

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Немкова Диана Игоревна

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

2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Сайкова Светлана Васильевна

Красноярск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Феррит никеля.....	11
1.1.1 Свойства феррита никеля.....	11
1.1.2 Свойства и применение наночастиц феррита никеля	13
1.2 Методы получения феррита никеля.....	17
1.2.1 Твёрдофазный (механохимический) метод.....	17
1.2.2 Левитационно-струйный метод.....	18
1.2.3 Ультразвуковой метод.....	18
1.2.4 Золь-гель метод	19
1.2.5 Метод самовоспламенения	20
1.2.6 Синтез в микроэмульсиях	21
1.2.7 Метод щелочного соосаждения.....	22
1.2.8 Сольвотермальный метод	24
1.2.9 Метод анионообменного осаждения	25
1.3 Гибридные наночастицы на основе феррита никеля	27
1.3.1 Синтез гибридных частиц на основе NiFe_2O_4	28
1.3.1.1 Получение гибридных частиц феррит-золото, феррит-серебро	28
1.3.1.2 Получение $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	32
1.4 Основные положения и особенности фотокатализа	33
1.5 Гетеропереходы в фотокатализаторах.....	35
1.6 Заключение по главе 1	39
Глава 2. Экспериментальная часть.....	41
2.1 Исходные материалы.....	41
2.2 Методики экспериментов	41
2.2.1 Методики получения наночастиц феррита никеля	41
2.2.1.1. Щелочное соосаждение – Ф1	41
2.2.1.2 Щелочное соосаждение с окислителем – Ф2.....	42
2.2.1.3 Анионообменное соосаждение – Ф3	42
2.2.1.4 Борогидридное соосаждение – Ф4	43
2.2.1.5 Борогидридное соосаждение в присутствии ПЭИ – Ф5	44
2.2.2 Методики получения наночастиц золота	46

2.2.2.1 Восстановление аминокислотами	46
2.2.2.2 Восстановление цитратом и борогидридом натрия	46
2.2.3 Методики получения гибридных наночастиц на основе феррита никеля..	46
2.2.3.1 NiFe ₂ O ₄ /Au	46
2.2.3.2 NiFe ₂ O ₄ /ПЭИ/Au	47
2.2.3.3 NiFe ₂ O ₄ /ZnO.....	48
2.2.3.4 NiFe ₂ O ₄ /ZnO/Au.....	48
2.2.3.5 NiFe ₂ O ₄ /Ag	49
2.2.4 Подготовка анионита к эксплуатации	49
2.2.4.1 Получение ОН-формы анионита в статических условиях	49
2.2.4.2 Определение полной обменной ёмкости анионита.....	49
2.2.4.3 Определение количества сильно- и слабоосновных групп анионита	50
2.2.5 Методика исследования фотокаталитической активности образцов	51
2.2.6 Методика комплексонометрического определения никеля(II).....	52
2.2.7 Методика комплексонометрического определения суммарного содержания никеля(II), железа(III) при совместном присутствии.....	52
2.3 Инструментальные методы исследования	54
2.3.1 Рентгеновская дифракция	54
2.3.2. Электронная микроскопия	54
2.3.3 Методика определения гидродинамического диаметра и заряда частиц ...	55
2.3.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	55
2.3.5 Методика получения ИК-спектров	56
2.3.6 Методика получения кривых намагничивания	56
2.3.7. Методика получения спектров магнитно-кругового дихроизма.....	57
2.3.8 Методика получения электронных спектров поглощения.....	57
2.3.9 Определение площади поверхности образцов.....	57
Глава 3. Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля и исследование их свойств.....	58
3.1 Оптимизация условий синтеза наночастиц феррита никеля.....	58
3.1.1 Щелочное соосаждение (Ф1, Ф2).....	58
3.1.1.1 Образец Ф1 (соосаждение в присутствии винной кислоты).....	59
3.1.1.2 Образец Ф2 (соосаждение в присутствии окислителя)	66
3.1.2 Анионообменное соосаждение (Ф3).....	70
3.1.3 Борогидридное осаждение (Ф4)	75
3.1.4 Борогидридное осаждение в присутствии полиэтиленimina (Ф5).....	81

3.2 Оптические, электронные и магнитные свойства наночастиц Ф1-Ф5.....	87
3.2.1 Оптические и электронные свойства.....	87
3.2.2 Магнитные свойства.....	90
3.3 Заключение по главе 3.....	92
Глава 4. Получение гибридных наночастиц на основе феррита никеля и исследование их фотокаталитической активности	94
4.1 Синтез гибридных наночастиц NiFe ₂ O ₄ /Au	94
4.1.1 Адсорбция золотых зародышей на поверхности магнитных ядер	94
4.1.2 Получение гибридных наночастиц NiFe ₂ O ₄ /Au: восстановление золота на поверхности феррита никеля аминокислотами	98
4.1.2.1 Изучение восстановительной способности аминокислот	98
4.1.2.2 Влияние природы аминокислоты на синтез NiFe ₂ O ₄ /Au	103
4.1.2.3 Влияние метода получения наночастиц феррита никеля на синтез NiFe ₂ O ₄ /Au	116
4.1.2.4 Исследование гибридных частиц типа ядро-оболочка (Ф1@Au, Ф2@Au, Ф3@Au).....	121
4.2 Синтез гибридных частиц NiFe ₂ O ₄ /Ag	127
4.3 Синтез гибридных частиц NiFe ₂ O ₄ /ZnO.....	131
4.4 Исследование фотокаталитической активности полученных гибридных частиц.....	133
4.4.1 NiFe ₂ O ₄ /Au	134
4.4.2 NiFe ₂ O ₄ /Ag.....	137
4.4.3 NiFe ₂ O ₄ /ZnO.....	139
Выводы.....	145
Список условных обозначений и сокращений	147
Список литературы	148
Приложение А.....	175
Приложение Б.....	176
Приложение В	177

ВВЕДЕНИЕ

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 NiFe₂O₄ 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 NiFe₂O₄/Au.

4. Получить нанокompозиты NiFe₂O₄/Ag, NiFe₂O₄/ZnO и провести их характеризацию комплексом физических методов исследования.

5. Изучить фотокаталитическую активность NiFe₂O₄ 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 °С) 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 NiFe₂O₄/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 NiFe₂O₄/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 NiFe₂O₄@Au типа «ядро-оболочка», полученных L-метионином и L-триптофаном, наблюдается перенос избыточного отрицательного заряда (электронов) с поверхностных атомов кислорода в NiFe₂O₄ на золотую оболочку, что доказывает прочное связывание наночастиц Au⁰ с поверхностью магнитного ядра.

Показано, что присутствие метионина на поверхности отрицательно заряженных гибридных частиц NiFe₂O₄/Ag и NiFe₂O₄/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 °С и атмосферном давлении без стадии прокаливания.

Разработан новый способ получения ферромагнитных 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 °С (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 деградации 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 NiFe₂O₄.

2. Данные о составе, структуре, морфологии, размере, дзета-потенциале, оптических и магнитных свойствах наночастиц NiFe₂O₄, 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 фотодеградациии 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 «Перспектив Свободный» (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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Феррит никеля

1.1.1 Свойства феррита никеля

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

Феррошпинели имеют хорошие магнитные свойства, характеризуются значительной термической и химической стабильностью, а также высокой твердостью, что делает их отличными кандидатами для применения во многих областях науки и техники, таких как радиоэлектроника, медицина, электричество и катализ [2]. Различают нормальные (прямые), обращенные (обратные), а также смешанные шпинели. В элементарной ячейке, которая содержит 8 формульных единиц MFe_2O_4 , в случае нормальной шпинели двухзарядные катионы окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, а трехзарядные – находятся в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. В обращенной шпинели 8 тетраэдрических мест, напротив, заняты трехзарядными ионами, а 16 октаэдрических – статистически распределенными двух- и трехзарядными ионами (Рисунок 1) [2–3].

Феррит никеля, $NiFe_2O_4$, представляет собой черные или коричневые кристаллы с кубической структурой обращенной шпинели (пространственная группа $Fd3m$) [4]. Феррит никеля относят к классу ферримагнетиков, его намагниченность обусловлена ионами Ni^{2+} в октаэдрических позициях ($\mu = 2,83$ мБ), тогда как спины ионов Fe^{3+} ($\mu = 5,92$ мБ), равномерно распределенных между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, взаимодействуют антиферромагнитно [5–7].

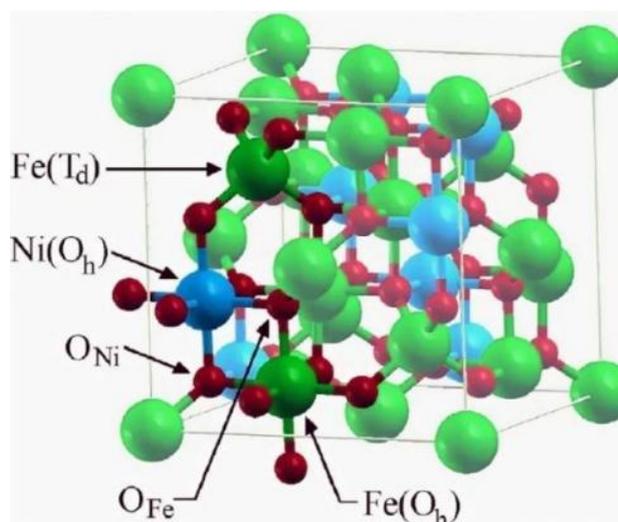


Рисунок 1 – Элементарная ячейка решетки обратной шпинели [8]

Точка Кюри для объемных образцов феррита никеля равна 858 К [9]. При данной температуре материал претерпевает фазовый переход второго рода, и ниже нее существует как ферримагнетик, а выше – как парамагнетик. В ферримагнетиках магнитное упорядочение сохраняется в отсутствие внешнего поля (эффект намагничивания), тогда как магнитное упорядочение в парамагнетиках в отсутствие поля быстро разрушается за счет тепловых колебаний атомов решетки.

Значение коэрцитивной силы NiFe_2O_4 колеблется от 200 до 500 Э, что характеризует его как магнитотвердый материал, намагниченность насыщения (M_s) феррита никеля составляет 57 эме/г, удельное электросопротивление – более 10^4 – 10^6 Ом·см [10].

Благодаря магнитным свойствам ферриты применяются в качестве сердечников контурных катушек постоянной и переменной индуктивностей [11], фильтров в аппаратуре радио- и проводной связи [12], сердечников импульсных и широкополосных трансформаторов, трансформаторов развертки телевизоров, магнитных модуляторов и усилителей [13–14].

Феррит никеля является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны около 2 эВ, однако, в отличие от классических полупроводников, перенос носителей заряда в нем описывается «прыжковым механизмом» с одного ионного места на другое, а не электронной зонной моделью [15].

1.1.2 Свойства и применение наночастиц феррита никеля

С переходом к масштабам нескольких сотен или тысяч атомов плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется: «непрерывная» плотность состояний заменяется на дискретные уровни с расстояниями между ними, зависящими от размеров частиц, поэтому физические свойства наночастиц отличаются от свойств, характерных для макросостояния вещества [16]. Другим фактором, оказывающим влияние на физические и химические свойства малых частиц, является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объемной фазы [17]. В результате также изменяется характер взаимодействия между атомами, находящимися на поверхности, и атомами внутри наночастицы. С энергетической точки зрения, уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале, что повышает ее химическую активность [18].

Для наноматериалов характерно уменьшение величины намагниченности насыщения по сравнению с объемным материалом, что связано с нарушением магнитного порядка в поверхностном слое частиц, в котором магнитные моменты атомов проявляют спин-стеклянное поведение [19]. Как правило, толщина этого слоя («мертвый» слой) составляет доли нанометра (одна–две постоянных решетки), и при размере частиц, составляющем несколько нанометров, это может приводить к значительному снижению намагниченности насыщения.

Кроме того, магнитные свойства наноматериалов сильно зависят от использованного метода синтеза и условий термообработки прекурсоров. В Таблице 1 представлены приведенные в литературе значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c), демонстрирующие их широкую вариабельность в зависимости от условий получения. В частности, увеличение температуры прокаливания способствует

миграции ионов железа из тетраэдрических в вакантные октаэдрические позиции, что приводит к возрастанию намагниченности нанокристаллов [20].

Таблица 1 – Зависимость магнитных свойств феррита никеля от метода синтеза и размера полученных наночастиц

Размер наночастиц, нм	Ms, эме/г	Hс, Э	Mr, эме/г	Публикация	Метод синтеза
2,7	13,9	13,3	0,83	[21]	борогидридное осаждение
4	2,4	65,6	0,18	[19]	самовоспламенение
8	20,1	100	–	[22]	щелочное соосаждение
9	27,7	113,5	–	[22]	щелочное соосаждение
9,17	32,1	59	–	[23]	золь-гель
12	33,4	120,6	–	[22]	щелочное соосаждение
12,44	36,2	90	–	[23]	золь-гель
14	25,5	91,8	4,36	[19]	самовоспламенение
14,94	41,2	130	–	[23]	золь-гель
18	35,0	167,0	6,3	[24]	щелочное соосаждение
20	35,5	124,4	–	[22]	щелочное соосаждение
21,95	44,7	50	–	[23]	золь-гель
24,8	39,3	135,4	7	[25]	высокотемпературное термическое разложение
30	39,4	87,3	2,6	[26]	высокотемпературное термическое разложение
30	47,2	153,6	–	[27]	золь-гель
31	2,4	40	0,0387	[28]	щелочное соосаждение
32,8	41,4	190,5	10	[25]	высокотемпературное термическое разложение
54,6	47,2	203,9	14,5	[25]	высокотемпературное термическое разложение
62	51,0	118,3	15,51	[19]	самовоспламенение
67	57,0	148,8	15,27	[19]	самовоспламенение
86,1	50,9	142,6	16,5	[25]	высокотемпературное термическое разложение
130,7	50,3	155,1	16,8	[25]	высокотемпературное термическое разложение
179,6	32,4	147,7	–	[29]	гидротермальный
242,0	51,6	98,3	15,2	[25]	высокотемпературное термическое разложение

Однако для наночастиц ферритов следует учитывать и другие явления: сверхобменное взаимодействие (через мостиковый атом кислорода), магнитокристаллическую анизотропию, перекося вращения спинов (отклонение спина на небольшой угол от оси вращения) и прочее [6; 19].

С другой стороны, изменение магнитных свойств нч, в частности, H_c и M_r , с размером частицы можно объяснить на основе доменной структуры [19; 23; 30–31]. При уменьшении размера многодоменной частицы подвижность доменных стенок сильно уменьшается, в частности, вследствие их взаимодействия с магнитными несовершенствами материала (дефектами кристаллической решетки), что приводит к росту коэрцитивной силы. При достижении частицей однодоменного размера (критический размер D_{cr}) её коэрцитивная сила становится максимальной – $H_{c_{max}}$. При дальнейшем уменьшении размера частиц $< D_{cr}$ происходит снижение коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, а также (при достижении характерного размера d_s) переход вещества в суперпарамагнитное состояние [30–32]. Суперпарамагнитные наночастицы находятся в однодоменном состоянии, в отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты таких частиц разупорядочены, а их средняя остаточная намагниченность равна нулю, а, значит, отсутствует агрегация частиц. Во внешнем магнитном поле суперпарамагнитные частицы ведут себя как парамагнетики даже при температуре ниже точек Кюри или Нееля [33]. В работе [32] произведен приблизительный расчет величин D_{cr} и d_s для $NiFe_2O_4$, которые составили 151 и 25,7 нм соответственно.

Определение параметров D_{cr} и d_s является сложной задачей. С этой целью мы обработали собранные литературные данные (Таблица 1) в виде графических зависимостей коэрцитивной силы (Рисунок 2а) и остаточной намагниченности (Рисунок 2б) феррита никеля от размера его частиц.

Вид полученных кривых и найденные значения критического и характерного размеров согласуются с расчетными данными, приведенными в [32]: $D_{cr} \approx 100$ нм, характерный размер ≈ 20 нм.

