2+}_{0,09} \text{Fe}^{3+}_{0,73})[\text{Zn}^{2+}_{0,02} \text{Co}^{2+}_{0,70} \text{Fe}^{3+}_{1,28}]\text{O}_4$	52,4
	0,4	5,5	$(\text{Zn}^{2+}_{0,31} \text{Co}^{2+}_{0,03} \text{Fe}^{3+}_{0,66})[\text{Zn}^{2+}_{0,09} \text{Co}^{2+}_{0,56} \text{Fe}^{3+}_{1,35}]\text{O}_4$	56,82
	0,6	6,0	$(\text{Zn}^{2+}_{0,39} \text{Co}^{2+}_{0,08} \text{Fe}^{3+}_{0,53})[\text{Zn}^{2+}_{0,21} \text{Co}^{2+}_{0,32} \text{Fe}^{3+}_{1,47}]\text{O}_4$	53,19
	0,8	6,9	$(\text{Zn}^{2+}_{0,56} \text{Co}^{2+}_{0,05} \text{Fe}^{3+}_{0,39})[\text{Zn}^{2+}_{0,24} \text{Co}^{2+}_{0,14} \text{Fe}^{3+}_{1,62}]\text{O}_4$	47,17
	1,0	7,2	$(\text{Zn}^{2+}_{0,74} \text{Fe}^{3+}_{0,26})[\text{Zn}^{2+}_{0,26} \text{Fe}^{3+}_{1,74}]\text{O}_4$	52,63
чорний виноград	0	10,8	$(\text{Co}^{2+}_{0,13} \text{Fe}^{3+}_{0,87})_A[\text{Co}^{2+} \text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$	32,57
	0,2	11,9	$(\text{Zn}^{2+}_{0,26} \text{Co}^{2+}_{0,04} \text{Fe}^{3+}_{0,70})_A[\text{Co}^{2+}_{0,81} \text{Fe}^{3+}_{1,19}]_B\text{O}_4$	23,75
	0,4	10,2	$(\text{Zn}^{2+}_{0,48} \text{Co}^{2+}_{0,04} \text{Fe}^{3+}_{0,48})_A[\text{Co}^{2+}_{0,61} \text{Fe}^{3+}_{1,39}]_B\text{O}_4$	45,45
	0,6	18	$(\text{Zn}^{2+}_{0,70} \text{Co}^{2+}_{0,07} \text{Fe}^{3+}_{0,23})_A[\text{Co}^{2+}_{0,34} \text{Fe}^{3+}_{1,66}]_B\text{O}_4$	32,15
	0,8	11,32	$(\text{Zn}^{2+}_{0,94} \text{Co}^{2+}_{0,06})_A[\text{Co}^{2+}_{0,14} \text{Fe}^{3+}_{1,86}]_B\text{O}_4$	46,73
	1,0	13,2	$(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Zn}^{2+}_{<0,1} \text{Fe}^{3+}_{>1,9}]_B\text{O}_4$	54,64

Крім того, експериментально доведено, що “зелений” синтез з використанням екстракту чорного винограду є ефективним методом одержання однофазних наночастинок кобальт-цинкових феритів шпінельної структури з розміром кристалітів від 10 нм (для $x(\text{Zn}) = 0,0$) до 18 нм (для $x(\text{Zn}) = 1,0$), що вказує на незначну кристалічність і вплив цинку на мікроструктуру. Було помічено, що збільшення концентрації Zn^{2+} відповідало посиленню адсорбційної здатності щодо барвника КЧ. Зразок $x(\text{Zn})=0,4$ демонструє відхилення від лінійного збільшення величини адсорбційної здатності зі збільшенням вмісту цинку та демонструє вищу адсорбційну здатність, ніж зразок $x(\text{Zn})=0,6$. Встановлено, що адсорбційний процес на зразках, синтезованих з використанням екстракту чорного винограду, зі збільшенням вмісту Zn(II) краще описується з

використанням моделі Ленгмюра. Так, зразок CoFe_2O_4 демонструє найнижче значення K_L (0,06), що вказує на те, що включення цинку у ферит кобальту посилює взаємодію між молекулами барвника КЧ і поверхнею адсорбенту.

З таблиці 7.2 можна зробити висновок, що катіонний розподіл залежить від вибору рослинного паливного агента для зразків, синтезованих за однакових умов. Так, використання екстракту листя *Ginkgo biloba* призводить до утворення кобальт-цинкового фериту, де іони Zn(II) розміщені в А- та В-позиціях, тоді як для зразків, синтезованих з використанням екстракту чорного винограду, за тих же умов притаманне розміщення іонів Zn(II) виключно в А-позиціях.

Таблиця 7.3.

Вплив рослинного екстракту на $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, $S_{\text{БЕТ}}$ та адсорбційно-каталітичну активність CoFe_2O_4 , синтезованих з використанням різних рослинних екстрактів

Рослинний екстракт	$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	$Q_{\text{макс}}$, мг/г	розклад H_2O_2 , %	деградація КЧ, %
виноград	7,85	60	32,57	86	44
фізаліс (фрукти)	7,84	62	31,85	99,8	98,6
фізаліс (фрукти+лушпиння)	7,75	76	38,46	99,7	99,2
фізаліс (лушпиння)	7,79	69	18,42	99,9	99,3

Варто зазначити, що каталітична активність матеріалу насамперед визначалась його здатністю утворювати радикали Фентон-подібного типу. Із даних таблиці 7.1 та таблиці 7.3 видно, що ступінь розкладу гідроген пероксиду (Рис. 7.3-а) практично корелює з розміром кристалітів та розміром агломератів (Рис. 7.3-в). Тобто можна зробити висновок, що каталітична активність кобальт(II) фериту прямопропорційна розмірам кристалітів (Рис. 7.3-г) та

обернено пропорційна до розміру агломератів (Таблиця 7.3.) У випадку ж адсорбційної здатності спостерігається зворотній результат: кращу адсорбційну здатність мають зразки з меншим розміром кристалітів (Рис. 7.2-а, Рис. 7.2-б) та присутністю іонів Co(II) в А-позиціях (Таблиця 7.1. та Таблиця 7.2.)

