

На правах рукописи



Немкова Диана Игоревна

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА
НИКЕЛЯ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск - 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: **Сайкова Светлана Васильевна**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Сачков Виктор Иванович**
доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский государственный университет», заведующий лабораторией «Инновационно-технологический центр» Сибирского физико-технического института

Воронина Светлана Юрьевна
кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», старший научный сотрудник научной лаборатории «Высокомолекулярные соединения»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «16» декабря 2025 года в 12-00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, на сайтах ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН <http://icct.ru/about/dissovet/dissertatsii-i-obyavleniya-o-zashchite/>.

Автореферат разослан «___» 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук

 Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее десятилетие стремительно развиваются исследования в области получения гибридных наночастиц (нч), являющихся комбинацией различных по составу и типу наноструктур. Интерес к таким веществам определяется свойствами и функциями, которые приобретает гибридный материал в результате объединения исходных компонентов. Подобные наночастицы незаменимы в биологии и медицине, сенсорных технологиях, «зеленой химии», микроэлектронике, катализе. Так, наноструктуры с магнитными наночастицами, которые могут контролироваться внешним магнитным полем, используют в качестве контрастных агентов в магниторезонансной томографии (МРТ) либо для адресной доставки лекарств.

Отличным кандидатом для применения в качестве магнитного ядра является феррит никеля, характеризующийся значительной термической и химической стабильностью, а также проявляющий различные магнитные свойства (суперпарамагнетизм, ферримагнетизм) в зависимости от размера, структуры и морфологии его наночастиц. Наличие золота в структуре гибридных наноматериалов наделяет их присущими наночастицам золота свойствами - низкой цитотоксичностью, высокой электрической и тепловой проводимостью, химической инертностью и устойчивостью в биологических средах. А присутствие в нанокompозитах полупроводников открывает возможности их использования для разрушения опасных для окружающей среды соединений. Кроме того, магнитные гибридные наночастицы могут быть легко отделены от реакционной смеси под действием магнитного поля.

Характеристики гибридных материалов и их свойства напрямую зависят от состава, морфологии, поверхностного заряда и размера магнитного ядра, поэтому в ходе синтеза наночастиц феррита никеля необходимо выдерживать определенные реакционные параметры процесса и понимать, как влияют различные факторы на свойства полученных частиц.

Основными способами синтеза наночастиц феррита никеля являются следующие: твердофазный, золь-гель, синтез в микроэмульсиях, сольвотермальный и метод щелочного соосаждения. Все они хотя и обладают вполне определенными достоинствами, имеют ряд недостатков, таких как трудоемкость и дороговизна, длительность процесса, загрязнение продуктов примесями осадителя, а также сложность контроля размера получаемых частиц. Во многих работах процесс синтеза не оптимизирован, а условия его проведения выбираются случайным образом. Всё это делает работу, направленную на оптимизацию получения наночастиц феррита никеля, выявление закономерностей и условий данного процесса, а также их влияния на свойства образующихся материалов актуальной.

Целью работы является оптимизация условий получения однородных наноразмерных частиц феррита никеля и исследование их влияния на свойства данного материала и гибридных наночастиц на его основе.

Задачи исследования:

1. Изучить влияние реакционных параметров и определить оптимальные условия синтеза однородных наноразмерных частиц феррита никеля различными способами (щелочное, анионообменное, борогидридное осаждение) с использованием метода математического планирования и обработки результатов экспериментов (ДФЭ 2⁷⁻⁴).

2. Исследовать физико-химические свойства полученных наночастиц NiFe_2O_4 с применением комплекса современных методов исследования.

3. Определить влияние характеристик (элементного состава, длины углеводородной цепи, природы функциональных групп) аминокислоты (восстановителя золота (III)) и условий получения магнитных ядер на количественный состав и морфологию гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$.

4. Получить нанокompозиты $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ и провести их характеризацию комплексом физических методов исследования.

5. Изучить фотокаталитическую активность NiFe_2O_4 и всех полученных гибридных частиц на примере фотодеградация красителя кристаллического фиолетового и подобрать оптимальные составы композитов для эффективного проведения фотокаталитической реакции.

Научная новизна работы. Впервые показано, что применение борогидридного соосаждения ионов Ni(II) , Fe(III) в гидротермальных условиях значительно снижает температуру (до $90\text{ }^\circ\text{C}$) и давление (до 1 атм.) образования никелевой феррошпинели.

Впервые показана возможность получения гибридных наночастиц на основе феррита никеля и золота действием аминокислот (L-триптофана, глицина, L-серина, L-метионина), выступающих в роли стабилизатора, модификатора поверхности и восстановителя золота. В ходе систематического исследования влияния природы аминокислоты, метода и условий синтеза феррита никеля на характеристики гибридных материалов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ показано, что, в зависимости от свойств магнитного ядра (размера, заряда и состава поверхности), количества стадий осаждения золота и природы применяемого восстановителя, образуются различные гибридные наноматериалы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, отличающиеся наноструктурой (инкрустированные частицы или типа «ядро-оболочка»), размером наночастиц золота и их поверхностной плотностью.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) впервые установлено, что в наночастицах $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Au}$ типа «ядро-оболочка», полученных L-метионином и L-триптофаном, наблюдается перенос избыточного отрицательного заряда (электронов) с поверхностных атомов кислорода в NiFe_2O_4 на золотую оболочку, что доказывает прочное связывание наночастиц Au^0 с поверхностью магнитного ядра.

Показано, что присутствие метионина на поверхности отрицательно заряженных гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ увеличивает их сорбционные свойства по отношению к катионному красителю кристаллическому фиолетовому, за счет его адсорбции на поверхности отрицательно заряженных композитов, а также снижает фотокаталитическую активность вследствие связывания аминокислотой фотогенерированных носителей зарядов.

Практическая значимость работы. Разработан новый метод синтеза суперпарамагнитных наночастиц феррита никеля с медианным размером 2,7 нм – осаждение борогидридом натрия, защищенный патентом РФ № 2801852, позволяющий в отличие от альтернативных методов синтеза получать феррошпинель при $90\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении без стадии прокаливания.

Разработан новый способ получения ферримагнитных наночастиц феррита никеля, в основе которого лежит анионообменное соосаждение ионов Ni(II) , Fe(III) с использованием сильноосновной анионообменной смолы АВ-17-8 в ОН-форме с последующей термообработкой при $650\text{ }^\circ\text{C}$ (Патент РФ № 2771498), позволяющий

получать однородные по составу, размеру и морфологии частицы, не содержащие примесей.

Предложены методики получения композитных материалов на основе феррита никеля и благородных металлов (Au, Ag), имеющих различное строение: наночастицы с инкрустированной металлическими зародышами поверхностью; частицы типа «ядро-оболочка»; нч металла, равномерно распределенные в матрице магнитного материала.

Подобран состав магнитного фотокатализатора и определены условия эффективной (более 95 % за 40 мин) фотокаталитической дегградации кристаллического фиолетового.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Оптимальные условия синтеза наноразмерного феррита никеля, полученного различными методами (щелочное, анионообменное, борогидридное осаждение), а также уравнения регрессии, отражающие влияние реакционных параметров на размер частиц и выход фазы NiFe_2O_4 .

2. Данные о составе, структуре, морфологии, размере, дзета-потенциале, оптических и магнитных свойствах наночастиц NiFe_2O_4 , полученных пятью способами: щелочным осаждением в присутствии и без окислителя, анионообменным осаждением, борогидридным осаждением в присутствии и без полиэтиленимина.

3. Результаты изучения влияния природы аминокислоты и условий получения магнитных ядер на количественный состав и морфологию гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$.

4. Данные о составе, структуре, морфологии нанокompозитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

5. Результаты изучения фотокаталитической активности всех полученных частиц и оптимизированные условия эффективного проведения фотодегградации красителя кристаллического фиолетового.

Личный вклад автора состоит в систематизации литературных данных по теме диссертации, в проведении основного объема описанных экспериментальных работ, анализе, обработке и интерпретации данных о свойствах синтезированных материалов, подготовке и оформлении публикаций. Совместно с научным руководителем и коллегами интерпретированы данные физико-химических методов анализа. Постановка задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходили при непосредственном участии автора.

Достоверность и обоснованность научных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием в работе современных физико-химических методов анализа и согласованием с литературными данными.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийской научно-практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья» (г. Красноярск, 2018 г., 2019 г., 2020 г., 2021 г.); Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (г. Красноярск, 2018 г.); X международном конгрессе «Цветные металлы и минералы – 2018» (г. Красноярск, 2018 г.); XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (г. Санкт-Петербург,

2018 г.); Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективныи Свободныи» (г. Красноярск, 2020 г., 2023 г.); Всероссийской научно-практической конференции, в рамках Международного научно-практического форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука XXI века» (г. Красноярск, 2022 г., 2023 г.); Международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» (г. Красноярск, 2022 г., 2023 г., 2024 г.); X Всероссийской конференции (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (г. Санкт-Петербург, 2023 г.); XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2023 г.); XVII Всероссийской научно-практической конференция «Химическая наука и образование Красноярья» (г. Красноярск, 2024 г.).

Публикации Основные результаты диссертационной работы изложены в 21 научной публикации, в том числе в 6 статьях в журналах из перечня ВАК, WoS, Scopus и 2 патентах РФ.

Объем и структура работы Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы из 236 наименований. Работа изложена на 181 странице, включает 60 рисунков, 37 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации обобщены литературные данные по получению и применению наноразмерных частиц феррита никеля, а также гибридных материалов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. Рассмотрены основные положения и особенности фотокаталитических реакций. Показано, что наночастицы (нч) феррита никеля являются востребованным материалом, а определение оптимальных условий его получения является актуальной задачей. Установлено, что получение гибридных материалов в первую очередь зависит от адсорбции на поверхности магнитного ядра (феррита никеля) частиц второго компонента (зародыши Me^0 , ионы, оксидные нч). На данные процессы напрямую влияют характеристики поверхности феррита (значение дзета-потенциала, плотность гидроксильного покрова и/или присутствие функционализаторов), которые также зависят от метода и условий получения наночастиц феррита никеля. На основании проведенного в обзоре анализа сформулированы конкретные цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе изложены методики получения исследуемых материалов, изучения их элементного состава, структуры, морфологии, определения фотокаталитических, оптических, электронных и магнитных свойств. Описаны условия характеристики образцов следующими методами: рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-Фурье спектроскопия, УФ-видимая спектроскопия, фотонно-корреляционная спектроскопия (ФКС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в комплексе с энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРС) и электронной микродифракцией, вибрационная магнитометрия.

В третьей главе изложены основные результаты и приводится их обсуждение. Раздел 3.1 посвящен оптимизации условий получения наночастиц феррита никеля. Синтез нч NiFe_2O_4 проводили пятью способами: щелочным

осаждением без и в присутствии окислителя, анионообменным осаждением с использованием анионита в ОН-форме, борогидридным осаждением без и в присутствии полиэтиленimina (ПЭИ) (образцы Ф1-Ф5 соответственно).