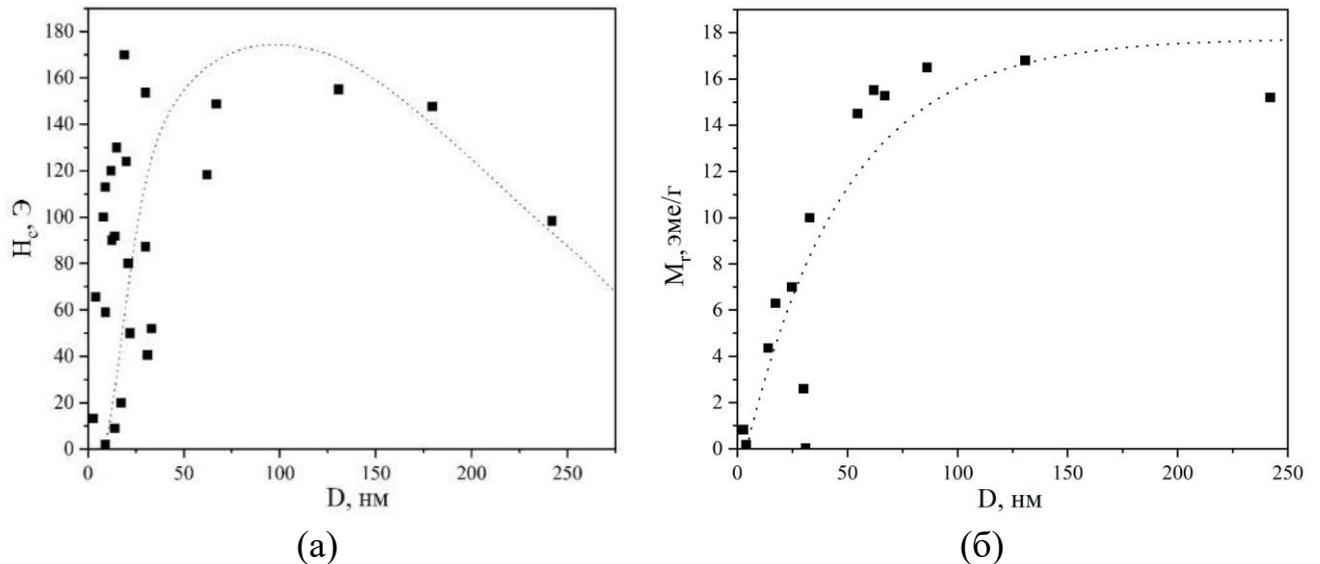


Рисунок 2 – Зависимость коэрцитивной силы (а) и остаточной намагниченности (б) от размера наночастиц феррита никеля [19; 21-29]

Таким образом, контролируя размер наночастиц подбором условий получения, можно управлять их магнитными свойствами, а, следовательно, расширять возможность их применения в различных областях науки и техники. Так, авторы сообщали об использовании наночастиц ферритов в качестве сенсоров и сканеров [34–35], магнитных носителей для адресной доставки лекарственных средств [36–37], в магнитно-резонансной томографии [38], микроволновых устройствах [39–40].

Кроме того, наночастицы NiFe_2O_4 могут использоваться для создания эффективных источников питания [41]. Так, литиевые батареи с электродами из наноразмерного феррита никеля обладают большей емкостью и лучшей стабильностью, чем батареи с углеродными электродами [42–43]. Большое число работ посвящено использованию NiFe_2O_4 в качестве материала для эффективного поглощения СВЧ излучения [44–45]. В частности, в работе [45] никелевые ферриты использовались для создания покрытия, маскирующего самолеты и ракеты от обнаружения радаром. В то же время, наножидкости на основе феррита никеля нашли применение в качестве теплоносителей в теплоэнергетике [46].

1.2 Методы получения феррита никеля

Как показано выше, на свойства наночастиц феррита никеля (магнитное поведение, электропроводность, термическую стабильность и др.) сильно влияют размер их частиц и микроструктура, что делает их чрезвычайно чувствительными к методам синтеза [47–48]. Существует несколько подходов к синтезу наночастиц феррита никеля, каждый из которых обладает уникальными преимуществами в управлении размером наночастиц, их морфологией, микроструктурой, составом и распределением катионов. Наиболее распространенными являются твердофазный [49–51], левитационно-струйный [52–54], ультразвуковой [55–57], золь-гель [27; 58–62], самовоспламенения [63–65], синтез в микроэмульсиях [66–69], щелочное соосаждение [22; 70–81], сольвоотермальный [82–86], анионообменное осаждение [87–95].

1.2.1 Твёрдофазный (механохимический) метод

Традиционная керамическая технология, включающая в себя гомогенизацию исходных оксидов, уплотнение реагентов и длительную, многостадийную термообработку при высоких температурах, не очень хорошо подходит для получения наночастиц. Как правило, в ходе твердофазного синтеза формируются объемные материалы или частицы субмикронного размера [49]. Тем не менее, существуют работы [50–51], в которых были получены наночастицы (24–70 нм) NiFe_2O_4 , для чего исходные оксиды железа и никеля длительно (8–30 ч) измельчали в планетарной мельнице. Однако во многих работах для получения чистого феррита необходима длительная термообработка при высокой температуре (более 1000 °C), что приводит к спеканию частиц и увеличению их диаметра до 200–300 нм.

Таким образом, реализация твёрдофазного метода требует длительного высокотемпературного обжига, при этом получают частицы крупного размера с

ограниченной степенью однородности. Также существует вероятность загрязнения конечного продукта материалом мелющих тел.

1.2.2 Левитационно-струйный метод

В работах [52–53] нанопорошки феррита никеля были получены модифицированным левитационно-струйным методом М.Я. Гена. Металлический никель массой 1 г обматывали железной проволокой и подвешивали внутри кварцевой трубки с внутренним диаметром 14 мм. Эта заправка нагревалась электромагнитным полем (0,44 МГц) противоточного индуктора до сплавления в левитирующую каплю железо-никелевого сплава, после чего начиналось ее испарение. Левитирующая в трубке капля сверху вниз обдувалась потоком газообразного гелия с добавкой воздуха и непрерывно подпитывалась проволоками исходных материалов с заданной постоянной скоростью расхода. В ряде случаев дополнительно использовалось постоянное электрическое поле напряженностью до 350 кВ/м. Дифрактограммы полученных образцов показали наличие рефлексов кубического шпинельного феррита никеля, железо-никелевого сплава, чистого железа, а также оксидов железа и никеля. Размеры нанокристаллитов, по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составляют 40–50 нм.

Недостатками левитационно-струйного метода является сложность реализации метода и эксплуатируемого оборудования, а также сложный фазовый состав и ограниченная возможность контроля размера частиц.

1.2.3 Ультразвуковой метод

Данный метод синтеза выступает как высокоэффективная альтернатива традиционным методам получения ферритов. Физико-химические эффекты ультразвука происходят в результате акустической кавитации, представляющей собой рост и последующее схлопывание пузырьков жидкости. Данный процесс приводит к тому, что нестационарная температура и давление достигают 1500–

5000 К и 100–500 кПа. Такие экстремальные условия позволяют получить материалы с необычными физическими свойствами.

Статья [55] посвящена получению NiFe_2O_4 интенсивным ультразвуковым облучением растворов пентакарбонила железа и тетракарбонила никеля в декалине при 273 К 3 ч и давлении кислорода 100–150 кПа в течение 3 ч с помощью высокоинтенсивного ультразвукового зонда. Полученный раствор центрифугировали, черный осадок промывали и сушили в вакууме. Аморфная природа полученного порошка с примесью (около 6 %) углерода в форме графита была подтверждена данными рентгенофазового анализа (РФА). Далее полученный продукт проходит термообработку в чистом аргоне при 450–700 °С в течение 5 ч, чтобы вызвать кристаллизацию. Дифрактограмма отожженного образца показывает, что наночастицы имеют структуру монофазной шпинели. По результатам просвечивающей электронной микроскопии были получены частицы, размер которых составил 10–25 нм.

В работах [56–57] авторы также использовали обработку ультразвуковым зондом для получения наночастиц феррита никеля. Порошки после прокаливания были загрязнены оксидами железа [56] и никеля [57]. Размер частиц, определенный по формуле Шеррера, варьировался в диапазоне от 7 до 17 нм.

Весомым недостатком ультразвукового метода является использование дорогостоящего оборудования, а также загрязнение осадков побочными фазами.

1.2.4 Золь-гель метод

Одним из перспективных способов получения ферритов является золь-гель метод, при использовании которого конечный материал формируется из коллоидного раствора (золя). Данный подход позволяет получать мелкодисперсные порошки, волокна или тонкие пленки из растворов при температурах, более низких, чем в случае твердофазного метода. Кроме того, к преимуществам золь-гель синтеза можно отнести точный контроль состава за счет

отсутствия потерь из-за летучести компонентов, а также стабильность и отсутствие примесей из материала тиглей при высокотемпературной обработке.

Как правило, в качестве хелатирующего агента используют лимонную кислоту [59–61]. Авторы статьи [59] проводили синтез наночастиц феррита никеля из нитратов, для чего соли растворяли в минимальном количестве этиленгликоля, добавляли поливиниловый спирт, перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч при комнатной температуре. Излишнюю воду удаляли в вакуумном роторном испарителе при 60–80 °С до получения геля, который высушивали при 150 °С. По результатам РФА, получена чистая фаза феррита с размером частиц 25–30 нм.

В работах [60–61] исследовали влияние условий термообработки на синтез наночастиц феррита никеля. Было показано, что повышение температуры прокаливания до 800 °С приводит к увеличению размера полученных частиц до 40 нм, а также к росту степени кристалличности и фазовой чистоты синтезированных порошков.

Авторы работы [62] получали NiFe_2O_4 из нитратов никеля и железа в присутствии азотной ($\text{pH} = 1\text{--}3$) и полиакриловой кислоты (ПАК). Полученный золь нагревали 10 ч при 50 °С для удаления воды и формирования геля, который прокаливали при 400 °С в течение 2 ч. В результате синтеза образовалась кристаллическая фаза шпинели со средним размером частиц 20 нм.

В качестве недостатков золь-гель метода можно выделить многоэтапность и длительность процесса, а также использование дорогостоящих реагентов, небезопасных для окружающей среды.

1.2.5 Метод самовоспламенения

Метод самовоспламенения обладает рядом преимуществ, в частности, меньшими энергопотреблением и длительностью по сравнению с твердофазным методом. Благодаря своей эффективности и простоте, этот процесс довольно часто используется для получения наночастиц феррита никеля.

В работах [63–64] растворы нитратов никеля(II) и железа(III) смешивали с мочевиной и нагревали на электрической плите до самовоспламенения. Полученные порошки представляли монофазный феррит никеля, размер области когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный авторами по формуле Шеррера, составил 13–15 нм, однако на микрофотографиях ПЭМ наблюдается широкое распределение частиц по размерам от 10 до 100 нм, вероятно, вследствие спекания кристаллитов.

Авторы работы [65] после стадии самовоспламенения проводили дополнительную температурную обработку порошков при 500 °С. В результате синтеза были получены наночастицы феррита никеля размером 20 нм, загрязненные небольшим количеством Fe_2O_3 .

Метод самовоспламенения приводит к формированию агломерированных частиц с широким распределением по размерам, а его применение в промышленных масштабах может быть ограничено сложностью контроля условий реакции [47].

1.2.6 Синтез в микроэмульсиях

Синтез наночастиц в микроэмульсиях основывается на использовании микроскопических капель воды и масла, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ). Этот метод позволяет получать наночастицы с узким распределением по размерам, контролировать их форму и агрегативную устойчивость [47].

В работе [67] для получения наночастиц феррита никеля сливали растворы нитратов солей никеля(II) и железа(III) с этоксилатом нонилфенола и циклогексаном при интенсивном перемешивании. Полученный в микроэмульсии порошок отмывали от органических веществ с помощью этанола, высушивали при комнатной температуре 20 ч и прокаливали в течение 3 ч при температурах 600, 700 и 800 °С. По данным РФА и ПЭМ, продукт представляет чистую фазу NiFe_2O_4 с размером частиц 10–20 нм.

В [68] к раствору 2-этилгексаноатов никеля(II) и железа(III) в изооктане в присутствии ПАВ добавляли гидроксид тетраметиламмония и проводили синтез при перемешивании в течение 24 ч. Полученный осадок промывали водой, сушили и прокаливали 5 ч при 500 °С. В итоге образовывался чистофазный феррит никеля (РФА), состоящий из 10 нм (ПЭМ) частиц.

Недостатками синтеза в микроэмульсиях являются сложность процесса и длительность процесса, использование органических растворителей, дорогих реагентов и ПАВ, что может затруднять процесс очистки конечного продукта и увеличивать его стоимость [47; 69].

1.2.7 Метод щелочного соосаждения

Суть данного метода заключается в совместном осаждении ионов из раствора в виде нерастворимых солей или гидроксидов. Данный метод является достаточно распространенным, поскольку он довольно прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, а также по причине получения частиц с высокой однородностью по размерам. В качестве осадителя используют растворы щелочи или аммиака. При получении ферритов необходимо учитывать молярное соотношение железа и металла, оно должно быть = 2/1, также важным условием проведения реакции является избыток применяемого осадителя и интенсивное перемешивание реакционной смеси. Для образования фазы феррита, как правило, проводят обжиг полученного в ходе реакции прекурсора при повышенных температурах.

Так, например, в работе [70] проводили осаждение хлоридов никеля(II) и железа(II) раствором аммиака (3 ч, 40 °С). Полученный продукт промывали водой, высушивали и прокаливали в течение 6 ч при 550 °С, 750 °С и 950 °С. Рентгенофазовый анализ полученных образцов во всех случаях показал образование фазы NiFe_2O_4 , загрязнённой Fe_2O_3 и NiO . По данным сканирующей электронной микроскопии, в зависимости от температуры прокаливания получены субмикронные (200–500 нм) чешуйки (550 °С), наноиголки (750 °С), спекшиеся наночешуйки неправильной формы (950 °С).

В работе [71] в качестве осадителя использовали гидрат гидразина, а осаждение проводили при температуре 80 °С из нитратных растворов никеля(II) и железа(III) в присутствии кепирующего агента (оксида полиэтилена). После высушивания в течение 4 ч при 100 °С и прокаливания 10 ч при 300 °С отделенного центрифугированием осадка получены наностержни феррита никеля с размерами около 60x150 нм.

Авторы работы [72] получали наноразмерные частицы феррита никеля из хлоридов металлов осаждением гидроксидом натрия при рН = 12. Для предотвращения агломерации частиц использовали олеиновую кислоту. Отделённый центрифугированием осадок прокаливали 10 ч при температурах 600–1000 °С. По результатам рентгенофазового анализа, получены чистые порошки феррита никеля. По данным просвечивающей электронной микроскопии, размер частиц увеличивался при повышении температуры прокаливания от 25 до 68 нм.

Олеиновая кислота применялась и в [73; 74], однако в этих работах авторы использовали другие соли (нитраты и сульфаты). В работе [73] реакцию проводили при более низком значении щелочности (рН = 10–11). Смесь солей и щелочи выдерживали 1 ч при 80 °С, затем добавляли олеиновую кислоту и продолжали синтез 30 мин при 90 °С. Полученный осадок прокаливали при температурах 250–550 °С. Формирование структуры феррита никеля наблюдалось только при прокаливании выше 500 °С, диаметр частиц составил 20–30 нм. В статье [74] осаждение металлов проводили раствором оксалата натрия при 80 °С. Полученный осадок промывали, сушили в течение 12 ч и прокаливали при 500–700 °С. Образовывались частицы размером 800x200 нм, которые, по данным РФА, представляли чистую фазу феррита никеля.

В [75] осаждение также вели гидроксидом натрия, полученные осадки высушивали и последовательно прокаливали 2 ч при 300 °С и 2 ч при 500–1000 °С. Согласно данным РФА, все образцы представляют чистую фазу феррита никеля. Авторами отмечено, что повышение температуры обжига приводит к увеличению степени кристалличности порошков и росту размера наночастиц от 9 до 240 нм,

при этом для всех образцов наблюдается широкое распределение частиц по размерам.

В статье [76] наноразмерный феррит никеля получали без стадии прокаливания, для чего осажденные гидроксиды никеля и железа выдерживали 90 мин при 85 °С, промывали и высушивали 48 ч при 65 °С. Полученные образцы имеют низкую степень кристалличности и размер частиц около 20 нм. По данным инфракрасной (ИК) спектроскопии, образцы содержат на поверхности нитрат-ионы и ПАВ.

Метод щелочного соосаждения имеет ряд недостатков: сложность достижения одновременного осаждения катионов, различающихся значениями ПР, что необходимо для предотвращения образования нестехиометричных и неоднородных прекурсоров; трудоемкость стадии отмывки осадка с целью удаления примесей [77–79].

1.2.8 Сольвотермальный метод

Сольвотермальный метод позволяет синтезировать широкий спектр материалов, включая оксиды, нитриды, карбиды, фосфиды и органические соединения под действием высокого давления и температуры в органических растворителях или водной среде (гидротермальный синтез).

В работе [81] получение наночастиц феррита никеля проводили в этиленгликоле в присутствии ацетата натрия в автоклаве при 200 °С в течение 24 ч. Полученный осадок дополнительно прокаливали 4 ч при 600 °С. Данные РФА свидетельствуют об образовании чистой фазы феррита никеля, однако по данным РФЭС, образцы загрязнены углеродом из-за разложения органического растворителя. Частицы представляют собой сферические агломераты размером около 150 нм, состоящие из более мелких частиц диаметром около 10 нм.

Авторы работ [83–85] использовали гидротермальный метод. Осаждение солей никеля и железа проводили гидроксидом натрия в автоклаве 12–24 ч при температуре 100–200 °С. Показано [83], что повышение температуры приводит к

увеличению степени кристалличности и фазовой чистоты продуктов, в то время как добавление ПАВ, наоборот, ухудшает описанные характеристики, хотя приводит к уменьшению размера частиц от 60 нм до 15 нм, а также увеличению их однородности. В работах [84; 85] после гидротермального осаждения с целью получения окристаллизованного продукта вводили дополнительную стадию прокаливанию. Полученные образцы феррита загрязнены оксидами железа и никеля и имеют средний диаметр частиц около 100 нм [84] и 22–26 нм [85], вероятно, такая разница в размерах связана с различиями в длительности и температуре обжига – 4 ч, 600 °С и 5 мин, 300 °С соответственно.