ВИСНОВКИ

1. У дисертаційній роботі здійснено «зелений» синтез CoFe_2O_4 та кобальт-цинкових феритів складу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (де $x=0\div 1$ з кроком 0,2) з використанням рослинних екстрактів Гінкго білоби (*Ginkgo biloba*), айви, винограду та фізалісу. Встановлено, що тип використаного рослинного екстракту визначає структурно-морфологічні характеристики синтезованих матеріалів, які, у свою чергу, зумовлюють їх адсорбційно-каталітичну активність під час очищення води від модельного барвника Конго червоного.
2. Встановлено, що тип вихідної солі кобальту(II) впливає на морфологію наночастинок кобальтового фериту CoFe_2O_4 , синтезованих «зеленим» методом із використанням екстракту айви: зразок, отриманий з кобальт(II) ацетату (A2) характеризується більшою пористістю та меншою агломерацією порівняно із зразком, синтезованим з кобальт(II) нітрату (A1). Розраховано катіонний розподіл: для системи на основі ацетату кобальту(II) – $(\text{Co}_{0.06}^{2+}\text{Fe}_{0.94}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_{0.94}^{2+}\text{Fe}_{1.06}^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{O}}$, а для системи, отриманої з нітрату кобальту(II) – $(\text{Co}_{0.10}^{2+}\text{Fe}_{0.90}^{3+})_{\text{A}}[\text{Co}_{0.90}^{2+}\text{Fe}_{1.10}^{3+}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{2-})_{\text{O}}$. Показано взаємозв'язок між силовими константами та міжатомними відстанями у тетраедричних (A) та октаедричних (B) позиціях шпінельної структури: довжини зв'язків M–O у тетраедричних порожнинах є меншими, ніж в октаедричних, що зумовлює вищі значення силових констант K_{T} порівняно з K_{O} .
3. Синтезовано серію кобальт-цинкових феритів складу $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\div 1$ з кроком 0,2) із використанням екстракту *Ginkgo biloba* та встановлено, що введення іонів Zn^{2+} у структуру кобальтового фериту призводить до збільшення розміру кристалітів від 5 до 7 нм та параметра ґратки від 8,358 Å для CoFe_2O_4 до 8,4343 Å для ZnFe_2O_4 . Показано, що зростання вмісту цинку до $x(\text{Zn}) = 0,4$ зумовлює підвищення енергії взаємодії між молекулами барвника Конго Червоний та поверхнею адсорбенту, що підтверджується найбільшим значенням сталої Ленгмюра $K_{\text{L}} = 0,377$ л/мг і максимальною адсорбційною ємністю 56,82 мг/г для зразка $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

4. Вперше проведено комплексне дослідження структурно-морфологічних та адсорбційно-каталітичних властивостей серії кобальт-цинкових феритів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\div 1$ з кроком 0,2), синтезованих з використанням екстракту шкірки чорного винограду. Встановлено, що зразок з $x(\text{Zn})=0,4$ характеризується найбільшою силовою константою тетраедричних зв'язків ($K_T = 2,66$ дин/см), що супроводжується послабленням зв'язків M_B-O та, як наслідок, зумовлює підвищену каталітичну активність цього фериту. Зразок з $x(\text{Zn}) = 0,8$ демонструє максимальне значення сталої Ленгмюра ($K_L = 0,40$ л/мг), що свідчить про покращену адсорбцію щодо барвника Конго червоного.
5. Встановлено кореляцію між величиною амперометричного стрибка струму та каталітичною активністю серії кобальт-цинкових феритів, синтезованих з використанням екстракту винограду. Виявлено, що зразок $x(\text{Zn})=0,4$ продемонстрував найвищу константу швидкості ($k = 0,1018$ хв⁻¹), тоді як незаміщений ферит кобальту(II) мав найнижче значення ($k = 0,0084$ хв⁻¹). Зразки з $x(\text{Zn})=0,6$, $x(\text{Zn})=0,8$ та $x(\text{Zn})=1,0$ показали константи швидкості $0,0837$ хв⁻¹, $0,0771$ хв⁻¹ і $0,0835$ хв⁻¹ відповідно, що повністю узгоджується із величиною амперометричного стрибка.
6. Встановлено, що тип екстракту фізалісу (лушпиння, плоди або їх комбінація) суттєво впливає на структурно-морфологічні характеристики CoFe_2O_4 . Більш активний відновник (лушпиння) зумовлює підвищення температури самозаймання, що призводить до збільшення параметра елементарної комірки ($8,371\pm 0,002$ Å), інтенсивного росту кристалітів (до 25 нм) та зменшення площі мезопор (від 46 м²/г для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$ до 17 м²/г для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$). Досліджено, що найвищу адсорбційну ємність щодо барвника Конго червоного ($q_{\text{max}}=38,46$ мг/г) та максимальне значення сталої Ленгмюра ($K_L = 0,21$ л/мг) виявлено для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-FH}$, синтезованого з екстрактом плодів та лушпиння фізалісу. Це пояснюється оптимальним поєднанням розмірів мезопор (2,4 нм), значної питомої площі поверхні (34 м²/г) та наявністю органічних функціональних груп на поверхні адсорбенту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sickafus K. E., Wills J. M., Grimes N. W. Structure of spinel. *Journal of the american ceramic society*. 2004. Vol. 82, no. 12. P. 3279–3292.
URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>
2. Novel methods of spinel ferrites production: Mini-review / L.A. Frolova et al. *Journal of chemistry and technologies*. 2024. Vol. 32, no. 3. P. 662–668.
URL: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i3.308828>
3. 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: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>
4. Preparation and characterization of nanoscale cobalt blue pigment for ceramic inkjet printing by sol-gel self-propagating combustion / Q. Tang et al. *Materials research*. 2017. Vol. 20, no. 5. P. 1340–1344.
URL: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0322>
5. 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: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145>
6. Degradation of diazine dye Safranin T using potassium persulfate activated by ultrasonic treatment and MnFe₂O₄ spinel nanoparticles / Y. Sukhatskiy et al. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. No. 1. P. 99–108.
URL: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-152-1-99-108>
7. 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>
8. Liaskovska M. Adsorption properties of magnetic CoFe₂O₄ based spinel nanoparticles. *Springer proceedings in Physics*. Cham, 2024. P. 171–184.

URL: https://doi.org/10.1007/978-3-031-67519-5_13

9. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles / Y. Köseoğlu et al. *Ceramics international*. 2012. Vol. 38, no. 5. P. 3625–3634.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.001>

10. Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites / T. R. Tatarchuk et al. *Journal of alloys and compounds*. 2017. Vol. 694. P. 777–791.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.067>

11. Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles / T. R. Tatarchuk et al. *Journal of alloys and compounds*. 2018. Vol. 731. P. 1256–1266.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.103>

12. Raval A., Panchal N., Jotania R. Structural properties and microstructure of cobalt ferrite particles synthesized by a sol-gel auto combustion method. *International journal of modern physics: conference series*. 2013. Vol. 22. P. 558–563.

URL: <https://doi.org/10.1142/s2010194513010660>

13. Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using Cydonia oblonga extract: structural and mössbauer studies / T. Tatarchuk et al. *Molecular crystals and liquid crystals*. 2018. Vol. 672, no. 1. P. 54–66.

URL: <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542107>

14. 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>

15. Sabbar M. H., Mubarak T. H., Ahmad N. S. Synthesis and characterization of magnetic (Co-Ni-Fe₂O₄) nano ferrite for biomedical application. *Diyala journal for pure science*. 2022. Vol. 18. P. 71–92.