Для каждого способа проводили поиск оптимальных условий с использованием метода математического планирования и обработки результатов дробного факторного эксперимента (ДФЭ 2^{7-4} , 1/16 реплики полного факторного эксперимента, табл. 1), позволяющего при существенном уменьшении числа опытов получить регрессионную модель, описывающую влияние на целевую функцию сразу семи факторов, характеризующих условия процесса. В качестве целевых функций математических моделей выбрали размер частиц (d , для моделей 1,2,4), массовую долю фазы NiFe_2O_4 , определенную методом РФА (p , % - модели 2,3,4) и степень седиментационной устойчивости золя за 1 ч, рассчитанную по данным оптической спектрофотометрии ($\varphi = \frac{A}{A_0} \cdot 100$ %, модель 5), а в качестве независимых переменных - факторы, уровни варьирования которых представлены в табл. 2.

В соответствии с матрицей ДФЭ (табл. 1) провели три серии по 8 опытов и на основании полученных данных вывели математические модели (уравнения регрессии, табл. 2), в результате анализа которых определили оптимальные условия синтеза монофазного наноразмерного феррита никеля (рис. 2). На основе изученных закономерностей разработаны упрощенные схемы получения наночастиц NiFe_2O_4 всеми вышеупомянутыми методами, две из которых (для анионообменного и борогидридного осаждения), защищенные патентами РФ (№2771498, №2801852), приведены на рис. 1.

Таблица 1 - Стандартная матрица планирования ДФЭ 2^{7-4}

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+

Размер частиц, а также их свойства довольно сильно отличаются в зависимости от метода синтеза (табл. 3). Ферриты Ф1, Ф2, полученные щелочным осаждением при высокой концентрации NaOH, имеют значительный отрицательный дзета-потенциал ($-14,6 \pm 0,7$ мВ для Ф1 и $-15,3 \pm 0,6$ для Ф2), что может быть объяснено адсорбцией ОН-групп на поверхности частиц. В то же время, дзета-потенциал поверхности феррита Ф3, полученного анионообменным осаждением, осуществляющимся при pH = 6, близок к нулю. Образцы Ф4-Ф5, синтезированные борогидридным осаждением, имеют положительный заряд поверхности, вероятно, вследствие сорбции катионов металлов.

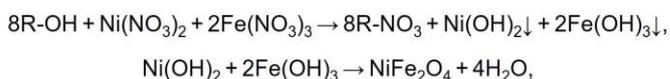
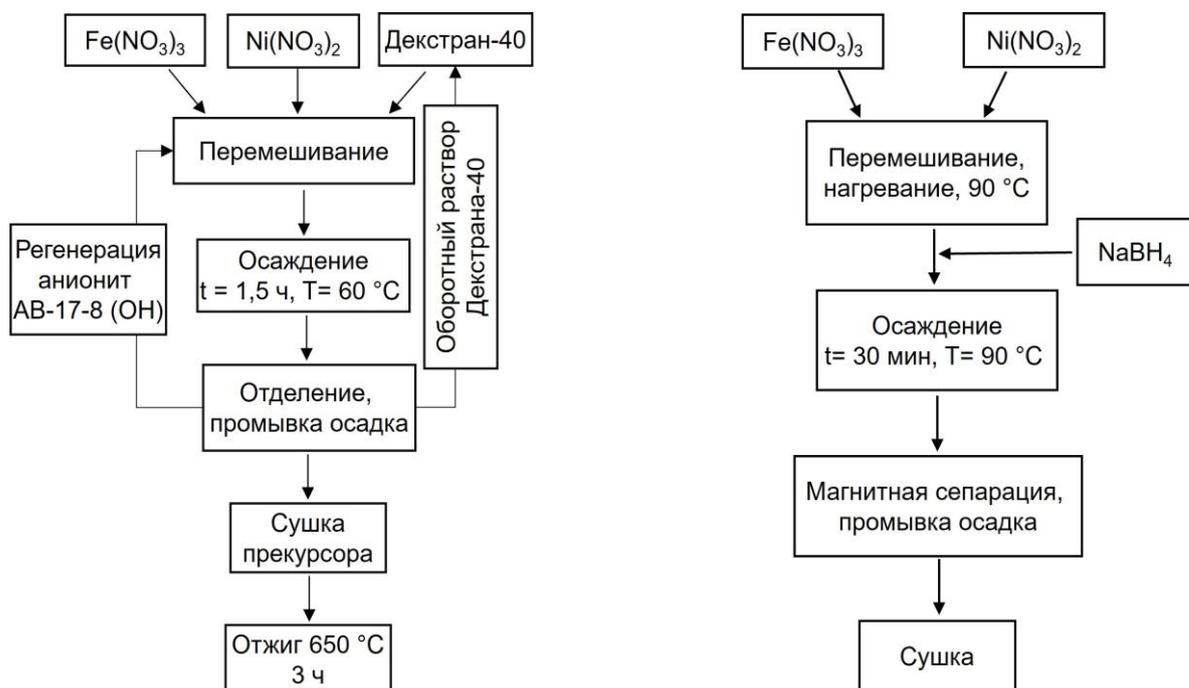
Таблица 2 – Значения независимых переменных и полученные уравнения регрессии

Факторы	X ₁		X ₂		X ₃		X ₄		X ₅		X ₆		X ₇	
	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Модель 1	C(Ni ²⁺ /Fe ³⁺), М		C _{NaOH} , М		n(ЦТАБ)/ n(Ni ²⁺ +Fe ³⁺)		рН		Т, °С		τ, ч		V _{винной кислоты} , МЛ	
	0,4/0,8	0,2/0,4	4	1	1/20	1/60	10	12	60	25	0,5	0,1	0	5
	Уравнение регрессии: $d = 413 - 8X_1 + 13X_2 + 42X_3 - 12X_4 - 11X_5 + 11X_6 + 25X_7$													
Модель 2	τ, ч		Барботаж воздухом		n(NaOH)/ n(Ni ²⁺ +Fe ²⁺)		Т, °С		C _{NaOH} , М		V _{H₂O₂} , мл		C _М , М	
	0,3	0,1	+	-	4,0	2,4	80	25	4	1	0	0,4	0,8	0,4
	$d = 20,0 - 1,5X_2 + 3,2X_4 - 3,8X_6 + 1,1X_7,$ $p = 92,3 - 3,6X_1 - 4,1X_2 - 3,5X_4 - 1,7X_6$													
Модель 3	Анионит		Т, °С		ω _{декстр} , %		Избыток анионита		Природа аниона		Ледяная баня		τ, ч	
	АВ-16ГС	АВ-16-8	25	60	10	0	1,5	1,0	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	+	-	1,5	3,0
	$p = 59,8 - 16,7X_1 - 8,5X_2 + 3,1X_3 + 11,1X_4 + 6,4X_6$													
Модель 4	C(Ni ²⁺ /Fe ³⁺), М		Т, °С		τ, ч		C _{NaBH₄} , М		m _{NaNO₃} , Г		Природа аниона		m _{Na₃Cit} , Г	
	0,1/0,2	0,04/0,08	130	90	0,5	6	1,0	0,1	2	0	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	0,1	0,0
	$p = 71,2 + 14,5X_1 + 8,7X_2 + 5,7X_3 + 5,7X_4 + 8,7X_5 + 14,5X_6 - 28,8X_7;$ $d = 13,6 + 4,4X_1 + 4,7X_2 + 5,7X_4 + 3,7X_5$													
Модель 5	V _{ПЭИ} , мл		τ ₁ , ч		τ ₂ , ч		Молекулярная масса ПЭИ, г/моль		C(Ni ²⁺ /Fe ³⁺), М		V _{раствора} , мл		X ₁ *X ₂ *X ₃	
	0,5	0,3	2	1	2	1	60000	2000	0,08/0,16	0,04/0,08	80	40	+	-
	$\varphi = 79,4 + 4,0X_2 - 5,8X_4 - 2,4X_5$													

С – концентрация, Т – температура, τ – время синтеза (после добавления ПЭИ – τ₁, после добавления NaBH₄ – τ₂), n – число моль, V – объем, m – масса, ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмония.

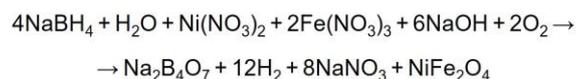
Таблица 3 – Оптимальные условия получения наночастиц $NiFe_2O_4$

Метод синтеза	Шифр образца	Оптимальные условия	
Щелочное осаждение	Ф1	$C(Ni(NO_3)_2) = 0,4 \text{ M};$ $C(Fe(NO_3)_3) = 0,8 \text{ M};$ $C(NaOH) = 1 \text{ M};$ $n(\text{ЦТАБ})/n(Ni^{2+}+Fe^{3+}) = 1/60;$	pH 10; Температура 25 °С; Время 5 мин; $V_{\text{винной кислоты}} = 5 \text{ мл.}$
Щелочное осаждение в присутствии окислителя	Ф2	$C(NiSO_4, FeSO_4) = 0,4 \text{ M};$ $C(NaOH) = 1 \text{ M};$ $V(35\% \text{ H}_2\text{O}_2) = 0,4 \text{ мл};$ $n(NaOH)/n(Ni^{2+} + Fe^{2+}) = 2,4;$	pH 10 Температура 25 °С; Время 5 мин.
Анионообменное осаждение	Ф3	$C(Ni(NO_3)_2) = 0,4 \text{ M};$ $C(Fe(NO_3)_3) = 0,8 \text{ M};$ $V(10\% \text{ декстрана-40}) = 20 \text{ мл};$ Анионит АВ-17-8 (ОН);	Температура 60 °С; Время 1,5 ч; Охлаждение на ледяной бане.
Борогидридное осаждение	Ф4	$C(Ni(NO_3)_2) = 0,1 \text{ M};$ $C(Fe(NO_3)_3) = 0,2 \text{ M};$ $C(NaBH_4) = 1 \text{ M};$	Температура 90 °С; Время 30 мин;
Борогидридное осаждение в присутствии ПЭИ	Ф5	$C(Ni(NO_3)_2) = 0,04 \text{ M};$ $C(Fe(NO_3)_3) = 0,08 \text{ M};$ $m(\text{ПЭИ (2000 г/моль)}) = 0,4 \text{ г};$	Температура 90 °С; Время 3 ч.