Сольвотермальный метод синтеза является длительным процессом, требующим использования специальной аппаратуры (автоклавы), а полученный феррит никеля, как правило, загрязнен оксидами железа и никеля или продуктами разложения органических растворителей.

1.2.9 Метод анионообменного осаждения

Анионообменное осаждение представляет собой реакционно-ионообменный процесс, заключающийся в обмене анионами между раствором солей и ионитом в ОН-форме (уравнение 1) и осаждении гидроксидов металлов из раствора (уравнение 2).



где А – анионы Cl^- , $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$, NO_3^- , R–OH и R–А – анионит в исходной ОН-форме и А-форме (после обмена), где $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Fe^{3+} .

Осаждение проводят при комнатной температуре и давлении окружающей среды в стабильных условиях при постоянном уровне рН. Данный способ позволяет получать однородные по составу, размерам и морфологии частицы, при этом анионит служит не только источником ионов-осадителей, но и поглощает

мешающие ионы. В итоге продукт не содержит примесей и не нуждается в многократных операциях промывки и очистки [87]. Анионообменное осаждение устраняет необходимость в дорогостоящем оборудовании, обеспечивает высокий выход продуктов, низкие затраты и экономию времени и энергии.

Литература, посвященная анионообменному осаждению, весьма немногочисленна, в основном, сообщается об использовании для получения простых гидроксидов, оксидов, оксалатов цветных металлов, а также сложных оксидов – гранатов [88–92]. Так, в [93] с использованием этого метода получены устойчивые коллоидные растворы гидроксополимеров железа(III), установлена перспективность их использования в криохимическом синтезе многокомпонентных оксидных фаз LiFeO_2 .

Работа [94] посвящена получению сложного оксида $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.4}\text{In}_{0.6}\text{O}_{12}$, 1,5-ный избыток набухшего в воде анионита АВ-17-8 приводили в контакт с раствором, содержащим YCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (молярное соотношение металлов $\text{Y} : \text{Fe} : \text{In} = 3 : 4,5 : 0,5$). Полученные осадки высушивали и подвергали отжигу при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. При повышении температуры синтеза наблюдалось увеличение выхода осадка. По данным рентгенофазового анализа, получена чистая фаза замещенного феррит-граната.

В статье [95] исследовали влияние добавок полисахаридов на состав, выход и размер частиц продукта анионообменного осаждения. Авторами было показано, что в присутствии декстрана-40 происходит формирование чистой фазы феррита кобальта с размером наночастиц 10–20 нм.

Получение частиц методом анионообменного соосаждения может быть затруднено протеканием конкурирующих реакций в реакционном объеме, необходимостью длительной подготовки анионита к эксплуатации, снижением полной обменной ёмкости анионита при его повторном использовании.

1.3 Гибридные наночастицы на основе феррита никеля

Гибридные наночастицы (нанокомпозиты (НК)) представляют собой материалы, состоящие из нескольких компонентов, как минимум, один из которых имеет размерность от 1 до 100 нанометров [96]. Обычно в качестве компонентов для создания гибридных нч выбирают вещества с существенно различающимися физическими или химическими свойствами, которые, в сочетании, приводят к появлению нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов и не являющимися простой их суммой [97]. Так, в работе [98] отмечалось, что при связывании нч серебра с TiO_2 происходит значительное смещение спектра поглощения частиц в видимую область, а также увеличение антибактериальной активности и рост фотокаталитических свойств по сравнению с индивидуальным материалом.

Гибридные частицы на основе ферритов привлекают пристальное внимание из-за возможности их легкого выведения из реакционной среды под действием магнитного поля и перспективы повторного использования. Особого внимания заслуживают гибридные частицы, ядро и оболочка которых отличаются по составу, микроморфологии и функциональному назначению. Подобные вещества дополняют полезные свойства и устраняют недостатки каждого материала: в качестве ядра таких частиц, как правило, используют магнитные материалы, а в качестве оболочки – неорганические вещества, обеспечивающие стабильность, простоту функционализации и безопасность применения, например, золото.

Нанокомпозиты с антибактериальными и противовоспалительными свойствами широко применяются в медицине для лечения онкологических заболеваний, проведения МРТ, в стоматологии как материал коронок, в качестве каркасных конструкций и протезов для опорно-двигательной системы, создания лекарственных препаратов [98–99].

Но именно магнитные нанокомпозиты, благодаря своим свойствам, стали одним из наиболее многообещающих материалов для различных применений, таких как газовые датчики, магнитные накопители, антимикробные средства,

катализ, очистка воды, литий-ионные аккумуляторы, и материалы, поглощающие сверхвысокие частоты (СВЧ) [100]. Магнитные наночастицы, функционализированные биомолекулами (антителами, ферментами, нуклеотидами и др.), могут применяться в качестве материалов для адресной доставки лекарственных препаратов [99; 101].

Стоит отметить высокие адсорбционные свойства гибридных наночастиц вследствие их малых размеров и большой площади поверхности. Так, в исследовании [102] $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}$, полученный методом окислительной полимеризации анилина *in situ* в присутствии наночастиц феррита меди, использовался в качестве эффективного адсорбента метилового оранжевого с емкостью до 345,9 мг/г.

Кроме того, гибридные наночастицы используются в катализе, в частности, различные НК на основе полупроводниковых материалов могут применяться в качестве фотокатализаторов реакций разложения органических красителей [103; 104].

1.3.1 Синтез гибридных частиц на основе NiFe_2O_4

В настоящее время появляется всё большее количество новых гибридных материалов на основе ферритов и, в частности, NiFe_2O_4 . На основании обзора литературы можно выделить несколько основных групп композитов, среди которых наибольший интерес представляют материалы, содержащие благородные металлы и полупроводниковые оксиды.

1.3.1.1 Получение гибридных частиц феррит-золото, феррит-серебро

Обзор литературы показывает, что существует ограниченное количество публикаций по синтезу гибридных частиц на основе феррита никеля с золотом и серебром. В большинстве работ использован магнетит, что, вероятно, связано с довольно плотным гидроксильным покровом его поверхности вследствие

отсутствия стадии термической обработки, который облегчает получение гибридных частиц.

Способы синтеза НК, содержащих благородные металлы, могут быть сгруппированы в три основных направления. Согласно первому из них, мелкие наночастицы металлов (зародыши), приготовленные отдельно, закрепляются на поверхности магнитного ядра путем соосаждения после или в момент её функционализации [105–108]. Другой подход, реализованный в работах [109–115], заключается в получении гибридных частиц путём прямого восстановления благородного металла на поверхности ядра без использования зародышей. Третий способ синтеза основан на восстановлении золота в момент получения магнитного ядра [116–117].

В работе [106] готовили коллоидный раствор золота, содержащий частицы размером 2–3 нм, который приводили в контакт с Fe_3O_4 , предварительно функционализированным гидрохлориддопамином. Золотую оболочку на поверхности полученных частиц наращивали путем итеративного восстановления HAuCl_4 1,2-этилендиамином или глицином. По данным рентгенофазового анализа и ПЭМ, полученные частицы, отделенные магнитной сепарацией, представляют собой смесь магнетита и золота.

В работе [107] предлагается метод синтеза тройных композитных частиц, содержащих золото, диоксид кремния и магнетит. На первом этапе, положительно заряженный Fe_3O_4 (ζ -потенциал +50 мВ) закрепляли на отрицательных частицах SiO_2 (-35 мВ). Затем на композит $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, имеющий заряд около +20 мВ, осаждали отрицательно заряженные зародыши золота размером 1–3 нм. По данным ПЭМ, в работе получены частицы SiO_2 , инкрустированные магнетитом и золотом, с размером 150 нм.

В статье [108] золотые зародыши, полученные восстановлением борогидридом натрия, добавляли к наночастицам железа и перемешивали в течение 2 ч. Оболочку золота доращивали путём восстановления HAuCl_4 аскорбиновой кислотой. По данным РФА и ПЭМ, полученные порошки содержат смесь магнитных и золотых частиц.

Прямое восстановление золота цитратом натрия использовали авторы [109]. В суспензию наночастиц NiFe_2O_4 (800 мг в 200 мл воды) вносили 800 мкл 50 мМ раствора HAuCl_4 , смесь кипятили, а затем добавляли 2 мл 50 мМ раствора цитрата натрия. Полученное после 30 мин перемешивания вещество отделяли центрифугированием, промывали и высушивали. На дифрактограмме образца видны максимумы, соответствующие как ферриту никеля, так и золоту. По данным ПЭМ, наночастицы золота размером 20–40 нм равномерно закреплены на поверхности феррита.

В работе [110] в качестве восстановителя золота на поверхности CoFe_2O_4 использовали метионин. В результате исследования было выяснено, что с увеличением рН реакционной смеси возрастает полнота восстановления HAuCl_4 . По результатам РФЭС и ПЭМ, в работе получен феррит кобальта, инкрустированный мелкими (2 нм) наночастицами золота.

В [111] частицы магнетита, функционализированные триэтиламинол и триметоксисиланом, смешивали с раствором формальдегида, аскорбиновой кислотой и HAuCl_4 и помещали в ультразвуковую баню на 2 ч. В результате получены покрытые золотой оболочкой гибридные частицы со средним размером от 80 до 160 нм (в зависимости от количества золотохлористоводородной кислоты).

Авторы работы [112] получали наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ путем трёхстадийного восстановления HAuCl_4 на поверхности магнетита цитратом натрия и гидроксиламином. При увеличении количества стадий синтеза наблюдалось изменение окраски раствора от коричневой до гранатовой. Данный переход окраски, вероятно, связан с восстановлением золотых частиц в объёме раствора. По данным ПЭМ и СЭМ, полученные образцы содержат смесь Fe_3O_4 и Au.

В работе [116] осаждали золото на поверхности феррита никеля в момент получения магнитного ядра, используя золь-гель метод. На рентгенограммах полученных пленок присутствуют слабые линии феррита никеля и золота. Присутствие золота в пленках также доказывается оптической спектроскопией по наличию максимума ППР нч Au.

В статье [117] смешивали HAuCl_4 с наночастицами $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в октадеценовом растворителе в присутствии олеиновой кислоты и олеиламина. Смесь выдерживали при температуре кипения растворителя ($\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$), а затем окисляли кислородом воздуха при комнатной температуре. По данным просвечивающей электронной микроскопии, получены двойники Au и Fe_3O_4 , имеющие форму гантели.

Для получения гибридных частиц, содержащих серебро, как правило, используют метод прямого восстановления металла. Так, в [118] смешивали нч $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и водные растворы полиакрилата натрия, нитрата серебра, аммиака и мальтозы. Полученный нанокомпозит, отделенный магнитной сепарацией, состоял, по данным ПЭМ, из наночастиц серебра с размерами от 20 до 40 нм, которые окружены агрегатами наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Массовая доля Ag в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ составила 10,5 %.

В работе [119] гибридные частицы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ были получены в ходе адсорбции серебра на поверхности феррита с последующим его восстановлением. В суспензию нч феррита никеля медленно вносили 0,05 ммоль AgNO_3 и перемешивали 2 ч. Затем смесь подвергали воздействию света в течение 2 ч, после чего восстанавливали серебро борогидридом натрия. Полученные частицы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ отделяли центрифугированием, сушили и прокаливали 2 ч при $300\text{ }^\circ\text{C}$. По данным сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, серебро равномерно распределено на поверхности феррита никеля.

Получение гибридного материала $\text{NiFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ [120] осуществлялось с использованием методов пропитки и фотовосстановления металла. Раствор AgNO_3 смешивали с композитом феррит никеля-графитоподобный нитрид углерода ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$). Полученную смесь продували N_2 , после чего подвергали воздействию света. РФА подтвердил образование гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$. На микрофотографии образцов присутствует NiFe_2O_4 и наночастицы Ag размером от 15 до 60 нм, закрепленные на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

1.3.1.2 Получение NiFe₂O₄/ZnO

Для получения композитов феррита никеля с полупроводниковыми оксидами, как правило, используют твердофазный [121–124] и гидротермальный [125] методы.

В работах [121; 122] синтезировали гибридные нанокompозиты NiFe₂O₄/ZnO-Cu, NiFe₂O₄/ZnO-Ag твердофазным методом. Наночастицы ZnO, допированные медью или серебром (ZnO-Cu, ZnO-Ag), приготовленные щелочным соосаждением солей цинка, меди или серебра, добавляли к навеске NiFe₂O₄. Смесь тщательно перетирали и прокачивали при температуре 700 °С в течение 5 ч. По данным РФА, полученные образцы содержат смесь фаз NiFe₂O₄, ZnO, Ag или Cu.

Статьи [123–124] посвящены синтезу нанокompозитов NiFe₂O₄/ZnO твердофазным методом путем прокачивания исходных ZnO и NiFe₂O₄ 4–10 ч при 600–850 °С. В работе [123] проводили предварительную гомогенизацию порошков в жидкой среде. Полученные после отделения от жидкой фазы путем центрифугирования гибридные частицы, по данным РФА, содержат смесь фаз феррита никеля и оксида цинка.

Для синтеза нанокompозита NiFe₂O₄/ZnO авторы работы [125] обрабатывали суспензию исходных порошков в воде ультразвуком в течение 2 ч и сушили при 100 °С. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составил 11,9 нм. Интенсивные и узкие пики полученных наночастиц указывают на высокую кристалличность и фазовую чистоту.

В работе [126] гибридные частицы на основе феррита никеля и цинка получали гидротермальным методом при 180 °С. Осадок, отделенный центрифугированием, по данным РФА и энерго-дисперсионного анализа, содержал фазы ZnO и NiFe₂O₄.

1.4 Основные положения и особенности фотокатализа

Фотокатализом принято называть инициацию или увеличение скорости химических реакций под действием веществ-фотокатализаторов, активирующихся при воздействии ультрафиолетового, видимого или инфракрасного излучения и участвующих в реакции, но не входящих в состав конечных продуктов. В процессе фотокатализа в полупроводниковом материале под действием света генерируются носители заряда (электроны и дырки), которые вступают в химические реакции с другими компонентами реакционной среды. Фотокаталитические реакции могут применяться для превращения световой энергии в химическую (фоторазложение воды) [127–129], увеличения скорости некоторых реакций, например, конверсии углекислого газа в органические продукты [130–132], очистки воды от органических загрязнителей [133].

Следует отметить, что природа традиционных каталитических процессов и фотокатализа отличается, причем наиболее существенное различие между ними заключается в их термодинамике. Как известно, катализатор снижает энергию активации самопроизвольно протекающей химической реакции (с отрицательным изменением энергии Гиббса) за счет изменения промежуточных состояний, то есть он ограничен термодинамически возможными реакциями. В то же время, фотокатализаторы (ФК) могут также инициировать протекание реакций с положительным значением энергии Гиббса (например, реакция фоторазложения воды ($\Delta G = 237$ кДж/моль) активно исследуется в течение уже многих лет [127–129]). Это происходит из-за пространственного и (или) химического разделения реакций окисления и восстановления. При этом, значения энергии активации фотокаталитических реакций, рассчитанные по графику Аррениуса, намного ниже таковых для каталитических реакций [134].

В гетерогенных катализаторах, в основном, каталитически активной является небольшая часть поверхности – так называемые активные центры, состоящие из одного или нескольких атомов, расположенных в углах, гранях или на каких-либо дефектах кристаллической решетки. Активные центры значительно снижают

энергию активации реакции, что достигается путем временного образования умеренных химических связей между активными центрами и адсорбированными на них веществами [135]. Авторы работы [134] утверждают, что использование термина «активный центр» неуместно для фотокатализаторов, поскольку в его случае в реакции принимает участие та часть поверхности, которая подверглась световому облучению. Более того, различные дефекты решетки могут выступать центрами рекомбинации электрон-дырочных пар, тем самым, напротив, снижая скорость фотокатализа [136]. Скорость фотокаталитических реакций, по большей части, зависит от таких факторов как интенсивность облучения, длина волны падающего света, размер частиц.

Необходимым условием фотокатализа является наличие в материале энергетической щели (запрещенной зоны). Под действием светового излучения с энергией большей или равной ширине энергетической щели, происходит генерация электрон-дырочной пары (экситона). Экситон разделяется на электрон и дырку (носители зарядов) в том случае, если был преодолен некоторый энергетический барьер, равный энергии связи электрона и дырки. Далее, электрон совершает переход из валентной зоны (ВЗ) в зону проводимости (ЗП), оставляя в валентной зоне положительно заряженную дырку. Фотогенерированные носители зарядов мигрируют к поверхности фотокатализатора, где участвуют в процессах окисления (с участием дырок) и восстановления (с участием электронов), адсорбированных на поверхности фотокатализатора веществ [137].

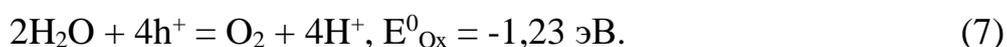
Кроме того, под воздействием электронов и дырок в слое растворителя вблизи фотокатализатора образуются различные реакционноспособные радикалы. Например, при использовании водных растворов зачастую образуются радикалы $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2$, $\cdot\text{H}$ (реакции 3–5), которые также принимают непосредственное участие в фотокатализе [127; 134].



При этом, вследствие электронного дефицита гидроксильных радикалов, они могут рассматриваться как положительно заряженная подвижная дырка. В [134] было показано, что механизм окисления адсорбированных веществ фотогенерированными дырками и гидроксильными радикалами одинаковый.