URL: <https://doi.org/10.24237/djps.1804.600c>

16. 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: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.084>

17. Akbari Moayyer H., Ataie A. Investigation on phase evolution in the processing of nano-crystalline cobalt ferrite by solid-state reaction route. *Advanced materials research*. 2013. Vol. 829. P. 767–771.

URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.829.767>

18. Vlazan P., Stoia M. Structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanopowders, prepared using a modified Pechini method. *Ceramics international*. 2018. Vol. 44, no. 1. P. 530–536.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.207>

19. Synthesis and magnetic properties of spinel $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nanoparticles synthesized by microwave combustion method / A. Abu El-Fadl et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2019. Vol. 471. P. 192–199.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.074>

20. Rashidi S., Ataie A. One-Step synthesis of CoFe_2O_4 nano-particles by mechanical alloying. *Advanced materials research*. 2013. Vol. 829. P. 747–751.

URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.829.747>

21. Moradi S., Taghavi Fardood S., Ramazani A. Green synthesis and characterization of magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ZnO$ nanocomposite and its application for photocatalytic degradation of organic dyes. *Journal of materials science: materials in electronics*. 2018. Vol. 29, no. 16. P. 14151–14160.

URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9548-4>

22. Vaseghi Z., Nematollahzadeh A., Tavakoli O. Green methods for the synthesis of metal nanoparticles using biogenic reducing agents: a review. *Reviews in chemical engineering*. 2018. Vol. 34, no. 4. P. 529–559.

URL: <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0005>

23. The current trends in the green syntheses of titanium oxide nanoparticles and their applications / M. Nadeem et al. *Green chemistry letters and reviews*. 2018. Vol. 11, no. 4. P. 492–502.

URL: <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1538430>

24. Covalent hybrid of spinel manganese–cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts / Y. Liang et al. *Journal of the American chemical society*. 2012. Vol. 134, no. 7. P. 3517–3523.

URL: <https://doi.org/10.1021/ja210924t>

25. Lavela P., Tirado J. L., Vidal-Abarca C. Sol–gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells. *Electrochimica acta*. 2007. Vol. 52, no. 28. P. 7986–7995.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.066>

26. Zhou L., Zhao D., Lou X. W. Double-shelled CoMn_2O_4 hollow microcubes as high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *Advanced materials*. 2011. Vol. 24, no. 6. P. 745–748.

URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201104407>

27. Frolova L. A., Baskevich A. S., Butyrina T. E. Influence of plasma synthesis parameters on the magnetic, structural and photocatalytic properties of copper ferrite. *Ceramics international*. 2024. Vol. 50. P. 41461–41471.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.462>

28. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ system / E. Rios et al. *Electrochimica acta*. 1998. Vol. 44, no. 8-9. P. 1491–1497.

URL: [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(98\)00272-2](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(98)00272-2)

29. A 3D oxalate-based network as a precursor for the CoMn_2O_4 spinel: synthesis and structural and magnetic studies / J. Habjanič et al. *Inorganic chemistry*. 2014. Vol. 53, no. 18. P. 9633–9643.

URL: <https://doi.org/10.1021/ic501134y>

30. Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions / T. Maiyalagan et al. *Nature communications*. 2014. Vol. 5, no. 1. P. 3949.

URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms4949>

31. Spinel: 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>

32. Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis / C. Li et al. *Nature communications*. 2015. Vol. 6, no. 1. P. 7345.

URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms8345>

33. Azarifar D., Badalkhani O., Abbasi Y. Silica-modified magnetite Fe₃O₄ nanoparticles grafted with sulfamic acid functional groups: an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one and tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives. *Journal of sulfur chemistry*. 2016. Vol. 37, no. 6. P. 656–673.

URL: <https://doi.org/10.1080/17415993.2016.1177055>

34. Frolova L. A., Khmelenko O. V. The study of Co–Ni–Mn ferrites for the catalytic decomposition of 4-nitrophenol. *Catalysis letters*. 2020. Vol. 151. P. 1–12.

URL: <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03419-1>

35. Kh. Hardani, F. Buazar, K. Ghanemi, M. Kashisaz, M. H. Baghlani-Nezhad, A. Khaledi-Naseb, M. Badri. Removal of toxic mercury (II) from water via Fe₃O₄/Hydroxyapatite nanoadsorbent: An efficient, economic and rapid approach. *AASCIT Journal of Nanoscience*. 2015. Vol. 1, no. 1. P. 11-18.

URL: <http://www.aascit.org/journal/archive2?journalId=970&paperId=1507>

36. One-pot synthesis of in-situ carbon-coated Fe₃O₄ as a long-life lithium-ion battery anode / M. Liu et al. *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28, no. 15. P. 155603.

URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6143>

37. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles / H. El Ghandoor et al. *International journal of electrochemical science*. 2012. Vol. 7, no. 6. P. 5734–5745.

URL: [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)19655-6](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)19655-6)

38. Superparamagnetic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles coated with PEG/PEI for biomedical applications: a facile and scalable preparation route based on the cathodic electrochemical deposition method / I. Karimzadeh et al. *Advances in physical chemistry*. 2017. Vol. 2017. P. 1–7.

URL: <https://doi.org/10.1155/2017/9437487>

39. S. Dichayal, V. Murade, S. Deshmukh, S. Pansambal, D. Hase, R. Oza, Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles: A comprehensive review on eco-friendly approaches, characterization techniques, and potential applications. *J. Chem. Rev.* 2024. Vol. 6. P. 514-531.

URL: <https://doi.org/10.48309/jcr.2024.471812.1361>

40. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe_3O_4 nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: a review / Y. P. Yew et al. *Arabian journal of chemistry*. 2020. Vol. 13, no. 1. P. 2287–2308.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013>

41. Okra extract-assisted green synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles and their optical, magnetic, and antimicrobial properties / K. Kombaiyah et al. *Materials chemistry and physics*. 2018. Vol. 204. P. 410–419.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.077>

42. Green synthesis methods of CoFe_2O_4 and Ag- CoFe_2O_4 nanoparticles using hibiscus extracts and their antimicrobial potential / D. Gingasu et al. *Journal of nanomaterials*. 2016. Vol. 2016. P. 1–12.

URL: <https://doi.org/10.1155/2016/2106756>

43. Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles: an emerging material for environmental and biomedical applications / Q. Y. Tamboli et al. *Journal of nanomaterials*. 2023. Vol. 2023. P. 1–15.

URL: <https://doi.org/10.1155/2023/9770212>

44. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 powders prepared by the Aloe vera extract solution / P. Laokul et al. *Current applied physics*. 2011. Vol. 11, no. 1. P. 101–108.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.06.027>

45. Green synthesis of NiFe_2O_4 spinel-structured nanoparticles using hydrangea paniculata flower extract with excellent magnetic property / G. Karunakaran et al. *Jom*. 2018. Vol. 70, no. 7. P. 1337–1343.

URL: <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2871-7>

46. Green synthesis of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ nanocomposite in a walnut green hulls extract medium: magnetic properties and characterization / M. Reza Mohammad Shafiee et al. *Current nanoscience*. 2016. Vol. 12, no. 5. P. 645–649.