где R-OH, R-NO₃ – анионит в OH- и NO₃-форме

(а)



(б)

Рисунок 1 – Упрощенные схемы синтеза наночастиц феррита никеля методами анионообменного (а) и борогидридного (б) осаждения

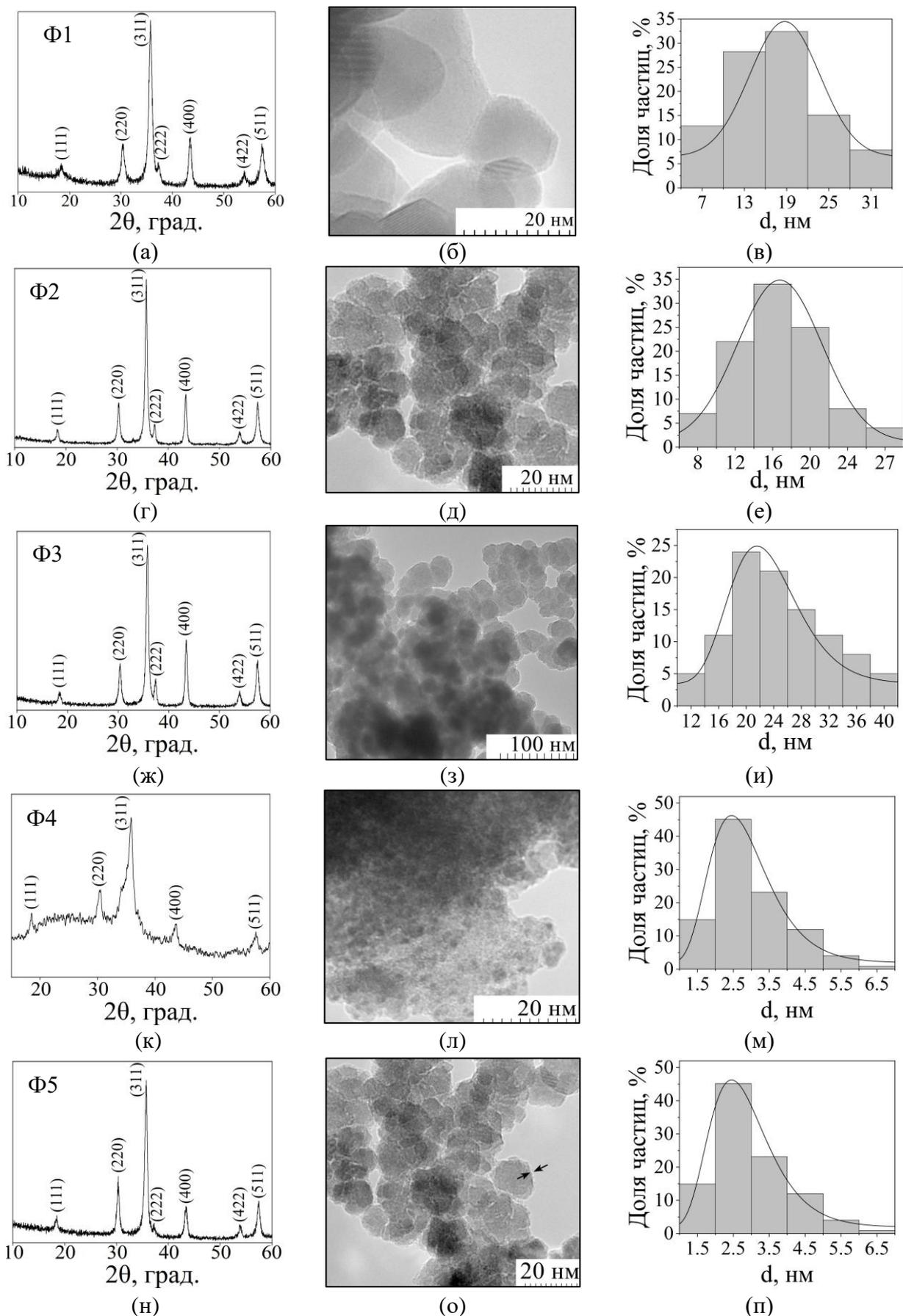


Рисунок 2 – Дифрактограммы, микрофотографии (ПЭМ) и распределения частиц по размерам (в,е,и,м,п) образцов Ф1 (а,б,в), Ф2 (г,д,е), Ф3 (ж,з,и), Ф4 (к,л,м), Ф5 (н,о,п)

Таблица 4 – Свойства образцов феррита никеля Ф1-Ф5

	Размер частиц (d), нм			ζ - потенциал, мВ (рН = 6)	$S_{\text{поверх.}}$, м ² /г (БЭТ)	E_g , эВ	Магнитные свойства		
	$d_{\text{крист.}}$	$d_{\text{ПЭМ}}$	$d_{\text{гидр.}}$				Нс, Э	Ms, эме/ г	Mr, эме/ г
Ф1	17,4 ± 0,8	18,0 ± 0,8	222 ± 15	-14,6	21,3	2,3	167	35	6,3
Ф2	13,6 ± 0,4	15,9 ± 1,1	194 ± 12	-15,3	-	1,8	112	32	5,6
Ф3	20,4 ± 1,0	22,7 ± 1,0	215 ± 3	-0,6	-	2,2	230	28	5,4
Ф4	7,1 ± 1,6	2,7 _{медиан.}	1420 ± 74	20,0	41,1	2,1	18,3	13,9	0,8
Ф5	16,1 ± 0,8	13,7 _{медиан.}	477 ± 6	33,0	-	1,6	-	-	-

$d_{\text{крист.}}$ – размер области когерентного рассеяния, $d_{\text{ПЭМ}}$ – размер нч, определенный методом просвечивающей электронной микроскопии, $d_{\text{гидр.}}$ – гидродинамический диаметр частиц, Нс – коэрцитивная сила, Ms – намагниченность насыщения, Mr – остаточная намагниченность, E_g – ширина запрещенной зоны, медиан. – медианный размер

Раздел 3.2 посвящен исследованию магнитных, оптических и электронных свойств полученных наночастиц феррита никеля. На электронных спектрах поглощения (ЭСП) (рис. 3) гидрозолей всех образцов наблюдается значительное поглощение во всей области спектра, связанное как с процессами диффузного рассеяния, так и разрешенными электронными переходами в полупроводниках, характерными для ионов никеля (II) в октаэдрическом окружении (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{g}({}^3P)$). Кроме того, абсорбция света связана с переходами электронов в феррите между валентной зоной и зоной проводимости. Ширина запрещенной зоны, определенная по методу Тауца, находится в диапазоне от 1,6 до 2,3 эВ (табл. 4).

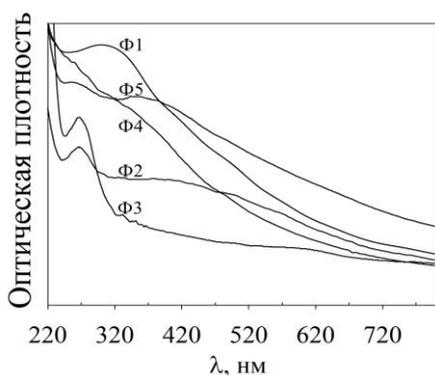


Рисунок 3 – ЭСП образцов Ф1-Ф5

Намагниченность $NiFe_2O_4$ обусловлена ионами Ni^{2+} в октаэдрических позициях ($\mu=2,83$ мБ), поскольку спины ионов Fe^{3+} ($\mu=5,92$ мБ), равномерно распределенных между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, взаимодействуют антиферромагнитно. Вид удельных кривых намагничивания образцов Ф1-Ф3 (рис. 4а-в) типичен для магнитомягкого ферритмагнетика. При уменьшении диаметра нч, коэрцитивная сила феррита снижается и в случае образца Ф4 (рис. 3г), размер частиц которого

менее характерного диаметра, наблюдается суперпарамагнетизм, что открывает новые возможности для использования наночастиц феррита в качестве сенсоров и сканеров, магнитных носителей для адресной доставки лекарственных средств и др.

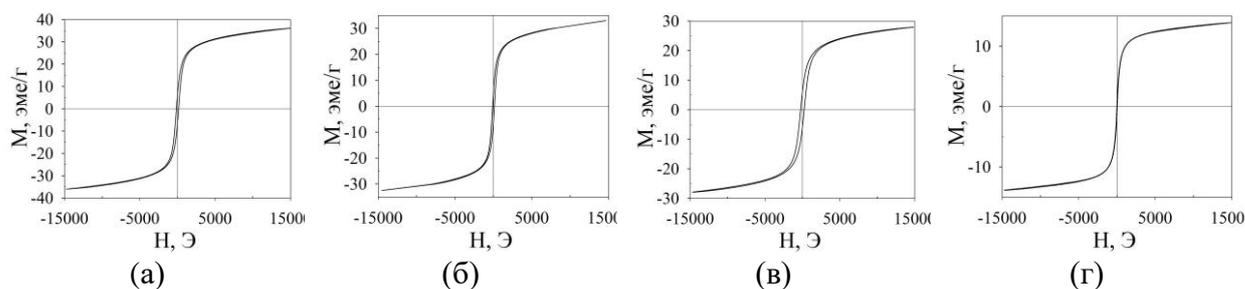


Рисунок 4 – Кривые намагничивания образцов Ф1-Ф4

В главе 4 описано получение гибридных частиц, сочетающих магнитную природу феррита никеля с плазмонными свойствами золота и серебра или полупроводниковыми – оксида цинка. В разделе 4.1 исследовано влияние природы аминокислоты и метода получения наночастиц феррита никеля на характеристики $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. Исходя из литературных данных и предварительных экспериментов, для восстановления HAuCl_4 выбрали аминокислоты различных типов: серусодержащую аминокислоту L-метионин (Met) и не содержащие в своем составе серу нейтральные алифатические – глицин (Gly), L-серин (Ser) и отрицательную ароматическую аминокислоту L-триптофан (Tryp). Благодаря разнообразию функциональных групп, аминокислоты способны прочно связываться как с магнитным ядром, так и с нч металла.

Состав поверхности и химическое состояние элементов в полученных образцах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ были исследованы методом РФЭС (рис. 5). Максимум N 1s в спектрах всех образцов, за исключением полученного глицином, указывает на эффективную адсорбцию аминокислот на поверхности феррита никеля.

Содержание золота на поверхности феррита никеля, (табл. 5) зависит от природы используемой аминокислоты. Неэффективная адсорбция глицина приводит к низкой концентрации золота ($\text{Au}/\text{Ni} < 0,1$) в образце (рис. 5а). Максимальное содержание золота наблюдается в случае метионина, что, вероятно, обусловлено прочной дативной связью S-Au.

РФЭС-спектры высокого разрешения Au $4f_{7/2,5/2}$ (рис. 6а,б) образцов, синтезированных глицином и L-серином, совпадают со спектрами элементного золота. В то время как спектры наночастиц, полученных триптофаном и L-метионином (рис. 6в,г), идентичны и могут быть описаны тремя компонентами с энергиями связи, приведенными в табл. 6. Основной дублет с энергией связи Au $4f_{7/2}$ около 84 эВ соответствует металлическому золоту; компонент при 85 эВ обусловлен адсорбированными ионами $[\text{AuCl}_2]^-$ или сульфидом золота(I). Третий дублет (Au^{0-}) имеет энергию 83,10 эВ в случае L-метионина и 83,29 эВ для наночастиц, полученных L-триптофаном. Такой значительный (на 1 эВ) отрицательный сдвиг энергии связи Au $4f_{7/2}$ по сравнению с металлическим золотом связывают с процессом переноса электронов с феррита, а именно с кислородных вакансий, на частицы золота.