Побочным процессом разделения экситона является электрон-дырочная рекомбинация, снижающая эффективность фотокатализа. Степень разделения зарядов и скорость их миграции к поверхности фотокатализатора являются определяющими факторами фотокаталитической активности материала [127].

Окислительно-восстановительные свойства фотокатализатора в основном зависят от энергетических положений верхнего края ВЗ и нижнего края ЗП. Так, для восстановления водорода из воды (уравнение 6) квазиуровень Ферми электронов в ЗП должен быть меньше 0 эВ. Соответственно, для окисления воды и получения кислорода квазиуровень Ферми дырок в валентной зоне должен лежать выше 1,23 эВ (уравнение 7) [138]:



1.5 Гетеропереходы в фотокатализаторах

Как уже было сказано ранее, электрон-дырочная рекомбинация является основным процессом, не позволяющим фотокатализаторам работать с высокой эффективностью [127; 134; 137]. Основным способом продления времени жизни носителей зарядов является создание гибридных материалов из двух полупроводников или проводника и полупроводника, в которых будут реализовываться гетеропереходы, продлевающие время жизни зарядов за счёт их пространственного разделения [139].

Гетеропереходы представляют собой переходы электронов и дырок между разными материалами [140]. Существует множество различных видов гетеропереходов, что позволяет подобрать необходимый гетеропереход в

зависимости от цели создания гибридного материала. Например, гетеропереход I используется для создания транзисторов с повышенным током включения и подавленным током в закрытом состоянии [141], однако не применяется в фотокатализе ввиду проблемы с физическим разделением зарядов, и, как следствие, отсутствием повышения фотокаталитической активности. Для фотокатализа обычно используют следующие гетеропереходы: тип II, Z-схема, S-схема, гетеропереход Мотта-Шоттки [142; 143].

Гетеропереход II типа реализуется в системах с более высоким положением валентной зоны (ВЗ) и зоны проводимости (ЗП) одного фотокатализатора по отношению к ВЗ и ЗП другого ФК [144]. При этом, происходит выравнивание зон по энергии, что позволяет электронам и дыркам беспрепятственно перемещаться между компонентами полупроводника. В таком случае направление движения электронов и дырок будет определяться разностью потенциалов [145]. Таким образом, за счёт накопления электронов и дырок в разных материалах гибридного фотокатализатора можно добиться подавления рекомбинации носителей заряда. Однако, гетеропереходы II типа имеют ряд недостатков, например, сопротивление переносу заряда и сравнительно низкие окислительно-восстановительные способности [144]. Несмотря на это, ФК с гетеропереходами II типа являются одними из наиболее часто используемых [145–147].

Гетеропереход с эффектом Мотта-Шоттки основан на возникновении барьера Шоттки на границе контакта полупроводника с благородным металлом [144; 148], что облегчает диффузию фотовозбужденных электронов из ЗП материала с более низким уровнем Ферми в ЗП материала с более высоким уровнем Ферми, увеличивая время жизни носителей зарядов [144; 149].

Гетеропереходы Z-схемы представляют собой большое семейство гетеропереходов, реализованных в материалах состоящих, как правило, из двух полупроводников n-типа [143; 150]. Они подразделяются на различные конфигурации, а именно: классическая Z-схема, полностью твердофазная Z-схема, прямой Z-схемный гетеропереход [140; 144; 150]. Существуют, кроме того, и так

называемые, каскадные Z-схемные гетеропереходы – гетеропереходы в материалах, состоящих из трёх и более фотокатализаторов.

Классические Z-схемные гетеропереходы реализуются в гибридных материалах, состоящих из двух полупроводников n-типа и пары присутствующих в растворах доноров/акцепторов, называемых окислительно-восстановительными медиаторами (или «жертвенными агентами») [143]. В качестве жертвенных агентов чаще всего выступают пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [151], I/IO^{3-} [152], $\text{Cl}^-/\text{Cl}\cdot$ [153]. Они необратимо взаимодействуют с фотогенерированными дырками, за счёт чего происходит разделение зарядов с дальнейшим повышением фотокаталитической активности.

Недостатками фотокатализаторов с классическими Z-схемными гетеропереходами является обязательное наличие жидкой среды, содержащей «жертвенные» агенты, что значительно сужает область их применения [143]. Кроме того, данный механизм является достаточно невыгодным: фотогенерированные электроны и дырки в основном остаются в ЗП и ВЗ соответственно, не взаимодействуя с компонентами системы [140]. Одним из возможных путей исправления этих недостатков является создание гибридных материалов, в которых будет реализован гетеропереход по полностью твердофазной Z-схеме.

Полностью твердофазные Z-схемные фотокатализаторы можно классифицировать в зависимости от наличия или отсутствия электронных проводников. При наличии проводника электроны в фотокатализаторе с более высоким потенциалом ЗП переносятся на фотокатализатор с более низким потенциалом ВЗ преимущественно через проводник. Это обусловлено большей движущей силой, создаваемой более высокой разностью потенциалов. Примечательно, что для гетеропереходов полностью твердофазной Z-схемы не обязательно нахождение проводника непосредственно между двумя полупроводниками [143]. В качестве проводников можно использовать как различные благородные металлы, например, золото [154; 155] или серебро [155], так и различные другие материалы, обладающие хорошей проводимостью, например, углеродные квантовые точки [156] или оксид графена [157]. В ряде

статей отмечается ограниченность использования золота в фотокаталитических системах. Например, авторы [143] сообщают, что образующиеся барьеры Шоттки на границах раздела фаз полупроводник-золото в системе CdS/Au/TiO₂ препятствует свободной диффузии электронов из CdS в золото, а затем в TiO₂, что снижает эффективность разделения зарядов. Однако, согласно [154], напротив, композит такого же состава проявляет практически в 2 раза большую фотокаталитическую активность в сравнении с CdS/TiO₂ или Au/TiO₂. В [155] было показано, что несмотря на барьер Шоттки, во время фотокаталитической реакции происходит достаточное разделение зарядов для значительного ускорения процесса.

Прямые Z-схемные гетеропереходы представляют собой переходы зарядов непосредственно через границу раздела фаз двух полупроводников n-типа. При реализации этого гетероперехода, полупроводники должны быть тесно связаны друг с другом, что позволяет уменьшить расстояние, которое необходимо преодолеть носителям зарядов перед тем, как они вступят в реакцию, а следовательно, значительно повышать эффективность фотокатализа [143].

Гетеропереход S-схемы [142–144] является логическим развитием прямой Z-схемы. S-схемные фотокатализаторы состоят из двух полупроводников одного (n-n) или разного (p-n) типа. При этом, полупроводники в зависимости от положения ВЗ и ЗП подразделяются на окислительный и восстановительный [142]. Миграция носителей заряда достигается за счёт внутреннего электрического поля на границе раздела фаз двух полупроводников, что позволяет поддерживать высокую окислительно-восстановительную емкость [158]. Как видно из Рисунка 3, ВФ имеет более высокие по энергии ВЗ и ЗП и меньшую рабочую функцию по сравнению с ОФ. При нахождении двух полупроводников в тесном контакте, электроны из ВФ спонтанно диффундируют в ОФ, создавая обедненный и избыточный слой электронов вблизи раздела двух фаз. ОФ заряжается отрицательно, ВФ – положительно, при этом, происходит формирование внутреннего электрического поля (ВЭП), направленного от ВФ к ОФ. Важно отметить, что ВЭП ускоряет перенос электронов от ОФ к ВФ, а не наоборот. Вместе с тем, при образовании

тесной связи между двумя полупроводниками, происходит выравнивание по энергии их уровней Ферми, что приводит к «изгибу» ВЗ и ЗП. «Изгиб» побуждает более низкие по энергии в ЗП ОФ электроны и более высокие по энергии дырки в ВЗ ВФ рекомбинировать на границе раздела фаз под действием кулоновского притяжения. Таким образом, рекомбинируют только невыгодные для окислительно-восстановительных реакций электроны и дырки, в то время как более энергичные носители зарядов остаются в системе и участвуют в последующих фотокаталитических реакциях [158].

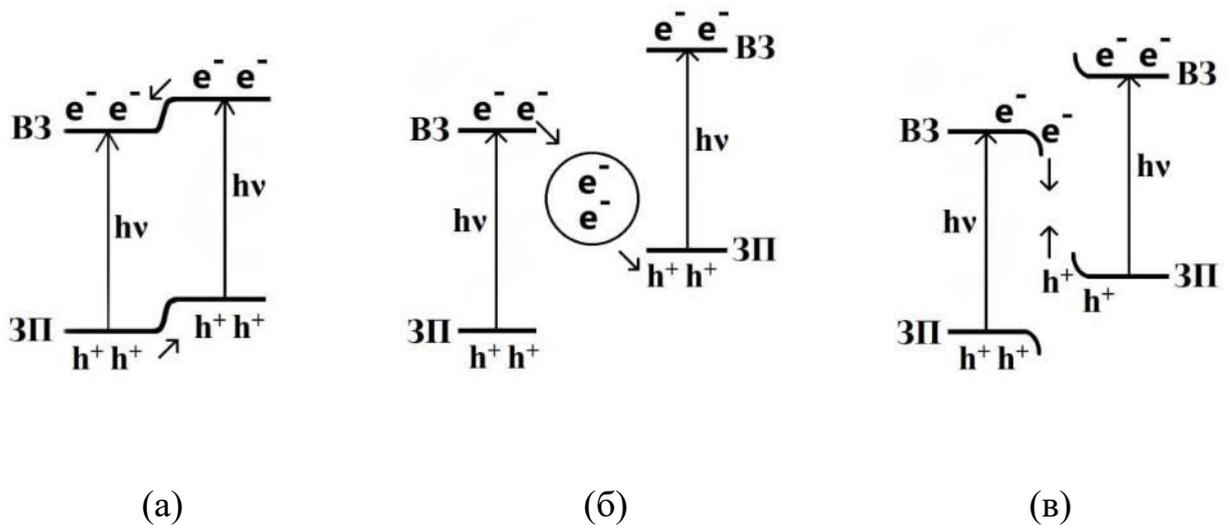


Рисунок 3 – Схемы основных гетеропереходов: гетеропереход II типа (а), Z-схема (б), S-схема (в)

1.6 Заключение по главе 1

Как показал анализ литературы, наночастицы феррита никеля являются перспективными материалами для использования в различных областях науки и техники. Несмотря на большое количество работ, посвящённых их синтезу, актуальным остается подбор методов и условий, обеспечивающих получение монофазного материала, содержащего однородные частицы. Показано, что процесс синтеза определяет размер и морфологию полученных наночастиц феррита никеля. Данные характеристики оказывают непосредственное влияние на их физические

свойства и область потенциального применения. Например, наночастицы с размером менее критического (20 нм) проявляют суперпарамагнетизм, тогда как более крупные являются ферромагнетиками. Тщательно выбирая и оптимизируя метод синтеза, наночастицы можно адаптировать для конкретных применений в различных секторах, включая электронику, катализ, магнитное хранение и биомедицину [35–47].

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 такие характеристики поверхности феррита, как значение дзета-потенциала, плотность гидроксильного покрова и/или присутствие функционализаторов, которые также зависят от метода и условий получения наночастиц феррита никеля.

Поскольку в литературе недостаточно освещено влияние условий получения наноразмерного феррита никеля на синтез и свойства гибридных материалов на его основе, данная тема требует более полного и систематического изучения.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы

В экспериментах и аналитических исследованиях использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. без дополнительной очистки. Исследуемые растворы готовили с использованием калиброванных мерных колб и пипеток из исходных твердых солей и концентрированных растворов, добавляя дистиллированную воду. В работе применялся сильноосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301–74) в гидроксильной форме (АВ-17-8(ОН)), содержащий в качестве функциональных групп четвертичные триметиламмониевые группы основного характера, полимерная матрица – сополимер стирола и дивинилбензола с гелевой структурой и слабоосновный анионит АВ-16ГС (ГОСТ 20301-74), относящийся к полифункциональным анионитам конденсационного типа. Получается поликонденсацией пиридина, полиэтиленполиаминов и эпихлоргидрина. Содержит вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда, а также 12–15% пиридиновых групп. ПОЕ (АВ-17-8) = 1,5 ммоль-экв/г, ПОЕ (АВ-16ГС) = 2,6 ммоль-экв/г, ошибка определения не превышала 2%.

2.2 Методики экспериментов

2.2.1 Методики получения наночастиц феррита никеля

В работе использовали образцы феррита никеля Ф1-Ф5, полученные различными методами (п. 2.2.1) в различных условиях, которые приведены в сводной Таблице 2.

2.2.1.1. Щелочное соосаждение – Ф1

К смеси растворов нитратов никеля(II) ($V = 10$ мл, $C = 0,2; 0,4$ М) и железа(III) ($V = 10$ мл, $C = 0,4; 0,8$ М) добавляли навеску бромида цетилтриметиламмония ($n(\text{ЦТАБ})/n(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1/20; 1/60$), затем по каплям

приливали раствор NaOH ($C = 1; 4 \text{ M}$). Осаждение вели 5; 30 мин при температуре 25; 60 °С на магнитной мешалке (300 об/мин). Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН, высушивали в течение 2 ч при температуре 110 °С и прокаливали в течение 3 ч при температуре 650 °С. В некоторых опытах к исходному раствору железа(III) (10 мл) добавляли 1 мл 0,1 М винной кислоты.

2.2.1.2 Щелочное соосаждение с окислителем – Ф2

К смеси растворов сульфатов никеля(II) ($V = 10 \text{ мл}$, $C = 0,4; 0,8 \text{ M}$) и железа(II) ($V = 20 \text{ мл}$, $C = 0,4; 0,8 \text{ M}$) по каплям в течение 5; 20 мин добавляли раствор NaOH ($C = 1; 4 \text{ M}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}^{2+}+\text{Fe}^{2+}) = 2,4; 4,0$). Синтез проводили на магнитной мешалке в течение 1 ч при температуре 25; 80 °С. В некоторых опытах для окисления железа(II) до железа(III) в смесь добавляли 35% раствор перекиси водорода (0,4; 0,8 мл) и/или осаждение проводили при пропускании воздуха (использовали микрокомпрессор АЭН-4, 50 л/ч). Образовавшийся осадок промывали водой до нейтрального значения рН и отрицательной качественной реакции на сульфат-ионы с хлоридом бария, высушивали в течение 2 ч при температуре 110 °С и прокаливали в течение 3 ч при температуре 650 °С.

2.2.1.3 Анионообменное соосаждение – Ф3

Рассчитанную массу анионита АВ-17-8(ОН) или АВ-16ГС(ОН) (формула 8) приводили в контакт со смесью растворов хлоридов или нитратов никеля(II) ($V = 10 \text{ мл}$, $C = 0,4 \text{ M}$) и железа(III) ($V = 10 \text{ мл}$, $C = 0,8 \text{ M}$) и перемешивали 1,5; 3,0 ч на водяной бане-шейкере со скоростью 120 мин⁻¹ при температуре 25; 60 °С. Для синтеза использовали растворы солей в воде или в полисахариде (10 %-ном растворе декстрана-40). Анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм и трижды элюировали 0,1 М HCl (каждая порция – 20 мл). Образовавшийся осадок промывали водой, высушивали в течение 2 ч при

температуре 110 °С и прокачивали в течение 3 ч при температуре 650 °С. В некоторых опытах для повышения скорости отслаивания поверхностного осадка, фиксированного на зерне анионита [159], и увеличения выхода продукта перед отделением анионита проводили дополнительную стадию охлаждения реакционной смеси на ледяной бане до 10 °С.

$$m_{\text{анионита}} = \frac{(C_{\text{Ni}^{2+}} V_{\text{Ni}^{2+}} \cdot 1,5 \cdot 2) + (C_{\text{Fe}^{3+}} V_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 1,5 \cdot 3)}{\text{ПОЕ}}, \quad (8)$$

где C – концентрации исходных растворов никеля и железа, V – объем исходных растворов, ПОЕ – полная обменная емкость, моль-экв·г⁻¹.

2.2.1.4 Борогидридное соосаждение – Ф4

К смеси растворов хлоридов или нитратов никеля(II) ($V = 10$ мл, $C = 0,04; 0,10$ М) и железа(III) ($V = 10$ мл, $C = 0,08; 0,20$ М) добавляли по каплям 10 мл 0,1; 1,0 М раствора борогидрида натрия, а в некоторых опытах и 0,1 г 5,5-водного цитрата натрия. Осаждение проводили 30; 360 мин при постоянном перемешивании на водяной бане-шейкере со скоростью 120 об/мин при температуре 90 °С. Часть опытов проводили в гидротермальных условиях при 130 °С в автоклаве с тефлоновым вкладышем (рабочая температура - 220 °С, давление – 3 МПа). Полученный осадок отделяли от раствора в поле постоянного магнита, несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего выдерживали в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 110 °С.