URL: <https://doi.org/10.2174/1573413712666160513124809>

47. Surendra B. S. Green engineered synthesis of Ag-doped CuFe_2O_4 : characterization, cyclic voltammetry and photocatalytic studies. *Journal of science: advanced materials and devices*. 2018. Vol. 3, no. 1. P. 44–50.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.01.005>

48. Chutia R., Chetia B. Biogenic CuFe_2O_4 magnetic nanoparticles as a green, reusable and excellent nanocatalyst for acetylation reactions under solvent-free conditions. *New journal of chemistry*. 2018. Vol. 42, no. 18. P. 15200–15206.

URL: <https://doi.org/10.1039/c8nj02685h>

49. Naghikhani R., Nabiyouni G., Ghanbari D. Simple and green synthesis of $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--CuO}$ nanocomposite using some natural extracts: photo-degradation and magnetic study of nanoparticles. *Journal of materials science: materials in electronics*. 2017. Vol. 29, no. 6. P. 4689–4703.

URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8421-1>

50. Lunge S., Singh S., Sinha A. Magnetic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2014. Vol. 356. P. 21–31.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.12.008>

51. A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using Punica Granatum rind extract and its application for removal of Pb(II) from aqueous environment / S. Venkateswarlu et al. *Arabian journal of chemistry*. 2019. Vol. 12, no. 4. P. 588–596.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.09.006>

52. Eco-friendly synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with tunable size: dielectric, magnetic, thermal and optical studies / A. Bahadur et al. *Materials chemistry and physics*. 2017. Vol. 198. P. 229–235.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.061>

53. Green synthesis of iron oxide nanoparticles from Mimosa pudica root extract / V. A. Niraimathee et al. *International journal of environment and sustainable development*. 2016. Vol. 15, no. 3. P. 227.

URL: <https://doi.org/10.1504/ijesd.2016.077370>

54. Green and chemical-engineered CuFe₂O₄: characterization, cyclic voltammetry, photocatalytic and photoluminescent investigation for multifunctional applications / B. S. Surendra et al. *Journal of nanostructure in chemistry*. 2018. Vol. 8, no. 1. P. 45–59.

URL: <https://doi.org/10.1007/s40097-018-0253-x>

55. Liaskovska M., Tatarchuk T., Bououdina M., Mironyuk I. Green synthesis of magnetic spinel nanoparticles, in: *Springer proceedings in physics*. 2019.

URL: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_25

56. Atif M., Hasanain S. K., Nadeem M. Magnetization of sol–gel prepared zinc ferrite nanoparticles: effects of inversion and particle size. *Solid state communications*. 2006. Vol. 138, no. 8. P. 416–421.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.03.023>

57. Magnetic and structural properties of nickel zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature / S. A. Morrison et al. *Journal of applied physics*. 2004. Vol. 95, no. 11. P. 6392–6395.

URL: <https://doi.org/10.1063/1.1715132>

58. Zahi S., Hashim M., Daud A. R. Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2007. Vol. 308, no. 2. P. 177–182.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.033>

59. Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol–gel auto combustion method / B. G. Toksha et al. *Solid state communications*. 2008. Vol. 147, no. 11-12. P. 479–483.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.06.040>

60. Hosny N. M., Hazem A., Moalla S. M. N. Synthesis, characterization and analytical applications of cobalt ferrite nanoparticles. *Chemical data collections*. 2022. Vol. 42. P. 100948.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100948>

61. Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol–gel auto-combustion method / P. P. Hankare et al. *Journal of alloys and compounds*. 2013. Vol. 553. P. 383–388.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.181>

62. Effect of Co^{2+} ion on the magnetic properties of sol–gel cobalt ferrite thin films / N. C. Pramanik et al. *J. mater. chem.* 2004. Vol. 14, no. 22. P. 3328–3332.

URL: <https://doi.org/10.1039/b410163d>

63. Bilecka I., Djerdj I., Niederberger M. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles. *Chem. commun.* 2008. No. 7. P. 886–888.

URL: <https://doi.org/10.1039/b717334b>

64. Vlazan P., Stoia M. Structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanopowders, prepared using a modified Pechini method. *Ceramics international*. 2018. Vol. 44, no. 1. P. 530–536.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.207>

65. Effect of Zn addition on structural, magnetic properties, antistructural modeling of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrite / S. Raghuvanshi et al. *2nd international conference on condensed matter and applied physics*, Bikaner, India. 2018. P. 30055.

URL: <https://doi.org/10.1063/1.5032390>

66. Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles: principles of green chemistry and raw materials / L. Soltys et al. *Magnetochemistry*. 2021. Vol. 7, no. 11. P. 145.

URL: <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7110145>

67. Liaskovska M., Tatarchuk T. Green synthesis of zinc ferrite. *Molecular crystals and liquid crystals*. 2021. Vol. 719, no. 1. P. 45–52.

URL: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862459>

68. Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles in Limonia acidissima juice: characterization and their application as photocatalytic and antibacterial activities / M. Madhukara Naik et al. *Microchemical journal*. 2019. Vol. 146. P. 1227–1235.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.059>

69. Structural, thermal and magnetic studies of $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ nanoferrites: study of exchange interactions on magnetic anisotropy / S. B. Singh et al. *Ceramics international*. 2016. Vol. 42, no. 16. P. 19179–19186.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.081>

70. Amiri S., Shokrollahi H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials science and engineering: C*. 2013. Vol. 33, no. 1. P. 1–8.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>

71. Removal of Se(IV) and Se(VI) by MFe_2O_4 nanoparticles from aqueous solution / W. Sun et al. *Chemical engineering journal*. 2015. Vol. 273. P. 353–362.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061>

72. Comparative study of $CoFe_2O_4$ nanoparticles and $CoFe_2O_4$ -chitosan composite for Congo red and methyl orange removal by adsorption / C. M. Simonescu et al. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, no. 3. P. 711.

URL: <https://doi.org/10.3390/nano11030711>

73. Green synthesis, structure, cations distribution and bonding characteristics of superparamagnetic cobalt-zinc ferrites nanoparticles for Pb(II) adsorption and magnetic hyperthermia applications / T. Tatarchuk et al. *Journal of molecular liquids*. 2021. Vol. 328. P. 115375.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115375>

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

75. Innovative and eco-friendly technologies for the upgradation of pharmaceutical wastewater treatment processes / A. H. Birniwa et al. *The treatment of pharmaceutical wastewater*. 2023. P. 367–398.

URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99160-5.00006-0>

76. Bhuta H. Advanced treatment technology and strategy for water and wastewater management. *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse*. 2014. P. 193–213.

URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099968-5.00004-0>

77. Oturan M. A., Aaron J.-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical reviews in environmental science and technology*. 2014. Vol. 44, no. 23. P. 2577–2641.