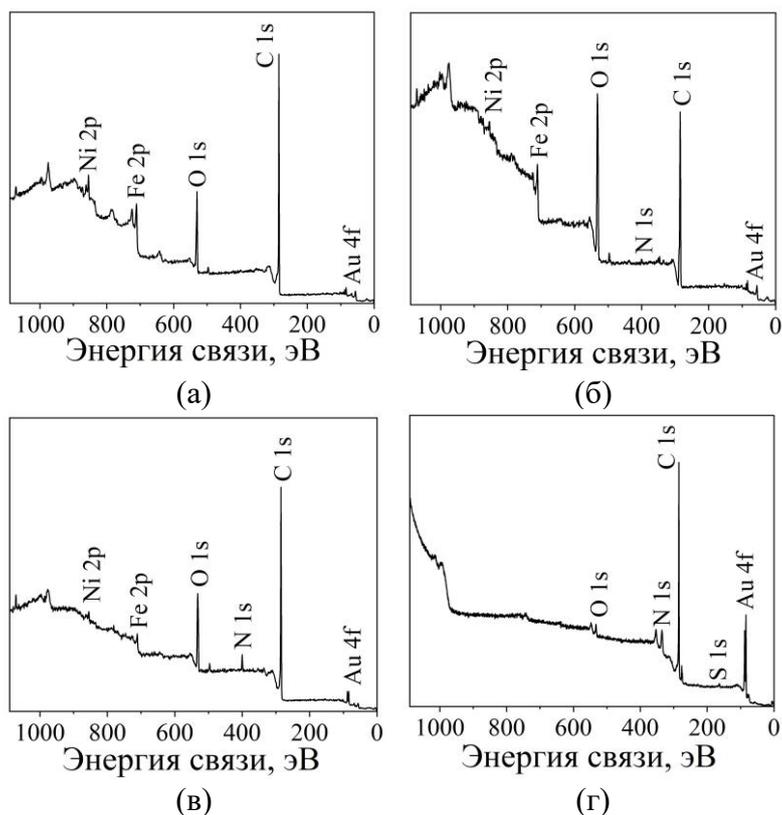


Рисунок 5 – РФЭС-спектры наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$, полученных (а) Gly, (б) Ser, (в) Tryp, (г) Met

Таблица 5 – Количественный состав поверхности гибридных частиц $\Phi1/Au$, определенный методом РФЭС

Элемент	Относительная концентрация, ат. %			
	Аминокислота			
	Л-серин	Л-триптофан	Глицин	Л-метионин
Au	0,9	0,7	<0,1	2,9
Ni	1,9	0,7	0,9	0,9
Fe	4,5	1,5	2,5	1,9
O	44,4	27,5	15,0	30,5
N	2,2	2,1	-	0,4
C	46,1	67,5	81,5	61,8
S	-	-	-	1,6
Au/Ni	0,5	1	<0,1	3,2

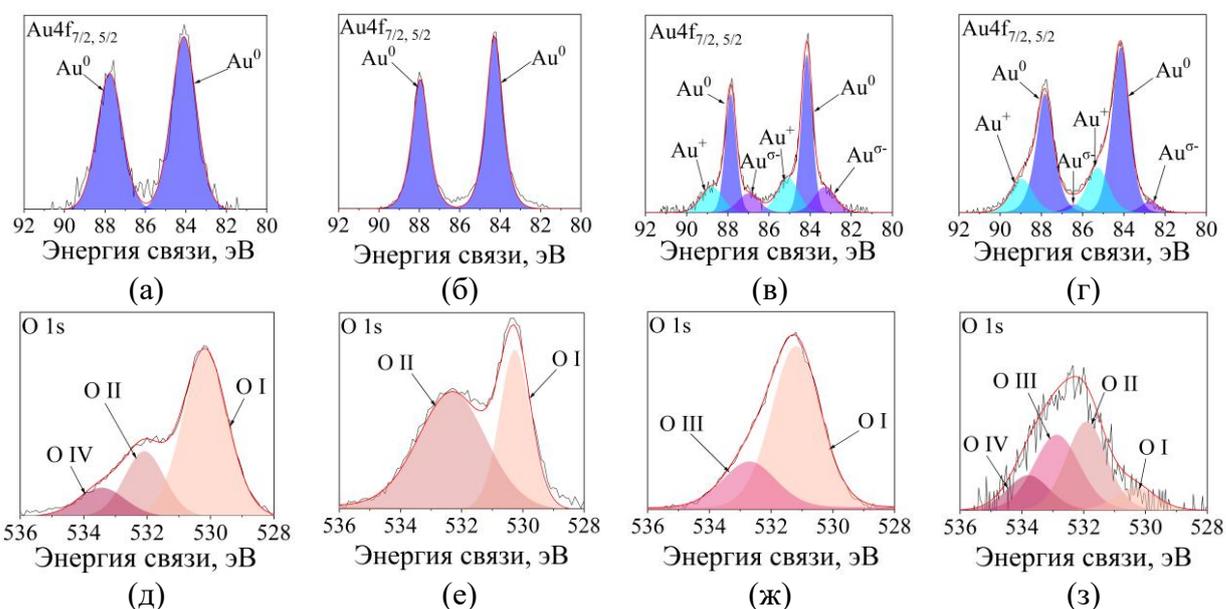


Рисунок 6 – РФЭС-спектры $Au\ 4f$ (а-г) и $O\ 1s$ (д-з) наночастиц $\Phi1/Au$, полученных с использованием (а,д) глицина, (б,е) L-серина, (в,ж) L-триптофана, (г,з) L-метионина

Таблица 6 – Относительные концентрации (%) различных форм золота и энергии связи максимумов $Au\ 4f_{7/2}$

Аминокислота	Au^0		$Au(I)$		$Au^{\sigma-}$	
	$E_{св.}, \text{эВ}$	%	$E_{св.}, \text{эВ}$	%	$E_{св.}, \text{эВ}$	%
Глицин	83,93	100,0	-	-	-	-
Л-триптофан	84,16	57,8	85,08	24,4	83,3	17,8
Л-серин	84,10	100,0	-	-	-	-
Л-метионин	84,15	71,3	85,27	24,3	83,10	4,4

Наличие кислородных вакансий в решетке наночастиц феррита никеля и перенос электронной плотности с подложки на частицы золота подтверждается РФЭС-спектрами высокого разрешения $O\ 1s$ (рис. бд-з, табл. 7). Форма линий $O\ 1s$ во всех спектрах сложная и состоит из нескольких максимумов между 530 и 534 эВ (энергия связи и отнесения приведены в табл. 7). В случае нч, полученных действием Met и Trypt, наблюдается положительный сдвиг $E_{св.}$ компонента $O\ I$ на 0,44 эВ и 0,80 эВ соответственно, что обусловлено наличием кислородных дефектов в

оксидной матрице и указывает на перенос заряда с кислорода на атомы золота и прочную связь Au с магнитным ядром.

Таблица 7 – Относительные концентрации (%) различных форм кислорода и энергии связи максимумов O 1s

Аминокислота	O I		O II		O III		O IV	
	Е _{св.} (эВ)	%						
Глицин	530,17	65,0	532,08	23,0	-	-	533,63	12,0
L-триптофан	531,20	76,2	-	-	532,81	23,8	-	-
L-серин	530,26	38,0	532,30	62,0	-	-	-	-
L-метионин	530,84	13,5	532,02	33,0	532,96	34,3	533,92	19,2

O I - кислород в матрице Ni/Fe-O, O II и O III - C-OH/C-O- в -COOH/-COO группах аминокислот, O IV – кислород адсорбированной воды.

Размер и морфология наночастиц золота также зависят от используемой аминокислоты (рис. 7). В случае Gly наблюдается образование отдельных нч золота с медианным размером 44 нм. В продукте, полученном действием Трип, также формируются крупные частицы золота ($d_{\text{медиан.}} = 204$ нм), однако структура частиц отличается: на рентгеновских картах распределения элементов (рис. 8), видно, что в случае триптофана, в отличие глицина, золото локализовано в той же области пространства, что и сигналы железа и никеля. Это свидетельствует об образовании непрерывной золотой оболочки на поверхности многочисленных агломерированных кристаллитов NiFe₂O₄.

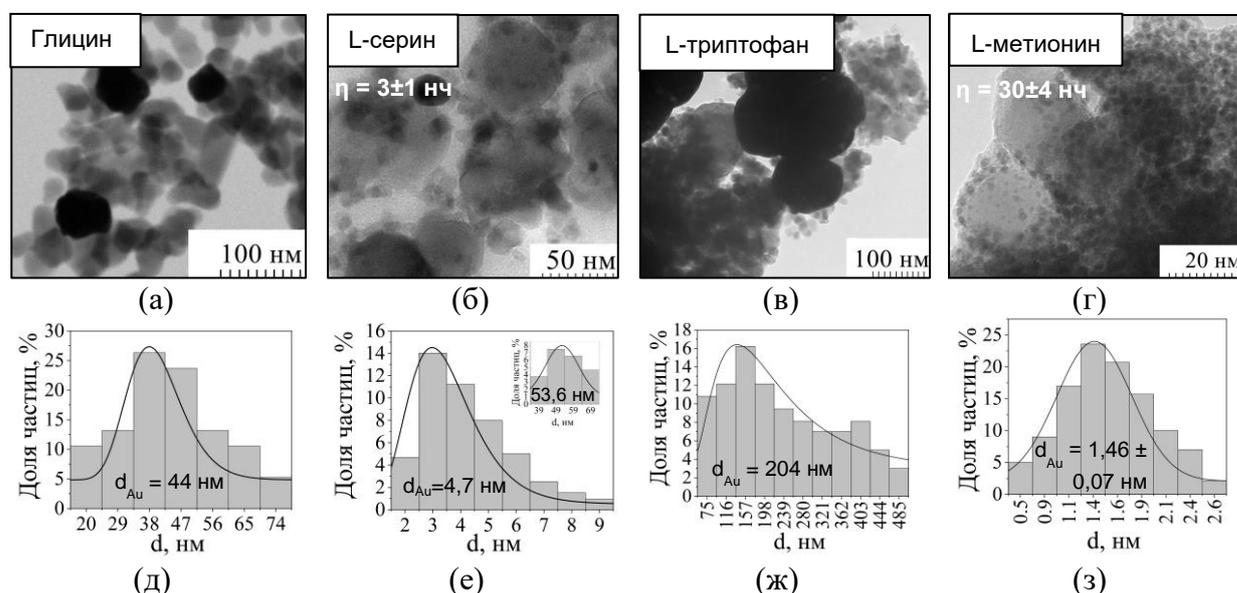


Рисунок 7 - ПЭМ-изображения ФI/Au и распределения наночастиц Au⁰ по размерам для образцов, полученных с использованием (а,д) Gly, (б,е) Ser, (в,ж) Трип, (з,з) Met

Восстановление золота Ser приводит к образованию как мелких золотых зерен со средним размером $5,7 \pm 0,4$ нм, так и крупных частиц золота размером $53,6 \pm 4,9$ нм (бимодальное распределение по размерам). Met образует только мелкие золотые нч ($1,46 \pm 0,07$ нм), кроме того, плотность покрытия (η) золотыми зародышами поверхности этого образца гораздо выше (30 ± 4), чем материала, приготовленного с использованием серина (3 ± 1).