В некоторых опытах после отделения продукта осаждения сепарацией в поле постоянного магнита проводили дополнительную стадию его окисления. Для чего к осадку добавляли 10 мл воды, гомогенизировали суспензию в ультразвуковой ванне «Сапфир» (мощность – 50 Вт, рабочая частота – 35 кГц) в течение 5 мин, далее добавляли раствор 2 М щелочи до pH ~ 12 и 2 г нитрата натрия. Полученную смесь нагревали до 90 °С в течение 30 мин при постоянном перемешивании на

водяной бане-шейкере со скоростью 120 мин⁻¹. В ходе процесса окисления проводили редиспергирование осадка в ультразвуковой ванне в течение 30 с каждые 5 мин.

2.2.1.5 Борогидридное соосаждение в присутствии ПЭИ – Ф5

Для получения седиментационно устойчивых гидрозолей NiFe₂O₄ использовали полиэтиленимин, который добавляли в систему при синтезе феррита никеля.

К смеси растворов нитратов никеля(II) ($V = 10$ мл, $C = 0,04$ М) и железа(III) ($V = 10$ мл, $C = 0,08$ М) добавляли по каплям 10 мл 0,1 М раствора NaBH₄ и 0,4 г ПЭИ ($M_r \sim 2000-60000$ г/моль). Синтез вели в течение 2 ч при температуре 90 °С на водяной бане-шейкере (120 мин⁻¹). В процессе нагревания наблюдалось обильное выделение газа и смена окраски раствора с коричневой на темно-серую. По истечении 2 ч полученный гидрозоль феррита никеля перенесли в пластиковую пробирку и сохраняли для дальнейшего анализа.

Таблица 2 – Условия синтеза наночастиц феррита никеля

Шифр образца	Метод осаждения	V _{смеси солей} , МЛ	Растворы солей		Осадитель	Окислитель	Стабилизатор	T _{осажд.} , °С	t _{осажд.} , МИН	T, t темпер. обработки.
Ф1	Щелочное в присутствии винной кислоты п.2.2.1.1	20	Ni(NO ₃) ₂ 0,2; 0,4 М	Fe(NO ₃) ₃ 0,4; 0,8 М	NaOH 1; 4 М	–	ЦТАБ 0,1; 2 ммоль; C ₄ H ₆ O ₆ 0,1 ммоль	25; 60	5; 30	650 °С, 3 ч
Ф2	Щелочное с окислителем п.2.2.1.2	30	NiSO ₄ 0,4; 0,8 М	FeSO ₄ 0,4; 0,8 М	NaOH 1; 4 М	H ₂ O ₂ 5; 10 ммоль; O ₂ (возд.) 50 л/ч	–	25; 80	60	650 °С, 3 ч
Ф3	Анионообменное п.2.2.1.3	20	Ni(NO ₃) ₂ NiCl ₂ 0,4 М	Fe(NO ₃) ₃ FeCl ₃ 0,8 М	АВ-16-8(ОН) АВ-16ГС(ОН)	–	Декстран-40 0,05 ммоль	25; 60	90; 180	650 °С, 3 ч
Ф4	Борогидридное п.2.2.1.4	20	Ni(NO ₃) ₂ NiCl ₂ 0,04; 0,1 М	Fe(NO ₃) ₃ FeCl ₃ 0,08; 0,2 М	NaBH ₄ 0,01; 0,1 М	NaNO ₃ 23,5 ммоль	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,28 ммоль	90	30; 360	110 °С, 3 ч
Ф5	Борогидридное в присутствии ПЭИ п.2.2.1.5	20	Ni(NO ₃) ₂ 0,04 М	Fe(NO ₃) ₃ 0,08 М	NaBH ₄ 0,1; 1,0 М	–	ПЭИ 0,007 ммоль	90	120	–

2.2.2 Методики получения наночастиц золота

2.2.2.1 Восстановление аминокислотами

К 2 мл 0,0002 М раствора золотохлористоводородной кислоты добавляли 6; 10 мл 0,03; 0,10 М аминокислоты (L-серин, L-триптофан, глицин и L-тирозин), доводили значение рН до 9 или 11 0,2 М раствором NaOH и разбавляли водой до 15 мл. Перемешивали на магнитной мешалке (300 об/мин) в течение 60 мин при 50 °С и 4 ч при 37 °С.

2.2.2.2 Восстановление цитратом и борогидридом натрия

К 90 мл 0,01 М раствора ЦТАБ добавляли 0,1 мл 0,1 М HAuCl_4 и 2 мл 0,1 М раствора цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), смесь перемешивали в течение 5 мин при температуре 40 °С на магнитной мешалке (300 об/мин) и вводили при интенсивном перемешивании (600 об/мин) 0,5 мл 0,01 М раствора борогидрида натрия. Смесь оставляли при комнатной температуре на 5 мин. Раствор окрашивался в светло-коричневый цвет. Полученный раствор, содержащий наночастицы золота использовали для получения гибридных наночастиц в методике п. 2.2.3.

2.2.3 Методики получения гибридных наночастиц на основе феррита никеля

2.2.3.1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$

К 20 мл 0,1 М раствора аминокислоты (L-серин, L-триптофан, глицин и L-метионин), добавляли 0,025 г порошка феррита никеля Ф1–Ф4 и на 30 мин помещали в ультразвуковую ванну. Затем добавляли 0,3 мл 0,1 М раствора HAuCl_4 , доводили рН до 11 0,2 М раствором NaOH и оставляли перемешиваться на механической мешалке (300 об/мин) 4 ч при температуре 37 °С. После чего образец отделяли от раствора магнитной сепарацией, дважды промывали водой и помещали в этиловый спирт [160]. В некоторых опытах с целью наращивания золотой

оболочки на поверхности магнитных частиц процесс повторяли, используя вместо исходного феррита никеля частицы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, полученные на предыдущей стадии синтеза.

2.2.3.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ПЭИ}/\text{Au}$

Получение гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ПЭИ}/\text{Au}$ осуществляли по модифицированной методике [161] согласно схеме (Рисунок 4).



Рисунок 4 – Схема синтеза гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ПЭИ}/\text{Au}$

Суспензию феррита никеля $\Phi 5$ с привитыми молекулами полиэтиленimina (ПЭИ) (2 мл), полученную по методике п. 2.2.1.5, сначала обрабатывали ультразвуком в течение 2 мин, а затем перемешивали на механической мешалке в течение 2 ч с 90 мл раствора коллоидного золота (Au_{seeds}), полученного по методике п. 2.2.2.2. По истечении времени $\Phi 5/\text{Au}$ отделяли магнитной сепарацией от избытка коллоидного раствора золота, 5 раз промывали водой и диспергировали в 20 мл воды с помощью ультразвука. Затем к раствору добавляли 0,1 г полиэтиленimina и нагревали при 60 °C в течение 1 ч. Осадок отделяли магнитной сепарацией, промывали и диспергировали в 20 мл воды с помощью ультразвука.

К полученной суспензии (20 мл), добавляли 110 мл 0,01 М NaOH и механически перемешивали. Затем последовательно добавляли 0,5 мл 1% HAuCl_4 и 0,75 мл 0,2 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и оставляли на 10 мин. Повторяли данную процедуру 4 раза с интервалом 10 мин. Частицы $\Phi 5/\text{ПЭИ}/\text{Au}$ были отделены от реакционной смеси магнитной сепарацией, промыты 5 раз и диспергированы в 20 мл воды с помощью ультразвука.

2.2.3.3 NiFe₂O₄/ZnO

Для получения гибридных частиц NiFe₂O₄/ZnO смешивали порошки NiFe₂O₄ (Ф1) и ZnO в соотношениях, указанных в Таблице 3, добавляли 20 мл дистиллированной воды. Смесь обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин, используя ультразвуковую ванну «Сапфир», переносили в тигель, высушивали при температуре 110 °С и прокаливали в течение 3 ч при температуре 800 °С. После термообработки образец редиспергировали в дистиллированной воде, частицы отделяли от раствора магнитной сепарацией, дважды промывали водой и высушивали при 110 °С.

Таблица 3 – Условия получения гибридных частиц NiFe₂O₄/ZnO

Шифр образца	Ф1/ZnO1	Ф1/ZnO2	Ф1/ZnO3	Ф1/ZnO4	Ф1/ZnO5
Мольная доля (χ) ZnO	0,28	0,36	0,54	0,70	0,77
m_{ZnO} , Г	0,058	0,082	0,142	0,220	0,271
$m_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$, Г	0,442	0,418	0,358	0,280	0,229

2.2.3.4 NiFe₂O₄/ZnO/Au

Получение гибридных частиц NiFe₂O₄/ZnO/Au проводили на механической мешалке. К 100 мл 0,1 М аминокислоты – метионина добавляли 0,125 г композита NiFe₂O₄/ZnO, синтезированного по методике 2.2.3.3, и на 30 мин помещали в ультразвуковую ванну «Сапфир». К смеси добавляли 1,5 мл 0,1 М HAuCl₄, доводили pH системы до 11 и оставляли перемешиваться 4 ч при температуре 37 °С. После чего образец отделяли от раствора магнитной сепарацией, дважды промывали водой и помещали в 20 мл дистиллированной воды.

2.2.3.5 NiFe₂O₄/Ag

К 0,3 г порошка феррита никеля (Ф1) добавляли 35 мл 0,001–0,020 М раствора AgNO₃ (Таблица 4), смесь медленно выпаривали досуха при перемешивании на механической мешалке со скоростью 300 об/мин, полученный порошок прокаливали в течение 1 ч при 350 °С. После термообработки образец ретиспергировали в дистиллированной воде, частицы отделяли от раствора магнитной сепарацией, дважды промывали водой и высушивали при 110 °С.

Таблица 4 – Условия получения гибридных частиц NiFe₂O₄/Ag

Шифр образца	Ф1/Ag1 _{п.}	Ф1/Ag2 _{п.}	Ф1/Ag3 _{п.}	Ф1/Ag4 _{п.}
Концентрация раствора Ag, М	0,001	0,010	0,020	0,025

2.2.4 Подготовка анионита к эксплуатации

2.2.4.1 Получение ОН-формы анионита в статических условиях

Исходный анионит АВ-17-8 или АВ-16ГС в хлоридной форме отмывали от мономеров, заливая 1,0 М раствором NaCl и выдерживая в течение 1 ч (т:ж = 1:3), затем анионит 5-6 раз промывали 2М NaOH (т:ж = 1:3) по 1 ч (последнюю порцию выдерживали в течение сут.). После чего промывали дистиллированной водой до рН = 6–7 (последнюю порцию также выдерживали в течение сут.). Анионит высушивали при температуре 60 °С.

2.2.4.2 Определение полной обменной ёмкости анионита

При установлении ПОЕ навеску ($m = 0,2$ г) анионита АВ-17-8(ОН) или АВ-16ГС(ОН) заливали 20 мл 0,1 М HCl и выдерживали при перемешивании на шейкере в течение суток. Остаток кислоты определяли титрованием аликвоты раствора щелочью (концентрация 0,1 моль/л) по индикатору метиловому оранжевому.

ПОЕ рассчитывали по формуле:

$$\text{ПОЕ} = \frac{C_{\text{щ}}^0(V_{\text{щ}}^0 - V_{\text{щ}}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{аликв}} \cdot m}, \quad (9)$$

где $V_{\text{щ}}^0$, $V_{\text{щ}}$ – объемы щелочи, пошедшие на титрование кислоты до и после контакта с анионитом соответственно, мл; $C_{\text{щ}}^0$ – концентрация щелочи, ммоль/мл; $V_{\text{аликв}}$ – объем исследуемого раствора, мл; m – масса навески анионита, г.

2.2.4.3 Определение количества сильно- и слабоосновных групп анионита

Для установления содержания сильноосновных групп навеску анионита в ОН-форме (0,1 г) заливали 100 мл 0,5 М раствора NaCl и выдерживали 24 ч. Выделившуюся щелочь оттитровывали 0,01 М раствором соляной кислоты (индикатор – метиловый оранжевый). Обменную емкость сильноосновных групп (Q , ммоль-экв/г) рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 100}{V_{\text{аликв}} \cdot m}, \quad (10)$$

где C_{HCl} – концентрация соляной кислоты, ммоль/мл; V_{HCl} – объем, израсходованный на титрование, мл; $V_{\text{аликв}}$ – объем исследуемого раствора, мл; m – масса анионита, г.

Для определения обменной емкости по слабоосновным группам анионит отделяли, заливали 100 мл 0,01 М HCl и выдерживали сут., 25 мл полученного раствора титровали 0,01 М раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого. Обменную емкость слабоосновных групп (Q , ммоль-экв/г) рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot V_{HCl} / V_{аликв.}}{m}, \quad (11)$$

где C_{HCl} , V_{HCl} – концентрация и объем HCl, ммоль/мл, мл; C_{NaOH} , V_{NaOH} – концентрация и объем раствора щелочи, пошедшего на титрование, ммоль/мл, мл; $V_{аликв.}$ – объем аликвоты, мл; M – масса анионита, г.

2.2.5 Методика исследования фотокаталитической активности образцов

Для проведения фотокаталитического разложения катионного красителя кристаллического фиолетового к 20 мл водного раствора красителя ($1,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ М) добавляли навеску образца массой 10–100 мг, смесь выдерживали в темноте 30 мин для установления равновесия абсорбции/десорбции красителя на поверхности катализатора. Фотокаталитическую реакцию проводили в реакторе (Рисунок 5а), снабженном люминесцентной ультрафиолетовой лампой (ультрафиолет типа UV-C, длина волны 253,7 нм, мощность УФ-излучения – 5 Вт). Концентрацию красителя в момент времени t определяли по градуировочной зависимости (Рисунок 5б), степень деструкции (z) рассчитывали по формуле:

$$z = \frac{C_t}{C_0} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где C_t – концентрация красителя в момент времени t , C_0 – начальная концентрация красителя.

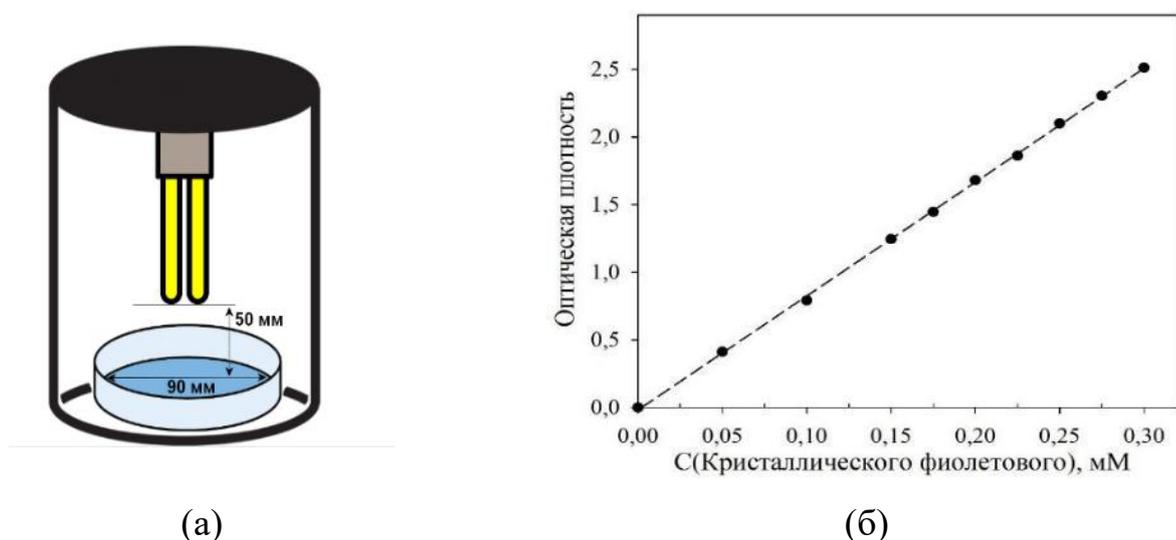


Рисунок 5 – Схема установки для проведения фотокаталитической реакции (а) и градуировочная зависимость для определения концентрации раствора кристаллического фиолетового (б)

2.2.6 Методика комплексометрического определения никеля(II)

Аликвоту (1 мл) исследуемого раствора титровали раствором (0,025 М) этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в среде аммиачного буфера ($V = 2$ мл). ЭДТА – полидентатный лиганд, который образует с ионами Ni^{2+} комплекс состава 1:1. Индикатором служит мурексид, который также образует комплекс с ионом Ni^{2+} , но этот комплекс менее устойчив, чем $Ni(ЭДТА)$. Переход окраски от жёлтой до пурпурной.

2.2.7 Методика комплексометрического определения суммарного содержания никеля(II), железа(III) при совместном присутствии

К аликвотной части раствора, содержащего ионы никеля(II), железа(III) добавляли избыток 0,025 М раствора этилендиаминтетраацетата натрия, остаток которого оттитровывали раствором нитрата свинца (0,025 М) с индикатором ксиленоловым оранжевым в среде буфера – уротропина. Переход окраски – от желтой до фиолетовой. Количество никеля рассчитывали, как разность между

общим количеством металлов в растворе и количеством железа, определённого спектрофотометрически (п. 2.2.8).

2.2.8 Фотоколориметрический анализ Fe(III) в растворе

1 мл исследуемого раствора переносили в колбу на 50 мл, затем добавляли по 1 мл 3 М раствора KSCN, 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 3 М HCl. Колбу доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали. Полученный раствор переносили в кювету толщиной 1 см и фотометрировали при 470 нм. В качестве раствора сравнения использовали холостую пробу (без добавления исследуемого раствора).