URL: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>

78. Modulating mesoporous Co₃O₄ hollow nanospheres with oxygen vacancies for highly efficient peroxydisulfate activation / J. Hu et al. *Chemical engineering journal*. 2020. Vol. 400. P. 125869.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125869>

79. Kharisov B. I., Dias H. V. R., Kharissova O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian journal of chemistry*. 2019. Vol. 12, no. 7. P. 1234–1246.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>

80. Magnetic Mn-Doped Fe₃O₄ hollow Microsphere/RGO heterogeneous Photo-Fenton catalyst for high efficiency degradation of organic pollutant at neutral pH / Z. Chen et al. *Materials chemistry and physics*. 2019. Vol. 238. P. 121893.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121893>

81. Fenton process for treating acrylic manufacturing wastewater: parameter optimization, performance evaluation, degradation mechanism / Z. Lin et al. *Water*. 2022. Vol. 14, no. 18. P. 2913.

URL: <https://doi.org/10.3390/w14182913>

82. Catalytically active cobalt ferrites synthesized using plant extracts: insights into structural, optical, and catalytic properties / T. Tatarchuk et al. *Ceramics international*. 2024. Vol. 51, no. 4. P. 4988-4999.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.470>

83. Farokhi G., Saidi M. Catalytic activity of bimetallic spinel magnetic catalysts (NiZnFe₂O₄, CoZnFe₂O₄ and CuZnFe₂O₄) in biodiesel production process from neem oil: process evaluation and optimization. *Chemical engineering and processing - process intensification*. 2022. P. 109170.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109170>

84. Eco-friendly synthesis of cobalt-zinc ferrites using quince extract for adsorption and catalytic applications: an approach towards environmental remediation / T. Tatarchuk et al. *Chemosphere*. 2022. Vol. 294. P. 133565.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133565>

85. Green synthesis of cobalt ferrite using grape extract: the impact of cation distribution and inversion degree on the catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide / T. Tatarchuk et al. *Emergent materials*. 2021. Vol. 5, no. 1. P. 89–103.

URL: <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00323-1>

86. A novel synthesis of Zn²⁺-doped CoFe₂O₄ spinel nanoparticles: structural, morphological, opto-magnetic and catalytic properties / E. Hema et al. *Journal of superconductivity and novel magnetism*. 2015. Vol. 28, no. 8. P. 2539–2552.

URL: <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3054-1>

87. Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*. 2019. Vol. 12, no. 7. P. 908–931.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>

88. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: principles and practice. *Chem. soc. rev.* 2010. Vol. 39, no. 1. P. 301–312.

URL: <https://doi.org/10.1039/b918763b>

89. Green synthesis of nanoparticles and their biomedical applications: a review / N. Shreyash et al. *ACS applied nano materials*. 2021. Vol. 4, no. 11. P. 11428–11457.

URL: <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c02946>

90. Plant-Mediated synthesis of silver nanoparticles: their characteristic properties and therapeutic applications / I.-M. Chung et al. *Nanoscale research letters*. 2016. Vol. 11, no. 1. P. 1–14.

URL: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1257-4>

91. Biogenic synthesis of metal nanoparticles using a biosurfactant extracted from corn and their antimicrobial properties / S. Gómez-Graña et al. *Nanomaterials*. 2017. Vol. 7, no. 6. P. 139.

URL: <https://doi.org/10.3390/nano7060139>

92. Fungus-Mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis / P. Mukherjee et al. *Nano letters*. 2001. Vol. 1, no. 10. P. 515–519.

URL: <https://doi.org/10.1021/nl0155274>

93. Green synthesis of cubic spinel ferrites and their potential biomedical applications / S. S. L. Ali et al. *Ceramics international*. 2024. Vol. 50, no. 24. P. 52159–52189.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.084>

94. Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in colloid and interface science*. 2009. Vol. 145, no. 1-2. P. 83–96.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>

95. Biointeractions of ultrasmall glutathione-coated gold nanoparticles: effect of small size variations / A. A. Sousa et al. *Nanoscale*. 2016. Vol. 8, no. 12. P. 6577–6588.

URL: <https://doi.org/10.1039/c5nr07642k>

96. Marslin, G., et al. secondary metabolites in the green synthesis of metallic nanoparticles. *Materials*. 2019. Vol. 12, no. 5. P. 806.

URL: <https://doi.org/10.3390/ma12050806>

97. Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil / N. Ahmad et al. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. 2010. Vol. 81, no. 1. P. 81–86.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.06.029>

98. Kasthuri J., Veerapandian S., Rajendiran N. Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using apiin as reducing agent. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. 2009. Vol. 68, no. 1. P. 55–60.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.09.021>

99. Green synthesis of platinum and palladium nanoparticles using peganum harmala L. seed alkaloids: biological and computational studies / S. A. Fahmy et al. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, no. 4. P. 965.

URL: <https://doi.org/10.3390/nano11040965>

100. Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes / S. S. Shankar et al. *Journal of materials chemistry*. 2003. Vol. 13, no. 7. P. 1822-1826.

URL: <https://doi.org/10.1039/b303808b>

101. Vasyliiev G. S., Vorobyova V. I., Linyucheva O. V. Evaluation of reducing ability and antioxidant activity of fruit pomace extracts by spectrophotometric and electrochemical methods. *Journal of analytical methods in chemistry*. 2020. Vol. 2020. P. 1–16.

URL: <https://doi.org/10.1155/2020/8869436>

102. Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies / M. Madhukara Naik et al. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2019. Vol. 19. P. 100322.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100322>

103. Study of structural, morphological and magnetic properties of Ag substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by honey assisted combustion method

and evaluation of their antibacterial activity / M. K. Satheeshkumar et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2019. Vol. 469. P. 691–697.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.039>

104. Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method / R. S. Yadav et al. *Journal of physics and chemistry of solids*. 2017. Vol. 110. P. 87–99.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.029>

105. Green synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) extract / Y. P. Yew et al. *Nanoscale research letters*. 2016. Vol. 11, no. 1.

URL: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1498-2>

106. Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles in Limonia acidissima juice: characterization and their application as photocatalytic and antibacterial activities / M. Madhukara Naik et al. *Microchemical journal*. 2019. Vol. 146. P. 1227–1235.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.059>

107. Surendra B. S. Green engineered synthesis of Ag-doped CuFe₂O₄: characterization, cyclic voltammetry and photocatalytic studies. *Journal of science: advanced materials and devices*. 2018. Vol. 3, no. 1. P. 44–50.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.01.005>

108. Synthesis of nanocrystalline cobalt ferrite through soft chemistry methods: a green chemistry approach using sesame seed extract / D. Gingasu et al. *Materials chemistry and physics*. 2016. Vol. 182. P. 219–230.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.026>

109. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using Cydonia oblong seed extract / F. Zia et al. *Applied nanoscience*. 2016. Vol. 6, no. 7. P. 1023–1029.

URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-016-0517-z>

110. Chemical and biological properties of *Cydonia oblonga* L. flour: a concurrent review / F. Islam et al. *International journal of food properties*. 2023. Vol. 26, no. 1. P. 1167–1176.

URL: <https://doi.org/10.1080/10942912.2023.2205059>

111. Sheng Y., Wu B., Zhang C. Green decorated of gold nanoparticles on calcium lignosulfonate modified magnetic nanoparticles mediated by *Cydonia oblonga* extract: investigation of its catalytic efficiency and its performance to treat the human esophageal cancer. *Inorganic chemistry communications*. 2023. P. 111505.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111505>

112. A comprehensive review on phytochemistry, pharmacology, preclinical, and clinical trials of *Cydonia oblonga* / Tuba et al. *Phytochemistry reviews*. 2024. Vol. 24. P. 85-118.

URL: <https://doi.org/10.1007/s11101-024-09946-8>

113. Ginkgo biloba: a natural reducing agent for the synthesis of cytocompatible graphene / S. Gurunathan et al. *International journal of nanomedicine*. 2014. P. 363-377.

URL: <https://doi.org/10.2147/ijn.s53538>

114. Zn-doped CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized using ginkgo biloba extract: cation distribution, mossbauer studies and application for water treatment / M. Liaskovska et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2021. Vol. 22, no. 4. P. 792–803.

URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.792-803>

115. Krishnaswamy K., Vali H., Orsat V. Value-adding to grape waste: green synthesis of gold nanoparticles. *Journal of food engineering*. 2014. Vol. 142. P. 210–220.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.06.014>

116. Bioactive compounds, health benefits and food applications of grape / D.-D. Zhou et al. *Foods*. 2022. Vol. 11, no. 18. P. 2755.

URL: <https://doi.org/10.3390/foods11182755>

117. Liaskovska M., Tatarchuk T., Kotsyubynsky V. Green synthesis of cobalt–zinc ferrites and their activity in dye elimination via adsorption and catalytic wet peroxide oxidation. *Metals*. 2025. Vol. 15, no. 1. P. 44.

URL: <https://doi.org/10.3390/met15010044>

118. Popova V., Stoyanova A., Mazova N. Phytochemical composition and biological activity of *Physalis* spp.: A mini-review. *Food science and applied biotechnology*. 2020. Vol. 3, no. 1. P. 56-70.

URL: <https://doi.org/10.30721/fsab2020.v3.i1.80>

119. Chemical composition analysis, cytotoxic, antimicrobial and antioxidant activities of *physalis angulata* L.: A comparative study of leaves and fruit / J. Ramakrishna Pillai et al. *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 5. P. 1480.

URL: <https://doi.org/10.3390/molecules27051480>

120. Chemical constituents from the calyces of *physalis alkekengi* var. *franchetii* / L.-X. Chen et al. *Biochemical systematics and ecology*. 2014. Vol. 54. P. 31–35.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.bse.2013.12.030>

121. New antiinflammatory sucrose esters in the natural sticky coating of tomatillo (*Physalis philadelphica*), an important culinary fruit / C.-R. Zhang et al. *Food chemistry*. 2016. Vol. 196. P. 726–732.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.007>

122. Cytotoxic and other withanolides from aeroponically grown *Physalis philadelphica* / Y.-M. Xu et al. *Phytochemistry*. 2018. Vol. 152. P. 174–181.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2018.04.018>

123. New withanolides with trail-sensitizing effect from *Physalis pubescens* L. / L.-X. Chen et al. *RSC advances*. 2016. Vol. 6, no. 58. P. 52925–52936.

URL: <https://doi.org/10.1039/c6ra07031k>

124. Phenolic constituents and antioxidant properties of five wild species of *Physalis* (Solanaceae) / J. R. Medina-Medrano et al. *Botanical studies*. 2015. Vol. 56, no. 1. P. 24.

URL: <https://doi.org/10.1186/s40529-015-0101-y>

125. Zinc accumulation and synthesis of ZnO nanoparticles using physalis alkekengi L. / J. Qu et al. *Environmental pollution*. 2011. Vol. 159, no. 7. P. 1783–1788.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.016>

126. Synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) with improved anti-diabetic, antioxidant and anti-microbial activity from *Physalis minima* / V. Sekar et al. *Journal of king saud university - science*. 2022. Vol. 34. P. 102197.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102197>

127. Quince (*Cydonia oblonga*) seed hydrogel-based green synthesis of copper oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange / Tuba et al. *Desalination and water treatment*. 2024. Vol. 318. P. 100388.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100388>

128. Liaskovska M., Tatarchuk T., Kotsyubynsky V. Structure, adsorption properties and Fenton-like catalytic activity of cobalt ferrite nanoparticles synthesized with *Physalis* extract. *Physics and chemistry of solid state*. 2025. Vol. 26, no. 2. P. 216–230.

URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.216-230>

129. J. Rodriguez-Carvajal. Recent developments of the program FULLPROF, commission on powder diffraction. *IUCr Newsl*. 2001. Vol. 26. P. 12-19.

130. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of applied crystallography*. 1996. Vol. 29, no. 3. P. 301–303.

URL: <https://doi.org/10.1107/s0021889895014920>

131. Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites / T. R. Tatarchuk et al. *Journal of alloys and compounds*. 2017. Vol. 694. P. 777–791.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.067>

132. Seeramreddi K., Murali N., Rao M., Magnetic and DC Electrical resistivity properties of Cu doped $Mg_{0.6-x}Ni_{0.4}Cu_xFe_2O_4$ ferrite. *Malaysian J. Sci*. 2020. Vol. 63.

133. El-Ghazzawy E. H., Alamri S. N. NiCr_xFe_{2-x}O₄ ferrite nanoparticles and their composites with polypyrrole: synthesis, characterization and magnetic properties. *Bulletin of materials science*. 2015. Vol. 38, no. 4. P. 915–924.

URL: <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0938-4>

134. El-Ghazzawy E. H., Amer M. A. Structural, elastic and magnetic studies of the as-synthesized Co_{1-x}Sr_xFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of alloys and compounds*. 2017. Vol. 690. P. 293–303.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.135>

135. Spinel ferrite nanoparticles: synthesis, crystal structure, properties, and perspective applications / T. Tatarchuk et al. *Springer proceedings in physics*. Cham, 2017. P. 305–325.

URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_22

136. Kotsyubynsky V., Moklyak V., Hrubciak A. Synthesis and Mossbauer studies of mesoporous γ -Fe₂O₃. *Materials Science-Poland*. 2014. Vol. 32, no. 3. P. 481–486.

URL: <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0202-4>

137. Validity of the Néel-Arrhenius model for highly anisotropic Co_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles / T. E. Torres et al. *Journal of applied physics*. 2015. Vol. 118, no. 18. P. 183902.

URL: <https://doi.org/10.1063/1.4935146>

138. Kim Y. I., Kim D., Lee C. S. Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed matter*. 2003. Vol. 337, no. 1-4. P. 42–51.