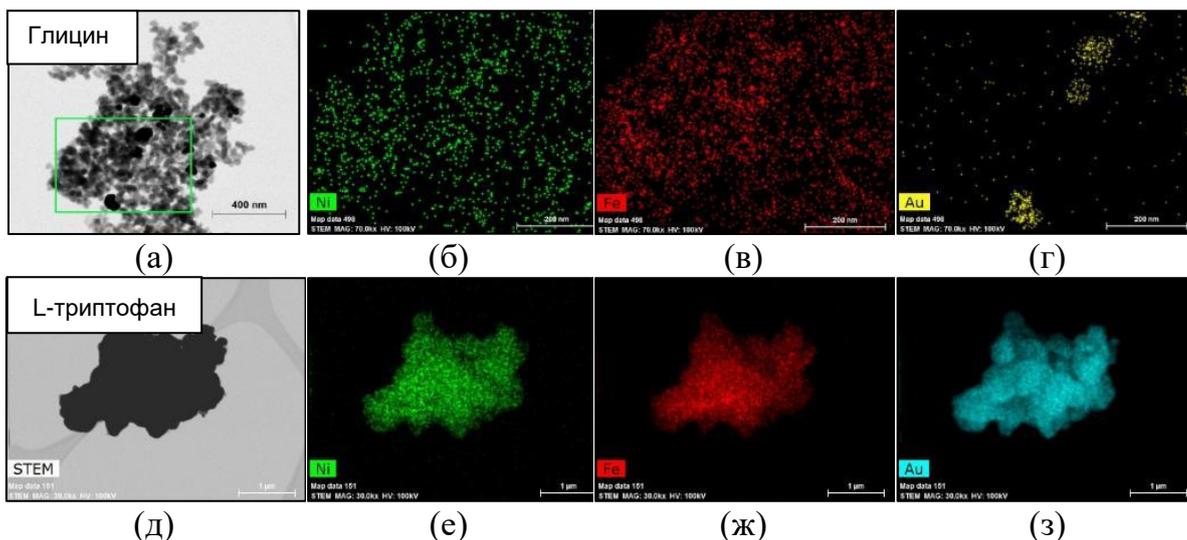


Рисунок 8 - Микрофотографии (СПЭМ, а, д) и рентгеновские карты распределения Ni, Fe и Au в образцах Ф1/Au, полученных с использованием Gly (а-з) и Trp (д-з)

Для изучения влияния метода получения наночастиц феррита никеля на синтез $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ проводили восстановление серебра L-метионином вследствие его прочного связывания как с ферритом, так и с металлом. Для ферритов Ф1-Ф2 наблюдается лишь инкрустация поверхности золотыми зернами ~ 2 нм (рис. 9); отрицательный заряд поверхности наночастиц Ф1 и Ф2 уменьшает адсорбцию AuCl_4^- и, следовательно, количество осажденного Au^0 (табл. 8). В случае феррита, полученного анионообменным соосаждением (Ф3), с зарядом поверхности близким к нулю, количество золота в гибридных частицах возрастает: формируются как более крупные золотые зерна (рис. 9в), так и субмикронные частицы (рис. 9г) типа ядро-оболочка ($\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Au}$).

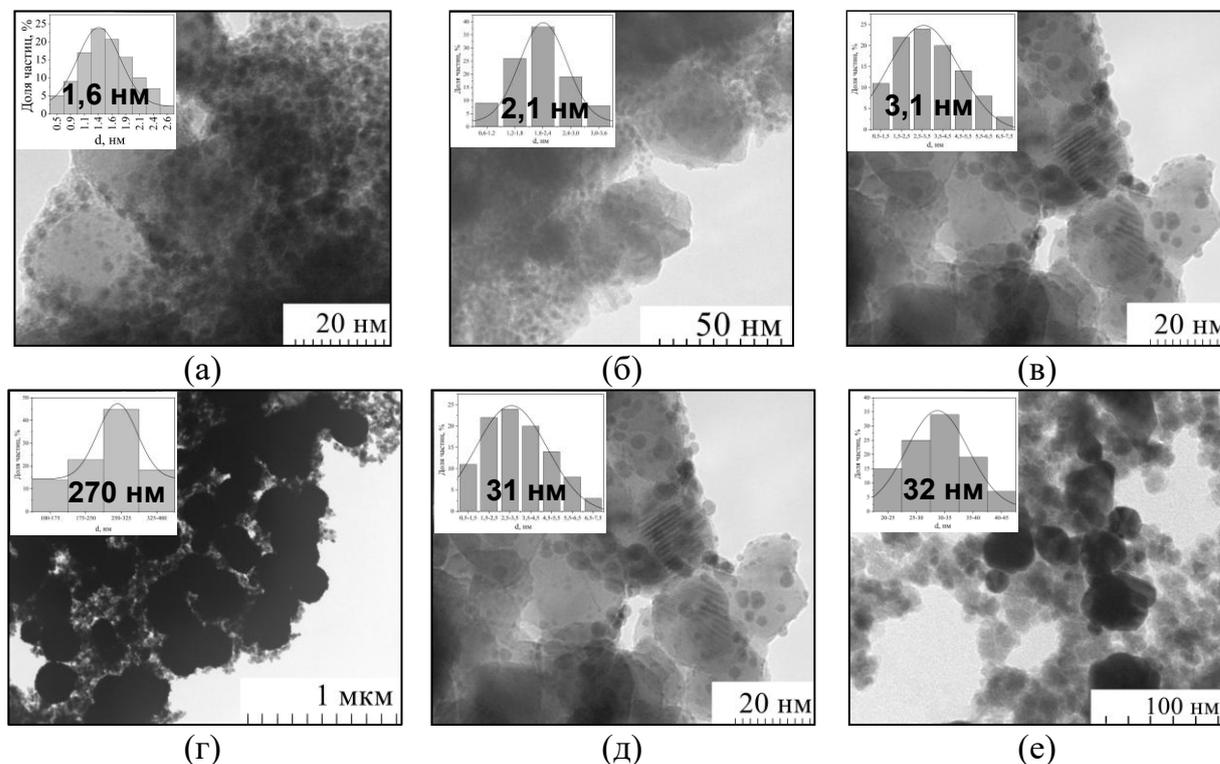


Рисунок 9 - Микрофотографии Ф1/Au (а), Ф2/Au (б), Ф3/Au (в,г), Ф4/Au (д), Ф5/Au (е)

В случае образцов Ф4-Ф5, полученных методом борогидридного осаждения, золото восстанавливается в виде отдельных частиц ~30 нм (табл. 8). Подобное явление может быть объяснено высокой адсорбцией отрицательно заряженных комплексов золота на положительно заряженной поверхности феррита.

Таблица 8 - Влияние ζ -потенциала наночастиц $NiFe_2O_4$ на свойства гибридных материалов

Образец	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5
ζ -потенциал $NiFe_2O_4$, мВ	-14,6±0,7	-15,3±0,6	-0,6±0,3	20,0±0,8	33,0±0,7
Морфология частиц	Инкрустированные		Инкрустированные Ядро-оболочка	Отдельные частицы	
d_{Au} , нм	1,6±0,2	2,1±0,3	3,1 _{медиан.} ; 270±20	31±4	32±4
η , нч/400 нм ²	30±4	28±4	20±3	-	-

Исследование влияния количества стадий восстановления золота проводили на феррите Ф2, заменяя исходный материал инкрустированными магнитными ядрами (рис. 10). Вторая стадия осаждения золота приводит как к росту золотых зерен до 5 нм, так и формированию сплошной золотой оболочки. На третьей стадии все инкрустированные нч «дорастают» до частиц типа ядро-оболочка размером около 130 нм. Таким образом, для формирования золотой оболочки на ядрах, полученных щелочным осаждением и имеющих отрицательный заряд, необходимо три стадии осаждения, тогда как в случае феррита Ф3 частицы $NiFe_2O_4@Au$ образуются уже на первой стадии.

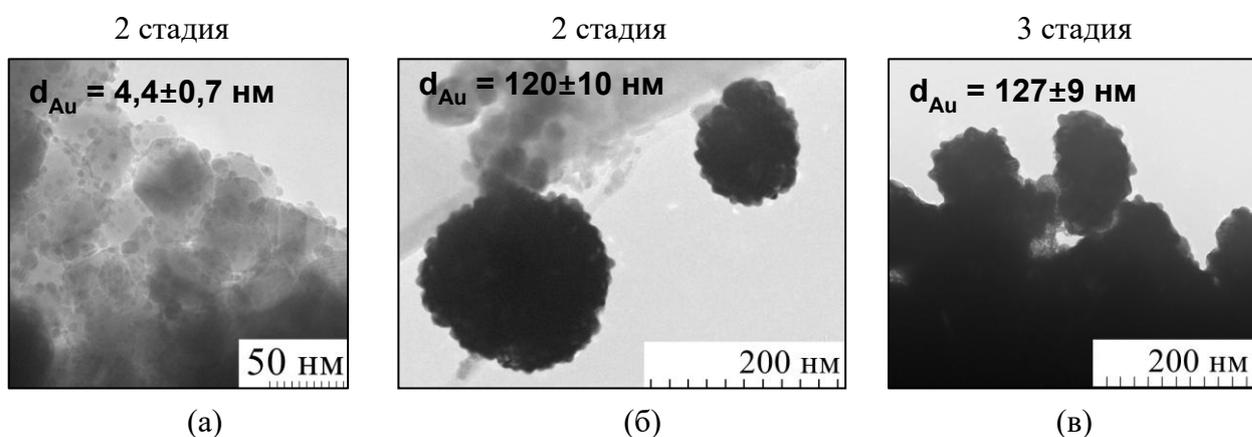


Рисунок 10 – Микрофотографии Ф2/Au после двух (а,б) и трёх (в) стадий синтеза

Следует отметить, что во всех полученных гибридных материалах нч золота хорошо закреплены и не отделяются от магнитного ядра под действием магнитного поля, а также в ходе постсинтетической обработки.

Таким образом, тип гибридных частиц (инкрустированные или «ядро-оболочка») и плотность покрытия золотом феррита никеля зависят от метода синтеза магнитных ядер, а именно, от поверхностного заряда феррита никеля, количества стадий осаждения золота и природы применяемого восстановителя.

Раздел 4.2 посвящен получению гибридных наночастиц $NiFe_2O_4/Ag$ на основе образца Ф1. Наночастицы $\Phi1/Ag1_{met.}$ и $\Phi1/Ag2_{met.}$ синтезировали путем восстановления ионов серебра различных концентраций (табл. 9) метионином. На

картах распределения элементов (рис. 11) все металлы (серебро, никель и железо) в полученных материалах локализованы в одной области пространства, при этом Ag равномерно распределено на поверхности феррита никеля. Однако плотность покрытия невелика – 3-5 нч на 400 нм² поверхности, что, вероятно, связано с меньшей по сравнению с золотом ($E^0 = +1,00$ В) окислительной способностью ионов серебра ($E^0 = +0,80$ В) и их меньшим сродством к сере.