По градуировочной зависимости (Рисунок 6) методом наименьших квадратов определили уравнение для расчёта концентрации железа(III) в исследуемом растворе:

$$C(\text{Fe}^{3+}, \text{ммоль/л}) = \frac{A - 0,028}{7,299}, \quad (13)$$

где A – оптическая плотность.

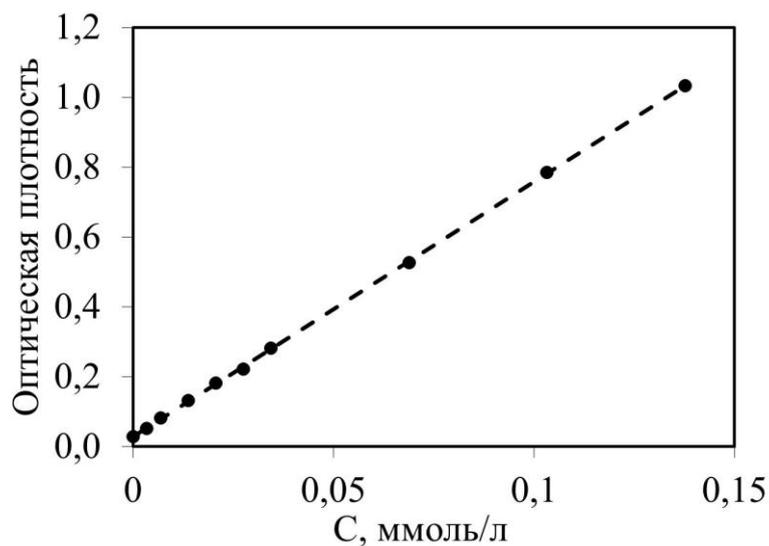


Рисунок 6 – Градуировочная зависимость для определения концентрации железа(III) в растворе

2.2.9 Определение количества ионов металлов в фазах анионита и промывочного раствора

Анионит после проведения процесса сорбционного осаждения промывали водой от частиц твердой фазы (промывные воды собирали и анализировали по методикам п. 2.2.6–2.2.8) и элюировали 20 мл 1М HNO₃ (3 раза по 1 ч). Элюаты собирали вместе в колбу на 100 мл, доводили до метки водой и анализировали, как показано выше (п. 2.2.6–2.2.8).

2.3 Инструментальные методы исследования

2.3.1 Рентгеновская дифракция

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XDR-600 в CuK_α-излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных Объединенного комитета по стандартам в порошковой дифракции Joint Committee on Powder Diffraction Standards [JCPDS-ICDD Database]. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по формуле Шеррера:

$$d_{\text{крист.}} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (14)$$

где $k = 0,94$ – коэффициент, зависящий от формы кристалла, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина пика на полувысоте дифракционных максимумов соответственно), θ – брэгговский угол отражения в максимуме интенсивности.

2.3.2. Электронная микроскопия

Микрофотографии и картины микродифракции электронов получали на электронном микроскопе Hitachi 7700M при ускоряющем напряжении 110 кВ.

Статистической обработке было подвергнуто более 350 частиц.

2.3.3 Методика определения гидродинамического диаметра и заряда частиц

Гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с использованием прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) на длине волны лазерного излучения 632,8 нм и угле рассеяния 173° . Дзета-потенциал частиц определяли при $\text{pH} = 6$ без добавления фонового электролита. Для измерения гидродинамического диаметра и заряда поверхности частиц навески порошков (0,1 г) диспергировали в 20 мл дистиллированной воды при обработке ультразвуком (ультразвуковая ванна «Сапфир») в течение 10 мин. Образец полученного гидрозоля (1 мл) переносили в пластиковую кювету ($l = 1 \text{ см}$) для измерения.

2.3.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭ-спектры получали с помощью спектрометра SPECS (SPECS GmbH, Берлин, Германия), оснащенного полусферическим электронным анализатором PNOIBOS 150-МКД-9. Спектры регистрировались при возбуждении монохроматическим излучением $\text{AlK}\alpha$ ($E = 1486,6 \text{ эВ}$). Энергия прохождения анализатора составляла 10 эВ для сканирования с высоким разрешением и 20 эВ для обзорных спектров. Для устранения неоднородного электростатического заряда образцов была применена электронная пушка; в качестве эталона использовался пик $\text{C } 1s$ при 284,45 эВ. Травление ионами Ar^+ осуществляли со скоростью примерно 2 нм/мин (ускоряющее напряжение 5 кВ, ток эмиссии 30 мкА). Обработку спектров РФЭС выполняли с помощью программы CasaXPS с вычитанием фона по Ширли.

2.3.5 Методика получения ИК-спектров

Регистрация ИК-спектров осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области 4000-400 см⁻¹. Исследуемое вещество разбавляется с матрицей, прозрачной для ИК-луча, например, KBr. Два компонента в массовом соотношении (1–5):1000 (образец : KBr) смешиваются в вибрационной мельнице DDR-GM 9458 в течение 2–5 мин до однородного состояния. Проба количественно переносится в пресс-форму для изготовления таблетки. Пресс-форма вакуумируется в течение всего периода прессования. Давление пресса 400 кг/см², время прессования 20–60 с. Далее таблетка с исследуемым веществом помещается в кюветное отделение прибора. Затухание луча после прохождения образца регистрируется в средней инфракрасной области. Обработка спектров проводится с использованием пакета программ OPUS версии 7.5.

2.3.6 Методика получения кривых намагничивания

Кривые намагничивания снимали при помощи вибрационного магнетометра, помещая известное количество порошка наночастиц в стеклянный капилляр, закрепленный в пластмассовом держателе.

Магнитные свойства полученного материала исследовали с помощью вибрационного магнетометра для образцов в магнитном поле до 10 КЭ при 298 К. В качестве источника использовался электромагнит с высокой однородностью магнитного поля. Магнитные измерения проводились с использованием прямого метода измерения индуктивной электродвижущей силы. Механические колебания образца обеспечивались вибратором оригинальной конструкции [162]. Относительная нестабильность амплитуды колебаний составила 0,01 % при частоте 0,001 %. Регистрация сигнала проводилась с использованием системы из четырех измерительных катушек. Динамический диапазон устройства составлял $5 \cdot 10^{-6}$ – 10^2 эме.

2.3.7. Методика получения спектров магнитно-кругового дихроизма

Для получения спектров магнитно-кругового дихроизма (МКД) были изготовлены пластинки, прозрачные в видимой области спектра. Для чего осадок (фракция – 0,08 мм) смешивался с прозрачным жидким силиконом (полидиметилсилоксан) (0,5–1,5 мас.%), смесь помещалась между двумя кварцевыми пластинками и затвердевала на воздухе. При измерении МКД была использована модуляция состояния поляризации световой волны: от правой круговой до левой круговой поляризации. Измерения МКД были проведены в спектральном интервале 350–600 нм в магнитном поле 0,35 Т при температурах 293 К и 93 К. Точность измерения МКД составляла 10^{-4} , магнитного поля ± 10 Э, температуры ± 1 К.

2.3.8 Методика получения электронных спектров поглощения

Электронные спектры поглощения (ЭСП) гидрозолей получали с использованием спектрофотометра Specol 1300 в интервале длин волн 200–1000 нм. Для измерения образец полученного гидрозоля (1 мл) переносили в стеклянную кювету ($l = 1$ см), в некоторых опытах исходные гидрозоли разбавляли в 2 раза.

2.3.9 Определение площади поверхности образцов

Площадь поверхности образцов изучали на анализаторе ASAP 2420 (Micromeritics) методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы адсорбции-десорбции азота регистрировали при 77 К в диапазоне относительного давления (P/P_0) от 10^{-5} до 0,995. Удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) с коррекцией по графику Рукероля [163].

Глава 3. Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля и исследование их свойств

В данной работе образцы феррита никеля Ф1–Ф5 были получены пятью различными способами: щелочное осаждение в присутствии и без окислителя, анионообменное с использованием анионита в ОН-форме и борогидридное в присутствии и без полиэтиленимина в различных условиях, которые приведены в сводной Таблице 2.

3.1 Оптимизация условий синтеза наночастиц феррита никеля

3.1.1 Щелочное соосаждение (Ф1, Ф2)

Как показано в литературном обзоре, метод щелочного соосаждения является простым способом получения ферритов, не требующим дорогостоящего оборудования и реагентов, кроме того, он обеспечивает хорошее смешение компонентов в продукте, что позволяет снизить температуру термообработки прекурсоров [70–72]. Варьируя условия осаждения и температурной обработки, можно получить частицы с различными размерами [70–80], однако зачастую возникает проблема синтеза монофазного материала, содержащего однородные частицы, решение которой обеспечивается получением прекурсора стехиометрического состава. Для этого необходимо, чтобы осаждение нескольких катионов происходило с сопоставимой скоростью и глубиной. Таким образом можно предотвратить образование неоднородностей, появляющихся за счёт более полного и быстрого осаждения одного компонента и более длительного и неполного осаждения другого.

В случае совместного осаждения катионов железа(III) и никеля(II) возможно нарушение стехиометрии осадка вследствие более полного и быстрого осаждения железа ($PP = 6,3 \cdot 10^{-38}$) [164] по сравнению с никелем ($PP = 2,0 \cdot 10^{-15}$) [164]. Для формирования прекурсоров феррита никеля, имеющих стехиометрический состав, в работе использовали два способа: соосаждение солей Fe(III), Ni(II) в присутствии

винной кислоты (п. 3.1.1.1) и соосаждение солей Fe(II), Ni(II) с окислителем (п. 3.1.1.2). Согласно первому подходу, снижали скорость осаждения гидроксида железа(III), уменьшая активность ионов Fe^{3+} добавлением винной кислоты (H_2Tart), образующей с ионами Fe^{3+} в условиях осаждения комплексы средней силы ($pK([Fe(OH)(Tart)]) = 11,86$ [164]). Никель(II) также образует с тартрат-ионами комплекс ($pK = 5,42$ [164]), однако он гораздо менее устойчив, чем комплекс железа. Во втором случае для получения прекурсоров стехиометричного состава использовали соли железа(II), гидроксид которого имеет более близкое к гидроксиду никеля значение произведения растворимости ($PP = 7,1 \cdot 10^{-16}$, [164]). В дальнейшем, железо(II) окисляли до железа(III) с помощью кислорода воздуха или пероксида водорода.

3.1.1.1 Образец Ф1 (соосаждение в присутствии винной кислоты)

Поиск оптимальных условий получения наночастиц феррита щелочным соосаждением в присутствии винной кислоты проводили с использованием двухуровневого дробного факторного эксперимента (ДФЭ 2^{7-4} , 1/16 реплики полного факторного эксперимента), позволяющего при существенном уменьшении числа опытов получить регрессионную модель, описывающую влияние на целевую функцию сразу семи факторов, характеризующих условия процесса [165–167].

Как известно, при планировании эксперимента с целью нахождения оптимальных условий в качестве единственной выходной величины рассматривается критерий оптимальности (параметр оптимизации), зависящий от выходных параметров объекта. Эту функцию рассматривают как отклик объекта на указанную комбинацию факторов и называют функцией отклика или целевой функцией (Y) [165–167]. В качестве функции отклика выбрали гидродинамический диаметр частиц феррита никеля ($d_{гидр.}$, нм), найденный фотонно-корреляционной спектроскопией, которая является прямым методом определения размера частиц, не оказывающим влияния на состояние исследуемой системы, а также менее материально затратна.

В качестве независимых переменных выбрали следующие факторы:

X_1 – концентрации растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (С);

X_2 – концентрация NaOH (C_{NaOH});

X_3 – молярное отношение $n(\text{ЦТАБ})/n(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$;

X_4 – pH;

X_5 – температура синтеза (Т);

X_6 – время синтеза (τ);

X_7 – объём 0,1 М винной кислоты (V).

С целью построения стандартной матрицы эксперимента было проведено кодирование факторов – перевод натуральных значений (x_i) уровней факторов в кодовые безразмерные величины X_i :

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i}, \quad (15)$$

где X_i – кодовое значение i -го фактора; x_i – натуральное текущее значение i -го фактора; x_i^0 – начальный (нулевой) уровень фактора; Δx_i – интервал варьирования i -го фактора (формула 16).

$$\Delta x_i = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2}, \quad (16)$$

где x_{\max} – максимальное значение фактора; x_{\min} – минимальное значение фактора.

После кодирования уровни факторов принимают значения: +1 – верхний уровень; -1 – нижний уровень; 0 – нулевой уровень. В качестве нулевого уровня принимают центр интервала, в котором предполагается проводить эксперимент. Значения независимых переменных на верхнем и нижнем уровнях представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – Значения независимых переменных

Факторы и их уровни варьирования	X ₁		X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
	С, М		C _{NaOH} ,	n(ЦТАБ)/	рН	Т, °С	τ, мин	V, мл
	Ni ²⁺	Fe ³⁺	М	n(Ni ²⁺ + Fe ³⁺)				
Верхний	0,4	0,8	4	1/20	10	60	30	0
Нижний	0,2	0,4	1	1/60	12	25	5	1

Так как в работе использовалась двухуровневая модель ДФЭ 2⁷⁻⁴, результатом эксперимента являлось линейное уравнение регрессии, описывающее поведение объекта:

$$Y_i = b_0 + \sum b_i \cdot X_i, \quad (17)$$

где Y_i – результат эксперимента (функция отклика); b_0 и b_i – коэффициенты полинома (коэффициенты регрессии) [166–167].

В работе использовалась стандартная матрица планирования эксперимента (Таблица А.1, Приложение А) [165]. Статистический анализ результатов эксперимента проводили в программе STATISTICA DOE. Среднюю квадратичную ошибку и доверительный интервал определяли при вероятности 0,95.

При реализации дробного факторного эксперимента провели три серии по 8 опытов (п. 2.2.1.1). С целью контроля полноты осаждения гидроксидов контактные растворы после синтеза прекурсоров отделяли центрифугированием и исследовали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. По результатам анализа, степень осаждения всех образцов близка к 100 %. Определили средние значения частных откликов (\bar{Y}_i , Таблица 6), оценили ошибку воспроизводимости (дисперсию) каждого опыта по формуле 18) и доверительный интервал ($\Delta\bar{Y}_i$, формула 19):

$$S_{Y_i}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y}_i)^2}{n - 1}, \quad (18)$$

где n – число параллельных измерений.

$$\Delta \bar{Y}_1 = \frac{\pm t_{(0,95)} \cdot S_{Y_i}}{\sqrt{n}}, \quad (19)$$

где $t_{(0,95)}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $p = 0,95$.

Таблица 6 – Средние значения частных откликов

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{Y}_l = d_{\text{гидр.}, \text{НМ}}$	352	389	430	316	442	420	464	494
$\Delta \bar{Y}_l$	11	14	15	12	13	13	16	14

В ходе анализа подтвердили однородность выборочных дисперсий по критерию Кохрена, определили коэффициенты регрессии и порог их значимости (формулы 20–22 соответственно).

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_{Y_i}^2}, \quad (20)$$

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N X_i \cdot \bar{Y}_1}{N}, \quad (21)$$

где N – количество опытов.

$$\Delta b = \frac{\pm t_{(0,95)} \cdot S_b}{\sqrt{n}}, \quad (22)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{S_{\bar{Y}}^2}{N}}, \quad (23)$$

где $\overline{S_{\bar{Y}}^2}$ – среднее значение стандартного отклонения.

Коэффициенты регрессии указывают на степень влияния данного фактора на функцию отклика. Если коэффициент регрессии меньше или равен Δb , то фактор считается незначимым и исключается из уравнения регрессии. Направление влияния данного фактора указывается знаком перед коэффициентом. Значения коэффициентов уравнения регрессии, а также порогов их значимости представлены в Таблице 7 (значимые коэффициенты подчеркнуты).

Таблица 7 – Значения коэффициентов уравнения регрессии

Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
6	413	<u>-8</u>	<u>13</u>	<u>42</u>	<u>-12</u>	<u>-11</u>	<u>11</u>	<u>25</u>

На основании полученных данных вывели математическую модель, описывающую зависимость гидродинамического диаметра частиц от исследованных факторов:

$$d_{\text{гидр.}} = 413 - 8X_1 + 13X_2 + 42X_3 - 12X_4 - 11X_5 + 11X_6 + 25X_7. \quad (24)$$

В наибольшей степени на гидродинамический диаметр полученных частиц влияют количество бромида цетилтриметиламмония (X_3) и объём винной кислоты (X_7). ЦТАБ использовали с целью стерической стабилизации коллоидной системы и получения более мелких и однородных зародышей твердой фазы [168]. Однако увеличение его количества привело к росту размера частиц, что, вероятно, связано с флокуляцией зародышей, вызываемой адсорбцией молекул высокомолекулярного соединения на поверхности нескольких частиц. Как показала регрессионная модель, присутствие в системе винной кислоты не только обеспечило стехиометрию продукта, но и способствовало уменьшению диаметра частиц феррита никеля.

Меньшее влияние на гидродинамический диаметр NiFe_2O_4 оказывали концентрации реагентов, pH, температура и продолжительность синтеза. Влияние этих факторов закономерно: меньшие кристаллиты формировались при более

высоких концентрациях солей и небольшом времени синтеза, недостаточном для завершения процесса оствальдовского созревания.