URL: [https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(03\)00322-3](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(03)00322-3)

139. Mørup S. Mössbauer effect in small particles. *Hyperfine interactions*. 1990. Vol. 60, no. 1-4. P. 959–973.

URL: <https://doi.org/10.1007/bf02399910>

140. Removal of Reactive black 5 azo dye from aqueous solutions by a combination of reduction and natural adsorbents processes / W. Ben Mbarek et al. *Metals*. 2023. Vol. 13, no. 3. P. 474.

URL: <https://doi.org/10.3390/met13030474>

141. Magnetocrystalline and surface anisotropy in CoFe_2O_4 nanoparticles / A. Omelyanchik et al. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 7. P. 1288.

URL: <https://doi.org/10.3390/nano10071288>

142. De Biasi R. S., Cardoso L. H. G. A simple model for the magnetocrystalline anisotropy in mixed ferrite nanoparticles. *Physica B: condensed matter*. 2012. Vol. 407, no. 18. P. 3893–3896.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.06.017>

143. Temperature dependence of magnetic anisotropy of Ga-substituted cobalt ferrite / N. Ranvah et al. *Journal of applied physics*. 2008. Vol. 103, no. 7. P. 07E506.

URL: <https://doi.org/10.1063/1.2832503>

144. Mohapatra J., Xing M., Liu J. P. Inductive thermal effect of ferrite magnetic nanoparticles. *Materials*. 2019. Vol. 12, no. 19. P. 3208.

URL: <https://doi.org/10.3390/ma12193208>

145. Green synthesis of Co-Zn spinel ferrite nanoparticles: magnetic and intrinsic antimicrobial properties / A. Omelyanchik et al. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 21. P. 5014.

URL: <https://doi.org/10.3390/ma13215014>

146. Maiti D., Mukhopadhyay S., Devi P. S. Evaluation of mechanism on selective, rapid, and superior adsorption of Congo red by reusable mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2017. Vol. 5, no. 12. P. 11255–11267.

URL: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01684>

147. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres / M. Iram et al. *Journal of hazardous materials*. 2010. Vol. 181, no. 1-3. P. 1039–1050.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119>

148. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu / S. J. Allen et al. *Bioresource technology*. 2003. Vol. 88, no. 2. P. 143–152.

URL: [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(02\)00281-x](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(02)00281-x)

149. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of new materials based on xanthan gum and cobalt ferrite for dye adsorption / I. Spiridon et al. *Applied organometallic chemistry*. 2022. Vol. 36.

URL: <https://doi.org/10.1002/aoc.6670>

150. Synthesis-Dependent structural and magnetic properties of monodomain cobalt ferrite nanoparticles / A. Milutinović et al. *Metals*. 2024. Vol. 14, no. 7. P. 833.

URL: <https://doi.org/10.3390/met14070833>

151. Magnetic interactions versus magnetic anisotropy in spinel ferrite nanoparticles / G. Muscas et al. *IEEE magnetics letters*. 2019. Vol. 10. P. 1–5.

URL: <https://doi.org/10.1109/lmag.2019.2956908>

152. Microstructural evolution and its influence on the magnetic properties of CoFe₂O₄ powders during mechanical milling / B. H. Liu et al. *Physical review B*. 2006. Vol. 74, no. 18. P. 184427.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.184427>

153. Particle moment canting in CoFe₂O₄ nanoparticles / K. Hasz et al. *Physical review B*. 2014. Vol. 90, no. 18. P. 180405.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.90.180405>

154. O'Neill H.S.C., Navrotsky A. Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *Am. Mineral*. 1983. Vol. 68. P. 181–194.

155. Structural and magnetic properties of ultrafine CoFe₂O₄ nanoparticles / K. S. Rao et al. *Procedia materials science*. 2015. Vol. 10. P. 19–27.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.019>

156. Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*. 1985. Vol. 57, no. 4. P. 603–619.

URL: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

157. Amine-Functionalized and hydroxyl-functionalized magnesium ferrite nanoparticles for Congo red adsorption / C. Aoopngan et al. *ACS applied nano materials*. 2019. Vol. 2, no. 8. P. 5329–5341.

URL: <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01305>

158. Modulating mesoporous Co_3O_4 hollow nanospheres with oxygen vacancies for highly efficient peroxydisulfate activation / J. Hu et al. *Chemical engineering journal*. 2020. Vol. 400. P. 125869.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125869>

159. Rondinone A. J., Samia A. C. S., Zhang Z. J. Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Applied physics letters*. 2000. Vol. 76, no. 24. P. 3624–3626.

URL: <https://doi.org/10.1063/1.126727>

160. Correlating size and composition-dependent effects with magnetic, mössbauer, and pair distribution function measurements in a family of catalytically active ferrite nanoparticles / A. L. Tiano et al. *Chemistry of materials*. 2015. Vol. 27, no. 10. P. 3572–3592.

URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00767>

161. Larkin P. Introduction. Infrared and Raman spectroscopy. *Elsevier*. 2011. P. 1–5.

URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386984-5.10001-1>

162. Cozzolino D. The role of visible and infrared spectroscopy combined with chemometrics to measure phenolic compounds in grape and wine samples. *Molecules*. 2015. Vol. 20, no. 1. P. 726–737.

URL: <https://doi.org/10.3390/molecules20010726>

163. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes et al. *Pure and applied chemistry*. 2015. Vol. 87, no. 9-10. P. 1051–1069.

URL: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

164. 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: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>

165. Tatarchuk T. Studying the defects in spinel compounds: discovery, formation mechanisms, classification, and influence on catalytic properties. *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14, no. 20. P. 1640.

URL: <https://doi.org/10.3390/nano14201640>

166. Surface lewis acidity of periphery oxide species as a general kinetic descriptor for CO₂ hydrogenation to methanol on supported copper nanoparticles / J. Kim et al. *ACS catalysis*. 2019. Vol. 9, no. 11. P. 10409–10417.

URL: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02412>

167. Zecchina A., Lamberti C., Bordiga S. Surface acidity and basicity: General concepts. *Catalysis today*. 1998. Vol. 41, no. 1-3. P. 169–177.