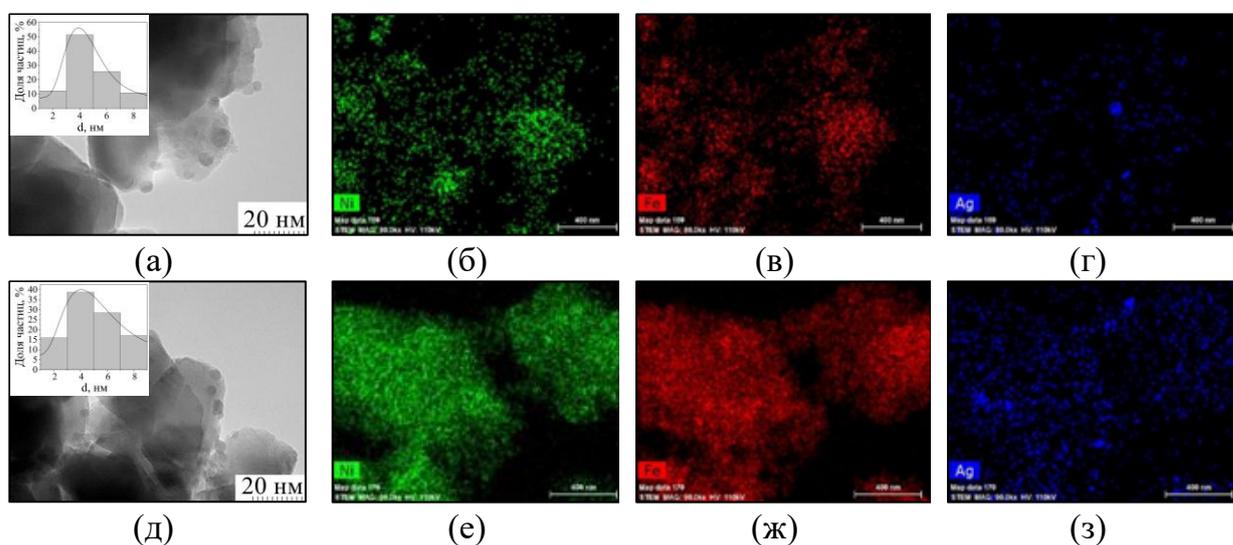


Рисунок 11 - Микрофотографии и рентгеновские карты распределения Ni, Fe и Ag нч $\Phi 1/Ag 1_{мет.}$ (а-г), $\Phi 1/Ag 2_{мет.}$ (д-з), полученных восстановлением L-метионином

Таблица 9 - Условия получения и состав гибридных частиц $NiFe_2O_4/Ag$

Образец	$\Phi 1/Ag 1_{мет.}$	$\Phi 1/Ag 2_{мет.}$	$\Phi 1/Ag 1_{п.}$	$\Phi 1/Ag 2_{п.}$	$\Phi 1/Ag 3_{п.}$	$\Phi 1/Ag 4_{п.}$
Метод синтеза	Восстановление метионином		Пропитка с прокаливанием			
$C(AgNO_3), M$	0,010	0,10	0,001	0,010	0,020	0,025
$\omega(Ag)_{введ.}, \%$	1,3	11,5	1,2	11,2	20,1	24,0
$\omega(Ag)_{найд.}, \%$	0,4	4,0	1,1	12,1	18,4	24,2
$\chi(Ag)$	0,01	0,09	0,02	0,23	0,33	0,41

На основании количественного анализа ионов серебра в растворе после получения гибридных частиц было установлено, что на поверхности феррита никеля осаждается только около 35 % металла, введенного в систему. Чтобы избежать значительных потерь серебра, для получения частиц $NiFe_2O_4/Ag$ использовали метод пропитки. К навеске феррита добавляли раствор нитрата серебра (табл. 9), нагревали при перемешивании до полного испарения жидкости, после чего осадок переносили в тигель и прокаливали 1 ч при 350 °С. Данный метод практически полностью исключает потери металла в процессе синтеза и позволяет контролировать количественный состав получаемых гибридных наночастиц. На дифрактограммах всех материалов (рис. 12) присутствуют максимумы, соответствующие как ферриту никеля, так и металлическому серебру.

Как и в случае материалов, полученных восстановлением серебра метионом, на микрофотографиях (ПЭМ, рис. 13) образца $\Phi 1/Ag3_n$ видны частицы феррита никеля инкрустированные нч Ag размером 5,6 нм, плотность покрытия составляет 2 ± 1 нч на 400 нм^2 . Кроме того, присутствуют отдельные крупные наночастицы серебра. Данные микродифракции электронов и энергодисперсионного микроанализа (рис. 13в-ж) подтверждают получение гибридных частиц $NiFe_2O_4/Ag^0$.

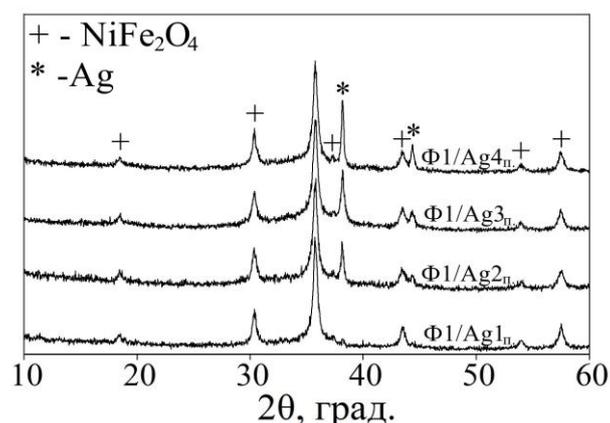


Рисунок 12 – Дифрактограммы образцов

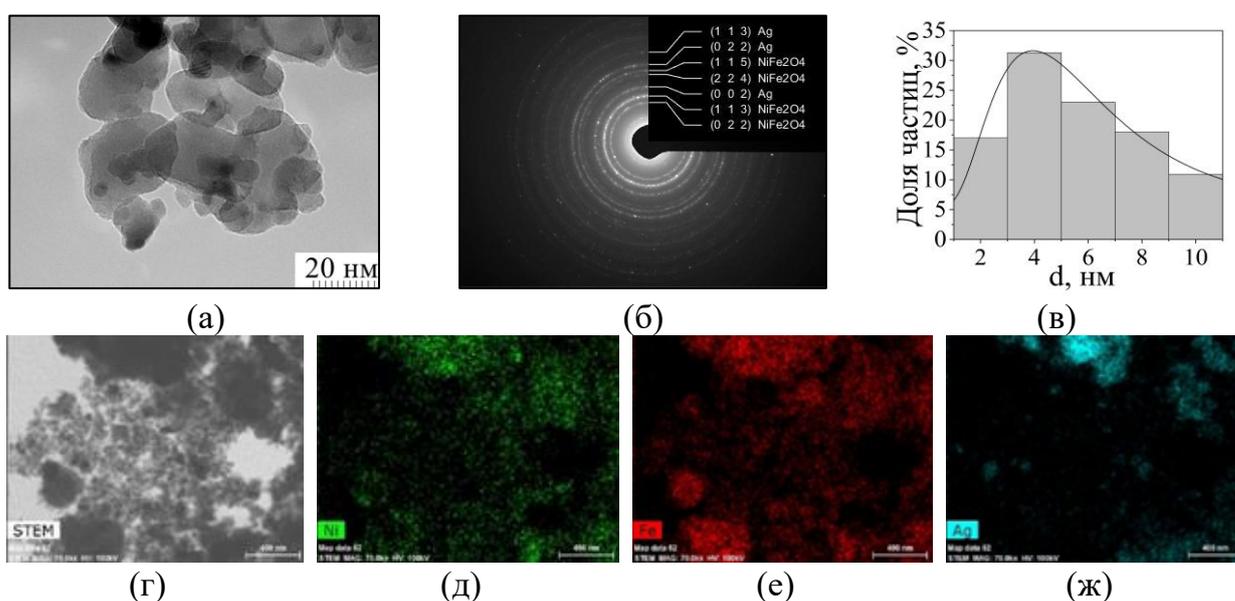


Рисунок 13 – Микрофотографии (а,г), распределение по размерам нч серебра (б), картина микродифракции электронов и рентгеновские карты распределения элементов (д-ж) для образца $\Phi 1/Ag3_n$.

Для получения частиц $NiFe_2O_4/ZnO$ (раздел 4.3) смесь порошков $\Phi 1$ и оксида цинка гомогенизировали ультразвуком в течение 30 мин, высушивали и прокачивали при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 10). На дифрактограммах полученных образцов (рис. 14а) присутствуют рефлексы, соответствующие фазам замещенного феррита $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (JCPDS 77-9650) и оксида цинка, кроме того, видна небольшая примесь гематита. Уточнение состава и параметров ячеек полученных материалов (программа Topas 3) показало, что в процессе высокотемпературной обработки часть цинка из оксида диффундирует в решетку феррита никеля, замещая никель в октаэдрах MO_6 . Поскольку радиус цинка в октаэдрическом окружении (0,74 нм) несколько выше радиуса никеля (0,69 нм), внедрение цинка в решетку феррита никеля приводит к увеличению размеров его ячейки (рис. 14б). Повышение мольной доли (χ) введенного ZnO более 0,36 не влияет на размер ячейки вследствие ограниченного замещения. Все полученные материалы проявляют значительные магнитные свойства и поэтому могут быть выделены путем магнитной сепарации.

Таблица 10 – Условия синтеза и состав наночастиц $NiFe_2O_4/ZnO$

	$NiFe_2O_4$	$\Phi 1/ZnO1$	$\Phi 1/ZnO2$	$\Phi 1/ZnO3$	$\Phi 1/ZnO4$	$\Phi 1/ZnO5$
$\chi(ZnO)_{введ.}$	-	0,28	0,36	0,54	0,70	0,77
$\omega(ZnO)_{введ.}$	-	11,0	16,4	28,4	44,0	54,2
$\omega(ZnO)_{найд.}$	-	2,0	5,3	23,6	46,8	61,1
$\omega(Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4)$	-	94,4	93,1	72,5	50,4	37,7
$\omega(Fe_2O_3)$	-	3,6	1,6	3,9	2,7	1,2
$a(NiFe_2O_4), \text{ \AA}$	$8,357 \pm 0,001$	$8,377 \pm 0,002$	$8,392 \pm 0,001$	$8,392 \pm 0,001$	$8,392 \pm 0,001$	$8,388 \pm 0,002$

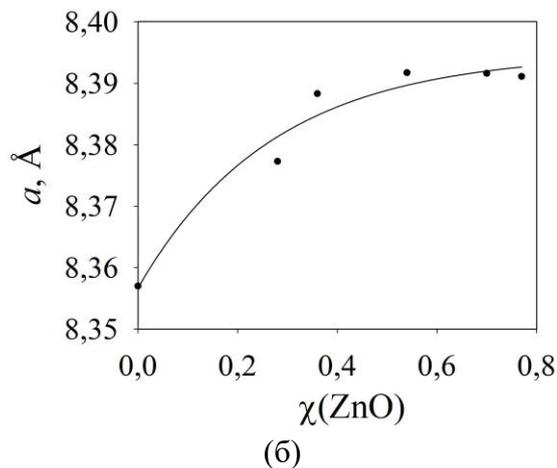
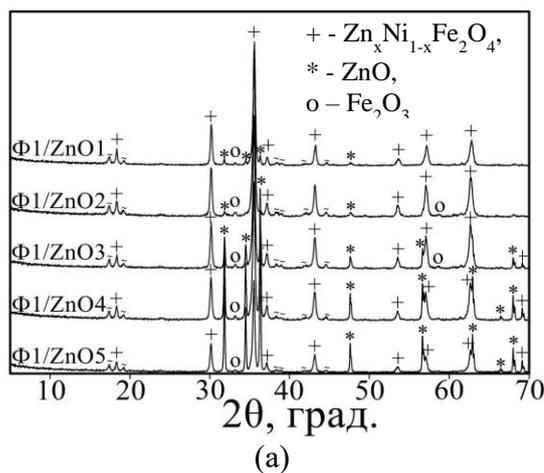


Рисунок 14 - Дифрактограммы нч $NiFe_2O_4/ZnO$ (а) и зависимость параметра решетки шпинели от мольной доли ZnO (б)

Фотокаталитическую активность всех гибридных материалов исследовали (раздел 4.4) на примере фотодеградации органического красителя – кристаллического фиолетового (КФ), который широко используется в бактериологии, аналитической химии, а также для окрашивания различных материалов, что может приводить к загрязнению используемым красителем окружающей среды.