В результате анализа полученной математической модели определили оптимальные реакционные параметры синтеза наночастиц феррита никеля методом щелочного соосаждения: $C(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,4 \text{ М}$, $C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,8 \text{ М}$, $C(\text{NaOH}) = 1 \text{ М}$, $n(\text{ЦТАБ})/n(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1/60$, $\text{pH} = 10$, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность синтеза 5 мин, объём 0,1 М винной кислоты – 1 мл). Эксперимент, проведенный в указанных условиях, позволяет говорить о практически полном осаждении исходных солей и получении прекурсора состава, соответствующего стехиометрии феррита (остаточные концентрации ионов Ni^{2+} и Fe^{3+} в маточных растворах не превышали 10^{-6} моль/л).

На термограмме осадка (Рисунок 7), полученного в оптимальных условиях, наблюдаются несколько тепловых эффектов, связанных с разложением исходных гидроксидов. Особый интерес представляет экзоэффект с максимумом при $604,4 \text{ }^\circ\text{C}$, вероятно, соответствующий процессам ферритообразования и кристаллизации феррита никеля. По данным термического анализа, для термообработки выбрали температуру выше точки предполагаемой кристаллизации – $650 \text{ }^\circ\text{C}$ и время термообработки – 3 ч.

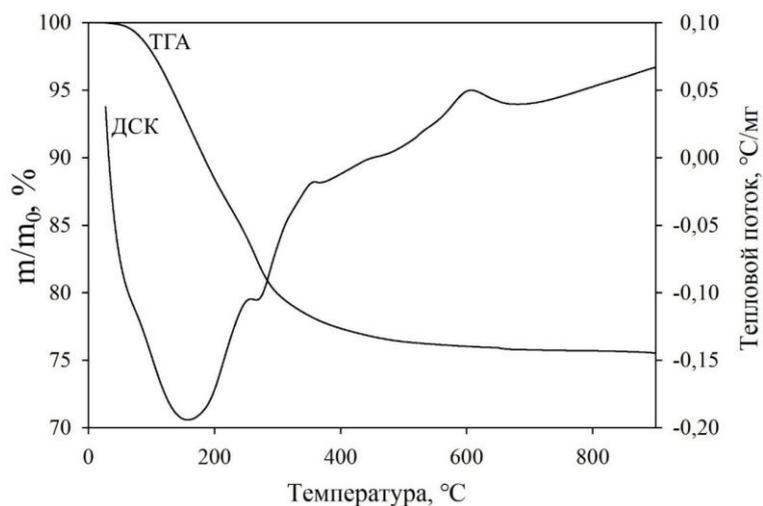


Рисунок 7 – Результаты термического исследования прекурсора феррита никеля (ТГА – термогравиметрический анализ, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия)

Гидродинамический диаметр частиц, синтезированных в оптимальных условиях, составил 222 ± 15 нм, а их дзета-потенциал – $-14,6$ мВ, что свидетельствует об умеренной электростатической стабилизации гидрозолей, вероятно, вызванной адсорбцией ОН-ионов. Как известно, гидродинамический диаметр обычно больше, чем реальный размер частицы, что связано с «налипанием» электрического дипольного слоя на поверхность диспергированной частицы при её движении в жидкой среде, а также агломерацией частиц. Для надежного определения размеров нч в водной среде результатов фотонно-корреляционной спектроскопии недостаточно, поэтому применяли также методы РФА и просвечивающей электронной микроскопии.

По данным рентгенофазового анализа, образец Ф1 является монофазным ферритом никеля (Рисунок 8). Все дифракционные пики хорошо совпадают с характерными дифракционными пиками для феррита никеля (JCPDS, №10-0325), приведенными в Приложении Б. Размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Шеррера (14) для трёх наиболее интенсивных рефлексов ($\langle 30,33 \rangle$; $\langle 35,73 \rangle$; $\langle 43,43 \rangle$), составил $17,4 \pm 0,9$ нм. Необходимо учитывать, что при определении размера частиц по рентгенографическим данным возможны погрешности, связанные как с используемым оборудованием (инструментальное уширение пиков, точность юстировки), так и со свойствами самого материала, например, дефекты кристаллической решетки тоже приводят к уширению рентгеновских пиков. Просвечивающая электронная микроскопия (Рисунок 8в) показала, что частицы NiFe_2O_4 имеют близкую к сферической форму, а их распределение по размерам (Рисунок 8г) подчиняется закону нормального распределения (средний размер – $18,0 \pm 0,8$ нм). Площадь поверхности образца Ф1, определенная методом БЭТ, составила $21,3$ м²/г.

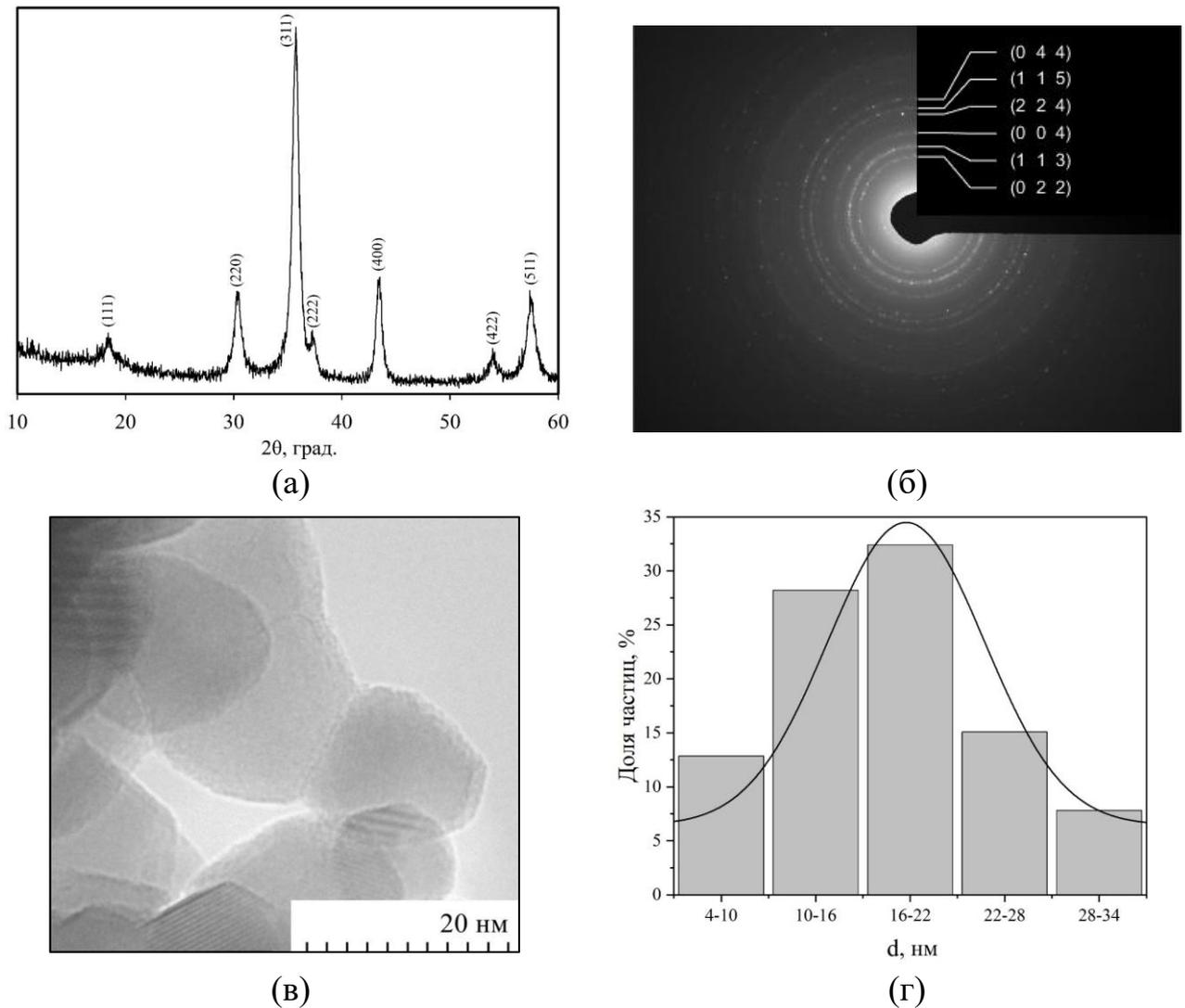


Рисунок 8 – Дифрактограмма (а), картина микродифракции электронов (б), микрофотография ПЭМ (в) и диаграмма распределения по размерам (г) наночастиц $\Phi 1$

3.1.1.2 Образец $\Phi 2$ (соосаждение в присутствии окислителя)

Оптимизацию условий синтеза наночастиц феррита никеля щелочным соосаждением с окислителем проводили как описано выше (п. 3.1.1.1). В рамках исследования построены две математические модели. В качестве целевой функции модели 1 выбрали выход фазы феррита никеля (p , %) в образце, определенный методом рентгенофазового анализа; в качестве целевой функции модели 2 – размер ОКР частиц феррита никеля ($d_{\text{крист.}}$, нм), рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера. На основании анализа литературных данных и предварительных опытов были выбраны следующие факторы (уровни варьирования приведены в Таблице 8):

- X_1 – время осаждения (τ);
 X_2 –пропускание воздуха (воздух);
 X_3 – $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$;
 X_4 – температура синтеза (Т);
 X_5 – концентрация NaOH (C_{NaOH});
 X_6 – объем 35% H_2O_2 ($V_{\text{H}_2\text{O}_2}$);
 X_7 – концентрации NiSO_4 , FeSO_4 ($C_{\text{солей}}$).

Таблица 8 – Значения независимых переменных

Факторы и их уровни варьирования	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
	τ , мин	воздух	$n(\text{NaOH})/$ $n(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$	Т, °С	C_{NaOH} , М	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$, мл	$C_{\text{солей}}$, М
Верхний	20	Есть	4,0	80	4	0	0,8
Нижний	5	Нет	2,4	25	1	0,4	0,4

Процесс осаждения вели по методике, приведенной в п. 2.2.1.2. Полученные прекурсоры отделяли центрифугированием, промывали до нейтрального значения рН, высушивали и прокаливали 3 ч при 650 °С. Образцы после термообработки исследовали методом рентгенофазового анализа (Рисунок 9, опыт 1–8). Для каждого опыта определили массовую долю фазы NiFe_2O_4 в продукте, а также рассчитали размер области когерентного рассеяния. Все полученные результаты представлены в Таблице 9. Чистая фаза феррита никеля (JCPDS, №10-0325) формировалась в опытах 1–3 и 5, в остальных образцах помимо целевого продукта присутствовала примесь гематита.

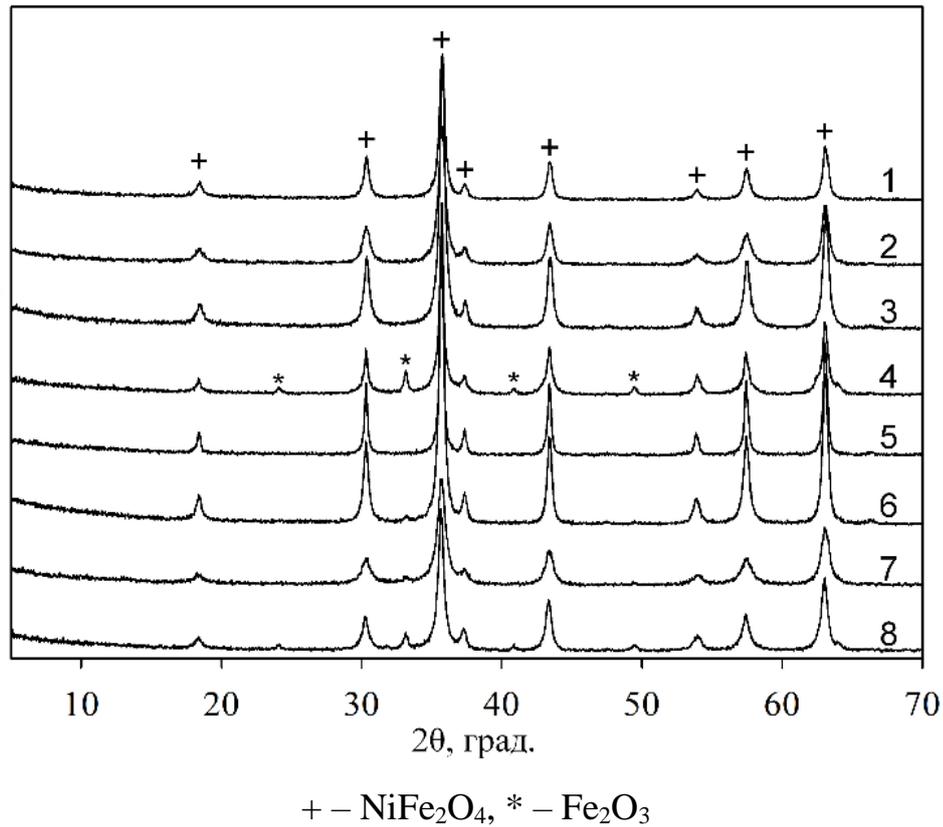


Рисунок 9 – Дифрактограммы образцов 1–8

Таблица 9 – Средние значения частных откликов целевых функций

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	Δ
$\bar{Y}_l = p, \%$	100,0	100,0	100,0	85,9	100,0	99,0	96,9	87,8	$\pm 0,9$
$\bar{Y}_l = d_{\text{крист.}}, \text{ нм}$	19,7	14,3	20,0	22,9	31,6	20,7	12,3	18,8	$\pm 0,4$

В ходе статистического анализа подтвердили однородность выборочных дисперсий, определили коэффициенты регрессии и порог их значимости (Таблица 10, значимые коэффициенты подчеркнуты).

Таблица 10 – Значения коэффициентов уравнений регрессии

Функция отклика	Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
$p, \%$	1,4	<u>92,3</u>	<u>-3,6</u>	<u>-4,1</u>	-0,6	<u>-3,5</u>	-1,2	<u>-1,7</u>	1,2
$d_{\text{крист.}}, \text{ нм}$	1,0	<u>20,0</u>	-0,9	<u>-1,5</u>	0,8	<u>3,2</u>	-0,2	<u>-3,8</u>	<u>1,1</u>

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

$$p = 92,3 - 3,6X_1 - 4,1X_2 - 3,5X_4 - 1,7X_6, \quad (25)$$

$$d_{\text{крист.}} = 20,0 - 1,5X_2 + 3,2X_4 - 3,8X_6 + 1,1X_7. \quad (26)$$

В наибольшей степени на процесс осаждения влияют добавление окислителя и температура синтеза. Введение в систему H_2O_2 способствует образованию чистой фазы феррита никеля вследствие более полного окисления железа(II). Однако пропускание воздуха, а также повышенная температура – $80\text{ }^\circ\text{C}$ повышают содержание Fe_2O_3 (Рисунок 9). Увеличение длительности добавления щелочи в реакционную среду от 5 до 20 мин также способствует образованию гематита. Добавление H_2O_2 приводит также к небольшому увеличению частиц, тогда как пропускание воздуха и понижение температуры, наоборот, снижает размер частиц.

Направленность и степень влияния некоторых факторов (добавление H_2O_2 и пропускание воздуха) для разных моделей различна, поэтому анализ полученных данных проводили таким образом, чтобы выявить факторы, способствующие получению частиц монофазного феррита с наименьшим размером. Оптимальными реакционными параметрами являются следующие: время осаждения – 5 мин; $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ – 2,4; температура синтеза – $25\text{ }^\circ\text{C}$; $C(\text{NaOH})$ – 1 М; добавление H_2O_2 , $C(\text{NiSO}_4, \text{FeSO}_4) = 0,4\text{ М}$.

Образец Ф2, полученный в оптимальных условиях, представляет собой чистую фазу феррита никеля (Рисунок 10а) с размером кристаллита – $13,6 \pm 0,4\text{ нм}$. Размер частиц, определенный методом динамического рассеяния света, составил $194 \pm 12\text{ нм}$, а их дзета-потенциал равен $-15,3\text{ мВ}$. По данным просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 10б), частицы образца Ф2 имеют морфологию близкую к сферической, а их средний размер ($d_{\text{ПЭМ}}$) составил $15,9 \pm 1,1\text{ нм}$. Распределение частиц по размерам, рассчитанное по 467 частицам, подчиняется закону нормального распределения (Рисунок 10в). Сравнение диаметра частиц с

величиной ОКР позволяет утверждать, что каждая частица феррита никеля состоит из одного кристаллита.