URL: [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00047-9](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00047-9)

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

1. Tatarchuk T., **Liaskovska M.**, Kotsyubynsky V., Bououdina M. (2018). Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using *Cydonia oblonga* extract: structural and Mössbauer studies. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 672(1), 54-66. (SCOPUS, Web of Science, Q3)
DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542107>
URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85067282295&origin=recordpage>
ISSN: 1542-1406
2. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T., Bououdina M., Mironyuk I. (2019). Green Synthesis of Magnetic Spinel Nanoparticles. *Springer Proceedings in Physics*, 222, 389 -398. (SCOPUS)
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_25.
URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85072107511&origin=recordpage>
ISSN: 0930-8989
3. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T. (2021). Green synthesis of zinc ferrite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 719(1), 45–52. (SCOPUS, Web of Science, Q4)
DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862459>
URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85112726742&origin=recordpage>
ISSN: 1542-1406
4. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T., Kotsyubynsky V., Ersteniuk H. (2021). Zn-doped CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized Using Ginkgo Biloba Extract: Cation

Distribution, Mossbauer Studies and Application for Water Treatment. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(4), 792-803. **(SCOPUS, Web of Science, Q4)**

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.792-803>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85123095767&origin=recordpage>

ISSN: 1729-4428

5. **Liaskovska M.** (2024). Adsorption Properties of Magnetic CoFe₂O₄ Based Spinel Nanoparticles. *Springer Proceedings in Physics*, 253, 171-184. **(SCOPUS, Web of Science)**

DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-67519-5_13

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85209820934&origin=recordpage>

ISSN: 0930-8989

6. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T., Kotsyubynsky V. (2025). Green Synthesis of Cobalt–Zinc Ferrites and Their Activity in Dye Elimination via Adsorption and Catalytic Wet Peroxide Oxidation. *Metals*, 15(1), 44. **(SCOPUS, Web of Science, Q2)**

DOI: <https://doi.org/10.3390/met15010044>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85215809363&origin=recordpage>

ISSN 2075-4701

7. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T., Kotsyubynsky V. (2025). Structure, adsorption properties and Fenton-like catalytic activity of cobalt ferrite nanoparticles synthesized with Physalis extract. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(2), 216-230. **(SCOPUS, Web of Science, Q3)**

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.216-230>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105011050607>

ISSN 1729-4428

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (тези доповідей на конференціях):

1. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R., Kotsyubynsky V.O. (May 21 – 25, 2018). Plant-mediated synthesis of Cobalt ferrite nanoparticles. *International Conference "Electronic processes in organic and inorganic materials" (ICEPOM 11)*, Ivano-Frankivsk (Ukraine). P. 174.
URL: https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/icepom-11_abstract-book-final.pdf
2. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R. (August 27-30, 2018). Green synthesis and characterization of Zn-doped cobalt ferrites nanoparticles using Ginkgo biloba leaf extract. *VI International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2018)*, Kyiv (Ukraine). P.90
URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/nano-2018.pdf>
3. **Лясковська М.Р.**, Татарчук Т.Р. (24-25 жовтня, 2019). Методи синтезу наночастинок $ZnFe_2O_4$ для екологічних та біомедичних застосувань. *Науково-практична конференція з міжнародною участю «Бабенківські читання»*, Івано-Франківськ (Україна). С.-71
URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/babenkivski-chytannia-2019.pdf>
4. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R., Mironyuk I.F. (August 27 – 30, 2019). Adsorption properties of green synthesized cobalt-zinc ferrites. *VII International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)*, Lviv (Ukraine). P. 349
URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/nano-2019.pdf>
5. **Liaskovska M.**, Tatarchuk T. (June 1 – 5, 2020). Green synthesis and adsorption properties of cobalt ferrites *International Conference "Electronic processes in organic and inorganic materials" (ICEPOM 12)*, Kamianets-Podilskiy (Ukraine). P . 295

URL: https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/icepom-12_abstract-book-final-2.pdf

6. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R. (August 16 – 19, 2023). Green synthesized of cobalt ferrites using different types of plant extracts. *International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials "(NANO-2023)*, Bukovel (Ukraine). P.139

URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/nano2023-2.pdf>

7. **Liaskovska M.R.**, Tatarchuk T. R. (August 21– 24, 2024). Green synthesis and characterization of Zn-Co ferrite nanoparticles. *The international research and practice conferense "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2024)*, Uzhhorod (Ukraine). P. 350

URL: <https://chemcenter.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/154/2025/05/nano-2024-2.pdf>

8. **Liaskovska M.** (9 квітня, 2025). The effect of phyto-reducant on the structure, morphology and adsorption-catalytic properties of cobalt ferrite. *IX Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*, Житомир (Україна). матеріали конференції. С. 60

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/43582/1/1.pdf>

Результати дисертаційної роботи Лясковської Марії на тему «“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових феритів» впроваджено в науково-навчальний процес кафедри біологічної та медичної хімії імені академіка Г.О. Бабенка, Івано-Франківського національного медичного університету, що підтверджено актом впровадження від 2.06.2025 р:



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

- 1. Пропозиція для впровадження:** результати дисертаційної роботи Лясковської Марії «“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових феритів»
- 2. Установа-розробник:** Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Факультет природничих наук, кафедра хімії, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька 2016, 76000.
- 3. Розробник:** Ляковська Марія Романівна.
- 4. Джерела інформації:**
 1. M. Liaskovska, T. Tatarchuk, V. Kotsyubynsky Green Synthesis of Cobalt–Zinc Ferrites and Their Activity in Dye Elimination via Adsorption and Catalytic Wet Peroxide Oxidation// *Metals*. – 2025. V.15, №1:44. (SCOPUS, Web of Science, Q1).
DOI: <https://doi.org/10.3390/met15010044>
URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85215809363&origin=recordpage>
 2. M. Liaskovska, T. Tatarchuk, V. Kotsyubynsky, H. Ersteniuk, Zn-doped CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized Using Ginkgo Biloba Extract: Cation Distribution, Mossbauer Studies and Application for Water Treatment // *Phys. Chem. Solid State*. – 2021. V. 22, №4. –P.792-803. (SCOPUS, Web of Science, Q3).
DOI: <https://doi.org/10.15330/pess.22.4.792-803>
URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85123095767&origin=recordpage>
- 5. Базова установа, яка проводить впровадження:** кафедра біологічної та медичної хімії імені академіка Г. О. Бабенка, Івано-Франківський національний медичний університет.
- 6. Термін впровадження:** 2024-2025 навчальний рік.
- 7. Форма впровадження:** в науково-навчальний процес кафедри кафедри біологічної та медичної хімії імені академіка Г. О. Бабенка.
- 8. Ефект від впровадження.** Результати дисертаційної роботи Марії Лясковської доцільно впровадити в навчальний процес університету з метою: поглиблення знань студентів про сучасні екологічно безпечні технології синтезу функціональних наноматеріалів та їх застосування в медико-біологічній практиці. Оновлення змісту лекційних і практичних занять з дисциплін «Медична хімія», «Біоорганічна хімія», де розглядаються питання очищення води, каталізу, адсорбції. Використання методичних підходів дисертації для формування у студентів міждисциплінарних компетентностей (хімія – медицина – екологія). Залучення студентів до науково-дослідної роботи з тематики застосування наноматеріалів у медицині й охороні довкілля.
- 9. Зауваження, пропозиції:** не вносилися

Відповідальний за впровадження:
Завідувач кафедри біологічної та медичної хімії
імені академіка Г. О. Бабенка,
Івано-Франківського національного
медичного університету
доктор біологічних наук, професор

Ганна Ерстениук

Ганна ЕРСТЕНИУК