Чистый феррит никеля не показывает фотокаталитической активности (рис. 15), что связано с характерной для него быстрой электронно-дырочной рекомбинацией. Для образца $\Phi 1/Au$ наблюдается резкое уменьшение концентрации КФ в течение «темновой» стадии, что связано с адсорбцией катионного красителя на поверхности наночастиц за счёт электростатических сил ($\zeta = -14,7$ мВ) и большой площади поверхности ($S_{БЭТ} = 41,1$ м²/г).

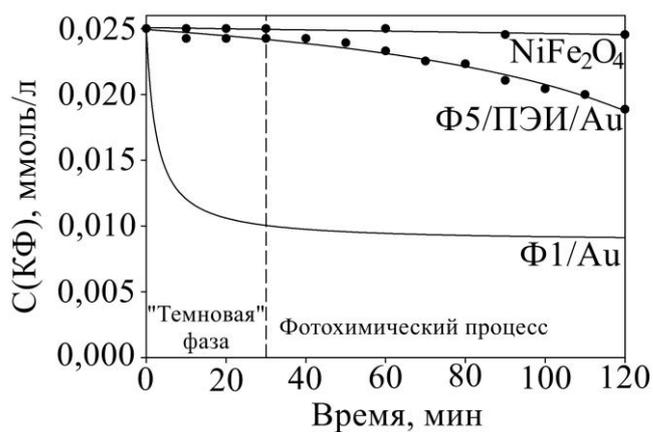


Рисунок 15 – Кинетические кривые деградации КФ для образцов $NiFe_2O_4$, $\Phi 5/ПЭИ/Au$, $\Phi 1/Au$

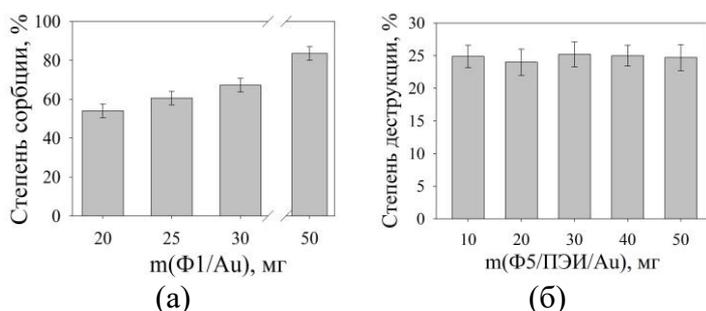


Рисунок 16 - Влияние массы образцов на адсорбцию (а) или деструкцию (б) красителя

Увеличение массы $\Phi 1/\text{Au}$ приводит к закономерному росту адсорбции КФ. При использовании не содержащего метионин образца $\Phi 5/\text{ПЭИ}/\text{Au}$, имеющего близкий к нулю ζ -потенциал, сорбция красителя не превышает 4 %, а дальнейшее воздействие ультрафиолетового излучения приводит к частичному разложению КФ: 25 % за 90 мин (рис. 15), причем фотокаталитическая активность не увеличивается при изменении массы катализатора (рис. 16). Ограниченная фотокаталитическая активность частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, вероятно, связана с образованием барьера Шоттки, препятствующего эмиссии захваченного электрона с поверхности золота.

Гибридные частицы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, полученные методом пропитки с последующим прокаливанием, практически не сорбируют краситель в «темновой» фазе (рис. 17). Зависимость концентрации раствора кристаллического фиолетового от времени в присутствии всех образцов имеет линейный характер, что часто наблюдается для фотохимических реакций. При увеличении количества серебра в составе фотокатализатора увеличивается его активность. Так, для образца $\Phi 1/\text{Ag}4_{\text{п}}$, содержащего 24 масс.% серебра, полное разложение красителя происходит за 40 мин процесса (масса фотокатализатора – 50 мг). Серебро, осажденное на поверхности полупроводника, облегчает перенос электронов и уменьшает их потерю вследствие рекомбинации.

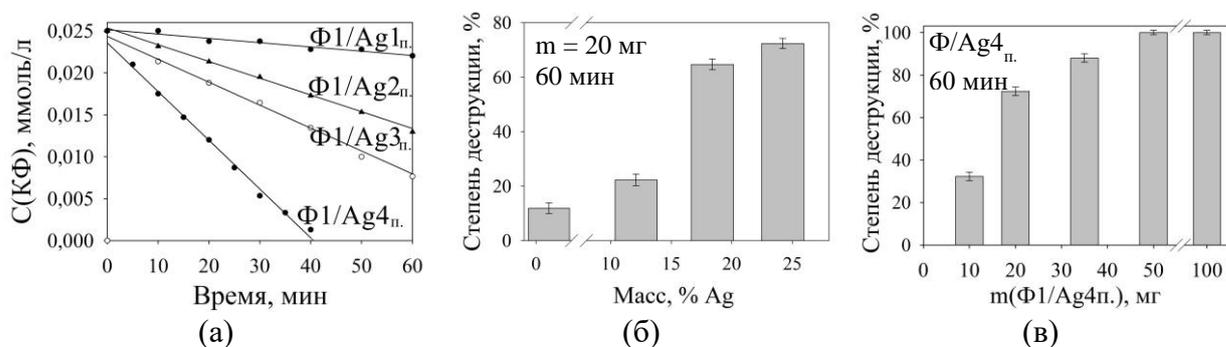


Рисунок 17 - Кинетические кривые (а) фотокаталитического разложения КФ и зависимость степени его деструкции от массовой доли Ag в фотокатализаторе (б) и массы образца $\Phi/\text{Ag}4_{\text{п}}$. (в)

Повышение времени жизни и скорости переноса фотогенерированных носителей заряда наблюдается и в случае частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ вследствие гетеропереходов между полупроводниками. Было показано (рис. 18), что фотокаталитическая активность $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ в пределах ошибки не зависит от мольной доли оксида цинка. Это свидетельствует о том, что даже небольшого количества оксида цинка (10 %) достаточно для эффективной работы гетеропереходов.

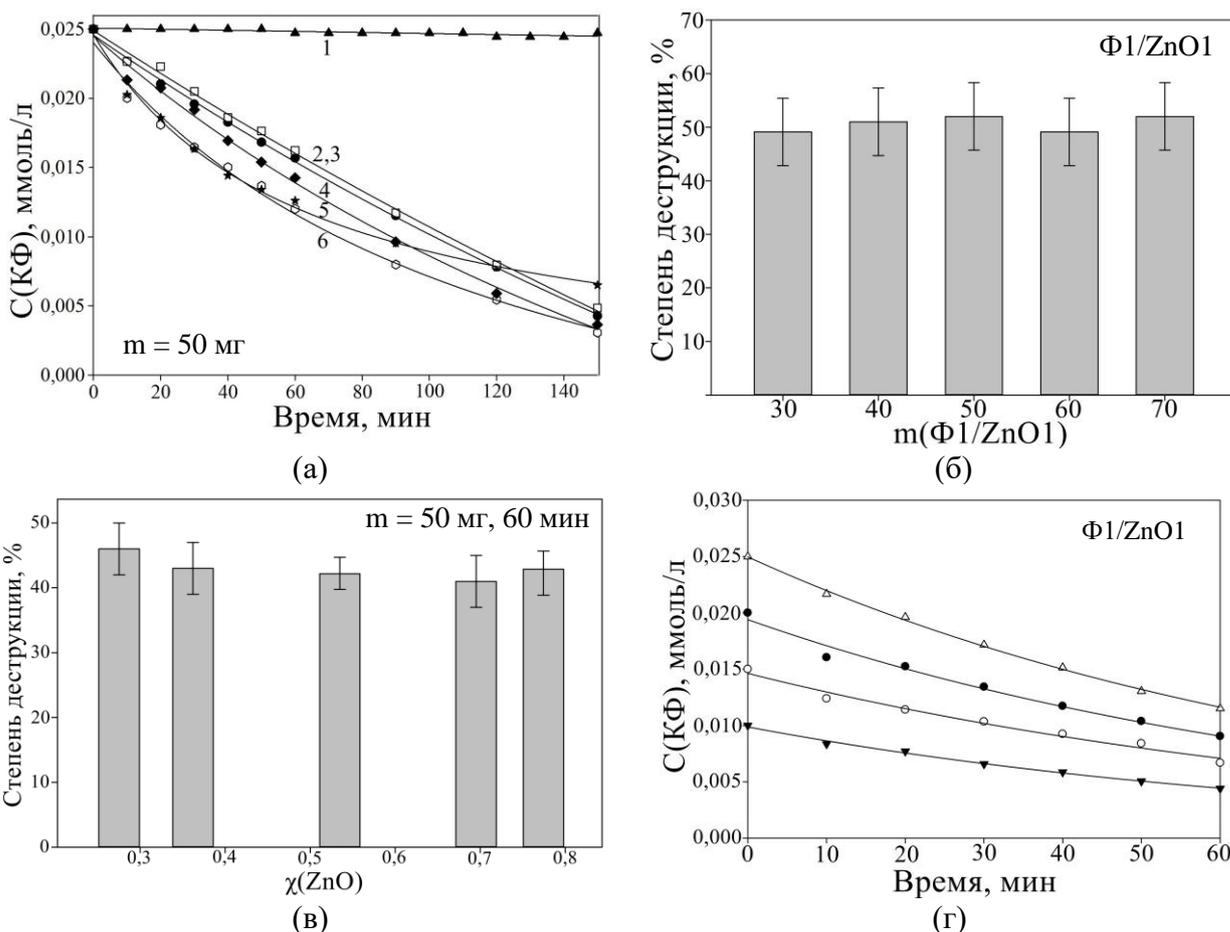


Рисунок 18 - Кинетические кривые фотокаталитического разложения КФ (а, г) и зависимости степени его деструкции от массы образца Ф1/ZnO1 (б) и мольной доли ZnO (в) (1 – Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄, 2 – Ф1/ZnO4, 3 – Ф1/ZnO3, 4 – Ф1/ZnO2, 5 – Ф1/ZnO5, 6 – Ф1/ZnO1)

Степень деструкции кристаллического фиолетового в присутствии Ф1/ZnO1 не зависит от массы используемого композита в интервале 30-70 мг, что говорит о нулевом порядке реакции по данному реагенту. Для определения порядка реакции по красителю была изучена скорость реакции при его различных концентрациях (рис. 18г) и установлено, что она соответствует 1-му порядку:

$$v = (0,0130 \pm 0,0007) * C(\text{КФ}) \quad (1)$$

Расчёт по уравнению (1) показывает, что для достижения 90 % степени деструкции кристаллического фиолетового необходимо 180 мин, что совпадает с экспериментальными данными.

Анализ полученных результатов показывает, что оптимальным составом фотокатализатора для эффективного (более 95 % за 40 мин) разложения кристаллического фиолетового является композит феррит никеля-серебро, полученный методом пропитки и содержащий 24 масс.% Ag⁰.

ВЫВОДЫ

1. Методом математического планирования и обработки результатов эксперимента (ДФЭ 2⁷⁻⁴) изучено влияние технологических параметров на выход и размер наночастиц феррита никеля для различных способов его синтеза (щелочное, анионообменное и борогидридное осаждение). Оптимизированы условия и предложены упрощенные схемы получения монофазного феррита никеля с узким

распределением наночастиц по размерам, разработаны два новых способа синтеза NiFe_2O_4 (приоритет подтвержден патентами РФ № 2771498 и № 2801852).

2. Комбинацией физических методов исследования изучены оптические, электронные, магнитные свойства полученных образцов, а также заряд и состав их поверхности и установлена зависимость этих характеристик от условий синтеза. Определены технологические параметры получения наночастиц феррита никеля с заданными характеристиками (ферри- или суперпарамагнитные; дзета-потенциал от -15 до 33 мВ; размер от 2 до 30 нм), необходимыми для конкретного применения, в частности, для синтеза гибридных материалов.

3. Методом ДФЭ 2^{7-4} определено влияние параметров процесса восстановления ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ аминокислотами на выход наночастиц золота. Найденные оптимальные условия восстановления Au(III) использованы для приготовления гибридного материала $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. Показано, что концентрация золота на поверхности NiFe_2O_4 зависит от природы аминокислоты и увеличивается в порядке глицин < L-серин \approx L-триптофан < L-метионин. Впервые показано, что в продуктах, полученных восстановлением L-триптофаном и L-метионином наблюдается формирование сплошной золотой оболочки на поверхности нескольких агломерированных наночастиц феррита никеля.

4. Установлено, что морфология, наноструктура и свойства гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ определяются условиями получения и характеристиками магнитного ядра. Образцы феррита, полученные щелочным осаждением ($\text{pH} > 10$), обладают значительным отрицательным дзета-потенциалом (около -15 мВ), который уменьшает адсорбцию анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ и восстановителя (соль аминокислоты) и, следовательно, размер и концентрацию золотых кластеров на поверхности наночастиц. В то же время, в случае феррита ФЗ, полученного анионообменным осаждением ($\text{pH} = 6$), дзета-потенциал поверхности намного меньше (-0,6 мВ), что приводит к формированию частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Au}$ типа ядро-оболочка уже на первой стадии синтеза. Положительный заряд поверхности образцов, полученных борогидридным осаждением, способствует адсорбции ионов $[\text{AuCl}_4]^-$, что приводит к повышению концентрации золота и, как следствие, его восстановлению в виде отдельных, довольно крупных, золотых нч, равномерно распределенных на поверхности феррита никеля.

5. Разработаны методики синтеза, получены и охарактеризованы физическими методами исследования наночастицы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ с различным содержанием серебра (1-24 масс.%) и оксида цинка (10-60 масс.%). Показано, что в зависимости от условий синтеза формируются материалы различной структуры: нч Ag, равномерно распределенные в матрице магнитного материала или частицы феррита никеля, инкрустированные зернами серебра. Установлено, что при синтезе частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ в процессе высокотемпературной обработки (800 °С) часть цинка из оксида диффундирует в решетку феррита никеля, замещая никель в октаэдрах с образованием смешанного феррита $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

6. Показано, что полученные гибридные материалы могут быть применены в качестве легко отделяемого магнитного фотокатализатора для разложения широко используемого синтетического красителя кристаллического фиолетового. Подобран оптимальный состав фотокатализатора ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\omega(\text{Ag}) = 24$ масс.%) и определены условия эффективной (более 95 % за 40 мин) фотокаталитической деградации кристаллического фиолетового.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы в научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Saykova (Nemkova) D.**, Saikova S., Panteleeva M., Belova E., Mikhlin Yu., Ivantsov R.. Synthesis and Characterization of Core–Shell Magnetic Nanoparticles NiFe₂O₄@Au // Metals. – 2020. – №. 10. – С. 1075.
2. Сайкова С.В., **Немкова Д.И.**, Пикурова Е.В., Самойло А.С. Применение анионообменного осаждения для получения нанопорошка феррита никеля, модифицированного плазмонными частицами // Журнал неорганической химии. – 2023. - №8. – С.1011-1020.
3. Сайкова С.В., Кроликов А.Е., **Немкова Д.И.**, Самойло А.С. Определение оптимальных условий синтеза суперпарамагнитных наночастиц феррита никеля без стадии прокаливания // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2024. – т.17. - №1. – С. 151-161.
4. **Немкова Д.И.**, Сайкова С.В., Кроликов А.Е., Пикурова Е.В., Самойло А.С. Оптимизация условий получения феррита никеля для создания магнитных композитных фотокатализаторов // Журнал неорганической химии. – 2024. - №2.
5. **Nemkova D.I.**, Krolikov A.E., Saikova S.V. Effect of Amino Acids on the Synthesis of NiFe₂O₄/Au Hybrid Nanoparticles // Crystals. – 2025. – V.72, №15. – P.1-23.
6. **Немкова Д.И.**, Кроликов А.Е., Сайкова С.В. Влияние реакционных параметров щелочного осаждения на свойства магнитных терапевтических наночастиц NiFe₂O₄ // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: химия. – 2025. – Т.18, №1. – С. 147-157.

Патенты:

7. Сайкова С.В., Пантелеева М.В, **Сайкова (Немкова) Д.И.** Способ получения наноразмерного порошка феррита никеля. Патент № 2771498. Опубликовано 05.05.2022.
8. Пантелеева М.В., **Немкова Д.И.**, Карпов Д.В. Способ получения суперпарамагнитных наночастиц феррита никеля. Патент № 2801852. Опубликовано 24.01.2024.

Другие публикации по теме диссертации:

9. **Сайкова (Немкова) Д.И.**, Артюхов К.С., Сайкова С.В., Чистяков Д.И. Поиск оптимальных условий синтеза наночастиц феррита никеля // Химическая наука и образование Красноярья: материалы XI межрегиональной научно-практической конференции (17–18 мая 2018 г.). – Красноярск, 2018. – С. 118-122.
10. **Сайкова (Немкова) Д.И.**, Артюхов К.С., Чистяков Д.И., Сайкова С.В. Изучение оптимальных условий синтеза наночастиц феррита никеля // Цветные металлы и минералы – 2018 (10-14 сентября, 2018 г.). – Красноярск, 2018. – С. 1428-1430.
11. **Сайкова (Немкова) Д.И.**, Сайкова С.В. Синтез гибридных частиц NiFe₂O₄@Au // Химическая наука и образование Красноярья: Материалы XII межрегиональной научно-практической конференции (16–17 мая 2019 г.). – Красноярск: редакционно-издательский отдел КГПУ им. В.П. Астафьева, 2019. – С. 50-54.
12. **Сайкова (Немкова) Д.И.** Оптимизация условий получения наноразмерных частиц феррита никеля // Химическая наука и образование Красноярья: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции (20–21 мая 2021 г.). – Красноярск, 2021. – С. 66.
13. **Сайкова (Немкова) Д.И.**, Павликов А.Ю., Сайкова С.В. Получение магнитных наночастиц NiFe₂O₄@Au типа ядро-оболочка и их характеристика физическими методами // Химическая наука и образование Красноярья: Материалы XV Всероссийской научно-практической конференции (19–20 мая 2022 г.). – Красноярск: редакционно-издательский отдел КГПУ им. В.П. Астафьева, 2022. – С. 87-89.
14. **Немкова Д.И.**, Кроликов А.Е. Получение нанофлюидов феррита никеля // Проспект Свободный – 2023: материалы XIX Международной научной конференции студентов,

- аспирантов и молодых ученых (24–29 апреля 2023 г.). – Красноярск: издательство СФУ, 2023. – С. 926-928.
15. **Немкова Д.И.**, Кроликов А.Е. Определение оптимальных условий синтеза наноразмерных частиц феррита никеля // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых (15–19 мая 2023 г.). – Томск, 2023. – С. 519-521.
16. **Немкова Д.И.**, Кроликов А.Е. Получение седиментационно устойчивых нанофлюидов феррита никеля // Химическая наука и образование Красноярья: материалы XVI Всероссийской научно-практической конференции (18–20 мая 2023 г.). – Красноярск: редакционно-издательский отдел КГПУ им. В.П. Астафьева, 2023. – С. 29-32.
17. **Немкова Д.И.**, Павликов А.Ю., Кроликов А.Е., Сайкова С.В. Получение гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ // Сборник докладов XVI международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова (6–8 сентября 2023 г.). – Красноярск, 2023. – С. 203-206.
18. **Немкова Д.И.**, Сайкова С.В., Кроликов А.Е., Пикурова Е.В., Павликов А.Ю. Получение и исследование свойств магнитных композитов феррит никеля - оксид цинка // Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов: материалы X Всероссийской конференции (с международным участием) (25–28 сентября 2023 г.). – Санкт-Петербург, 2023. – С. 192-193.
19. **Немкова Д.И.**, Развозжаева В.Е. Получение и исследование фотокаталитической активности нанокompозитов на основе феррита никеля и серебра // Химическая наука и образование Красноярья: материалы XVII Всероссийской научно-практической конференции (15–18 мая 2024 г.). – Красноярск: редакционно-издательский отдел КГПУ им. В.П. Астафьева, 2024. – С. 68-72.
20. **Немкова Д.И.**, Марченко А.А., Сайкова С.В. Изучение фотокаталитической активности магнитных композитов на основе феррита никеля и оксида цинка // Металлургия цветных, редких и благородных металлов: сборник докладов XVI международной конференции имени члена-корреспондента РАН Г.Л. Пашкова (9–13 сентября 2023 г.). – Красноярск: издательство СФУ, 2024. – С. 979-980.
21. Федосенко М.Е., **Немкова Д.И.**, Сайкова С.В. Синтез нанокompозитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ и исследование их фотокаталитической активности // Вестник Пермского университета. Серия: химия. – 2024. – Т.14, №4. – С.127-141.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н, профессору Сайковой С.В. за поддержку и незаменимый опыт научной работы, анализа полученных данных, а также навыки постановки и решения научных задач. Спасибо моим соавторам А.С. Самойло, А.К. Кроликову, Е.В. Пикуровой за помощь в написании статей по теме диссертации. Выражаю отдельную благодарность д. ф.-м. н. Великанову Д.А. за помощь в измерении петель магнитного гистерезиса методом вибрационной магнитометрии. Автор благодарен сотрудникам ИХХТ СО РАН с.н.с. С.А. Воробьеву (ФКС измерения), к.х.н. С.А. Новиковой (ИК-Фурье спектроскопия), сотруднику ИФ СО РАН к.ф.-м.н. М.Н. Волочаеву (ПЭМ).