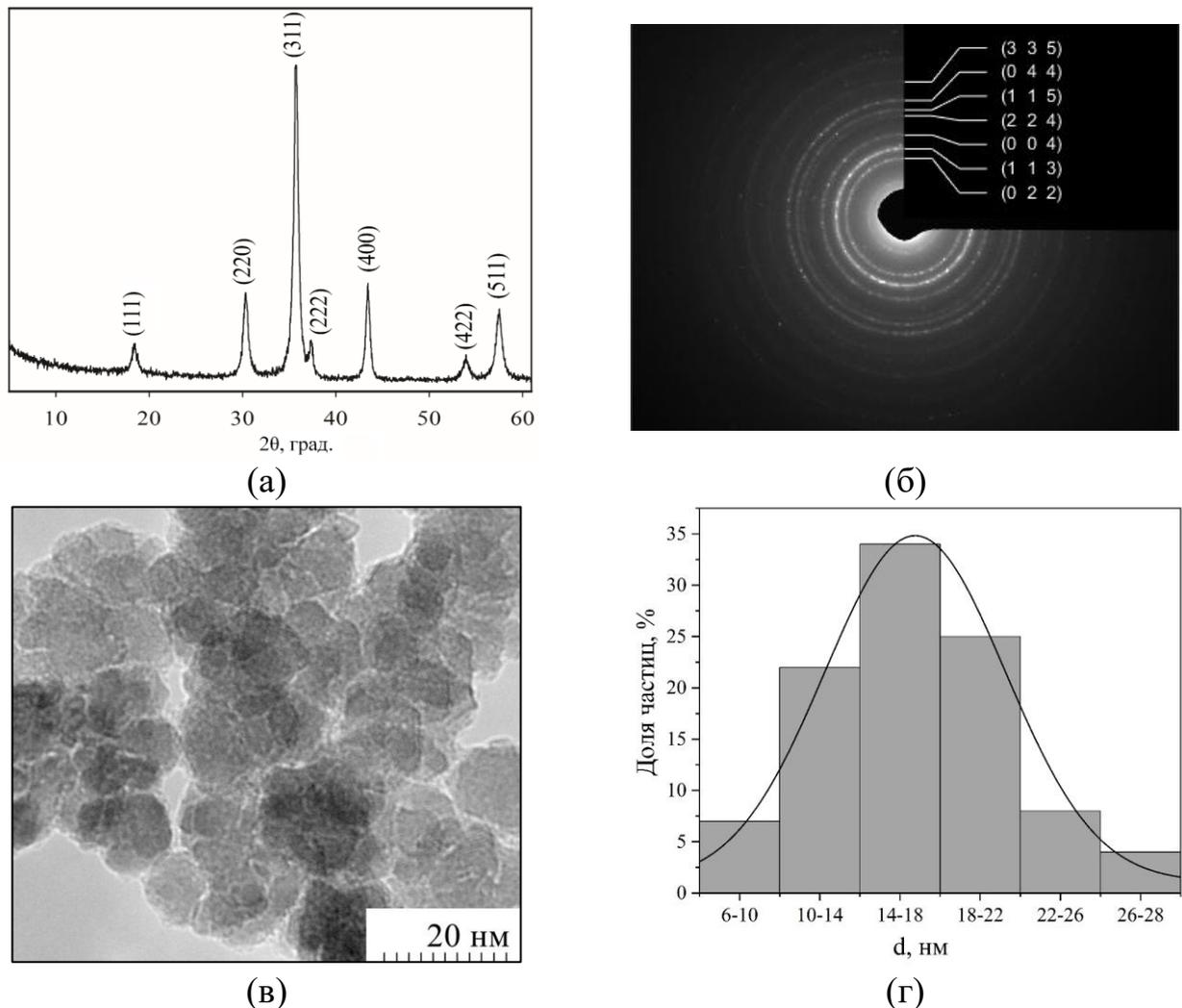


Рисунок 10 - Дифрактограмма (а), картина микродифракции электронов (б), микрофотография ПЭМ (в) и диаграмма распределения по размерам (г) наночастиц Ф2

3.1.2 Анионообменное соосаждение (Ф3)

Как было показано выше, нч Ф1 и Ф2, полученные методом щелочного соосаждения, имеют отрицательный заряд поверхности (ζ -потенциал около -15 мВ), вызванный адсорбцией ОН-ионов, что может усложнять дальнейший синтез гибридных материалов. Так, для получения $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ необходима адсорбция отрицательно заряженных комплексов $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuCl}_2]^-$ на поверхности

магнитного ядра [110–112], поэтому для создания таких гибридных частиц предпочтительно использовать феррит никеля, обладающий положительным или близким к нулю дзета-потенциалом. Такие свойства характерны для наночастиц NiFe_2O_4 , полученных методом анионообменного соосаждения, осуществляющимся в практически нейтральной среде ($\text{pH} = 6$).

Этот метод заключается в обмене анионами между солями в растворе и ионитом в OH -форме с последующим осаждением гидроксидов металлов (уравнение 27). Поскольку анионит сорбирует анионы используемых солей, а их катионы образуют малорастворимые соединения, равновесие смещено вправо, что повышает степень осаждения.



где ROH , RA – анионит в OH - и A -форме соответственно; $\text{A} = \text{NO}_3^-$, Cl^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$.

Кроме того, данный способ позволяет получать однородные по составу, размерам и морфологии частицы, не содержащие примесей и поэтому не требующие многократных операций промывки и очистки [87; 88].

Для определения оптимальных условий анионообменного синтеза феррита никеля также использовали ДФЭ 2⁷⁻⁴. В качестве целевой функции модели выбрали выход фазы феррита никеля в образце (ρ , %), определенный методом РФА. На основании анализа литературных данных и предварительных опытов были выбраны факторы, которые влияют на формирование фазы феррита никеля (Таблица 11):

X_1 – тип анионита;

X_2 – температура синтеза (T);

X_3 – массовая доля декстрана-40 ($\omega_{\text{декстран-40}}$);

X_4 – избыток анионита над стехиометрией реакции 27 ($\text{R-OH}_{\text{изб.}}$);

X_5 – природа аниона;

X_6 – стадия охлаждения на ледяной бане (охл.);

X_7 – время синтеза (τ).

С целью стабилизации коллоидной системы и снижения доли поверхностного осадка на зерне анионита процесс проводили в присутствии полисахарида декстрана-40 (фактор X_3), а также использовали дополнительную стадию охлаждения системы до $10\text{ }^\circ\text{C}$ (фактор X_6). Эффективность такого подхода была показана ранее [159].

Таблица 11 - Значения независимых переменных

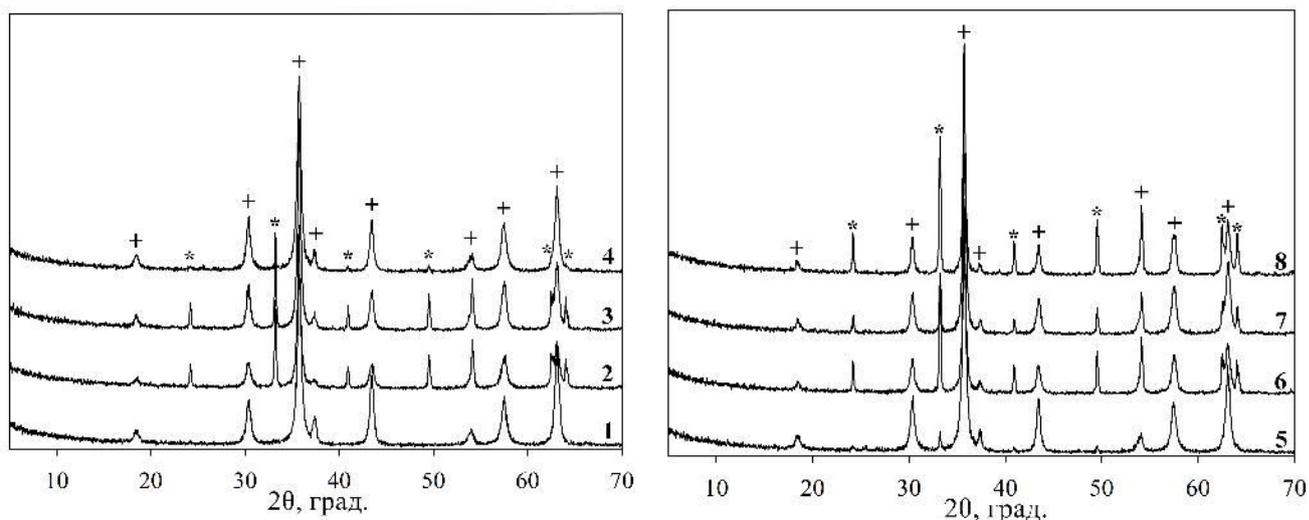
Факторы и их уровни варьирования	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
	Анионит	T, $^\circ\text{C}$	$\omega_{\text{декстран-40}}$	R– ОН _{изб.}	Природа аниона	Охл.	τ , ч
Верхний	AB-16ГC	25	10	1,5	Cl ⁻	+	1,5
Нижний	AB-16-8	60	0	1,0	NO ₃ ⁻	–	3,0

При реализации дробного факторного эксперимента провели две серии из восьми опытов и определили количество никеля и железа в реагирующих фазах: контактных растворах, осадках, элюатах (п. 2.3.12). На основании полученных данных рассчитали молярную долю металлов в фазе ионита (χ , %), установили молярное соотношение ионов никеля и железа в продукте осаждения (стехиометрическое отношение Ni/Fe) = 0,5), выход продукта (как отношение числа молей металлов в осадке к их начальному количеству – η , %). Прекурсоры прокалили в течение 3 ч при $650\text{ }^\circ\text{C}$ и, по данным рентгенофазового анализа, определили долю фазы NiFe₂O₄ в образце (ρ) и размер области когерентного рассеяния ($d_{\text{крист.}}$) полученных частиц. Все результаты представлены в Таблице 12.

На Рисунке 11 приведены дифрактограммы полученных образцов, из которых видно, что чистая фаза феррита никеля образуется только в опыте 1, в остальных образцах помимо целевого продукта присутствует гематит, что, вероятно, связано с отклонением состава прекурсоров от стехиометрии.

Таблица 12 – Результаты реализации ДФЭ 2⁷⁻⁴

№	Контактный раствор		Элюаты		n(Ni)/ n(Fe)	χ, %	η, %	d _{крист.} , нм	$\bar{Y}_l =$ p, %
	Ni, ммоль	Fe, ммоль	Ni, ммоль	Fe, ммоль					
1	0,03	0,00	0,12	0,25	0,49	7,7	91,7	17,8	100,0
2	0,40	0,10	0,19	0,10	0,34	6,0	83,6	30,0	41,5
3	0,30	0,04	0,06	0,13	0,41	3,5	89,0	29,2	52,4
4	0,03	0,00	0,23	0,11	0,43	7,6	92,3	18,6	31,3
5	0,02	0,00	0,08	0,18	0,50	5,4	94,2	18,8	90,5
6	0,20	0,04	0,24	0,12	0,38	7,5	87,5	32,9	40,6
7	0,15	0,01	0,08	0,15	0,45	5,0	92,0	27,9	61,0
8	0,04	0,03	0,23	0,12	0,44	7,6	90,9	33,8	61,0
Δ	±0,03	±0,02	±0,03	±0,02	±0,03	±1,5	±1,8	±0,2	±1,0



+ – NiFe₂O₄, * – Fe₂O₃

Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов 1-8

Значение коэффициентов регрессии, а также порог их значимости приведены в Таблице 13.

Таблица 13 - Значение коэффициентов уравнения регрессии

Δb	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇
1,5	<u>59,8</u>	<u>-16,7</u>	<u>-8,5</u>	<u>3,1</u>	<u>11,1</u>	1,4	<u>6,4</u>	0,9

На основании полученных данных вывели математическую модель, описывающую зависимость доли фазы феррита никеля в продукте от условий осуществления процесса:

$$p = 59,8 - 16,7X_1 - 8,5X_2 + 3,1X_3 + 11,1X_4 + 6,4X_6. \quad (28)$$

Видно, что на выход целевой фазы сильно влияет тип анионита и его количество, менее значимыми являются температура процесса, наличие декстрана-40, и проведение стадии охлаждения до 10 °С. При использовании слабоосновного анионита АВ16-ГС заметно отклонение состава осадка от стехиометрии. Причиной которого является неполное осаждение ионов никеля, вследствие его комплексообразования с функциональными группами анионита). Сильноосновный анионит и более высокая температура синтеза приводят к повышению степени осаждения ионов никеля, что способствует формированию осадка стехиометричного состава. В присутствии декстрана-40 происходит снижение доли поверхностного осадка, фиксированного на зерне ионита, что повышает выход продукта. Использование дополнительной стадии охлаждения до температуры 10 °С также приводит к быстрому отшелушиванию фазы осадка от зерен ионита из-за разницы в коэффициентах теплового расширения адсорбированного осадка и смолы [159].

Не влияет на анионообменное осаждение природа аниона исходной соли, а также длительность процесса, что может говорить о практически полном осаждении гидроксидов за 1,5 ч. В результате анализа полученной математической модели определили оптимальные условия синтеза наночастиц феррита никеля методом анионообменного соосаждения: сильноосновный анионит АВ-17-8; массовая доля декстрана-40 – 10 %; время осаждения 1,5 ч; избыток ионита 1,5; температура синтеза 60 °С, охлаждение реакционной смеси до 10 °С.

Образец ФЗ, синтезированный в оптимальных условиях, представляет собой чистую фазу феррита никеля (Рисунок 12б) со средним размером частиц ($d_{\text{ПЭМ}}$) $22,7 \pm 1,0$ нм (Рисунок 12а,в), что, в целом, совпадает с величиной, рассчитанной

по формуле Дебая-Шеррера, $20,4 \pm 1,0$ нм. Значение дзета-потенциала для полученных частиц составляет всего $-0,6$ мВ, поэтому они склонны к формированию агломератов: гидродинамический диаметр равен 215 ± 3 нм.

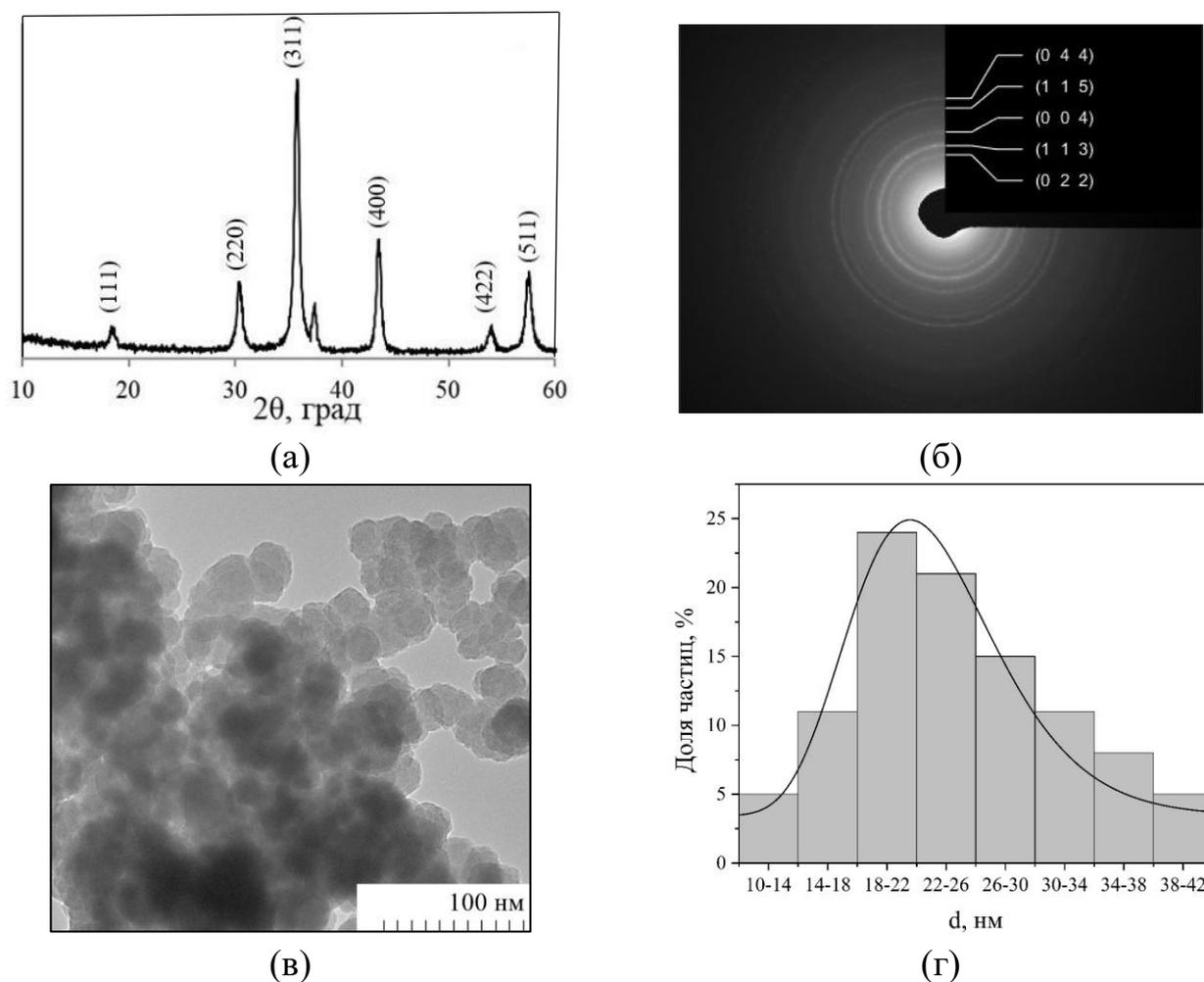


Рисунок 12 – Дифрактограмма (а), картина микродифракции электронов (б), микрофотография ПЭМ (в) и диаграмма распределения по размерам (г) наночастиц ФЗ

3.1.3 Борогидридное осаждение (Ф4)

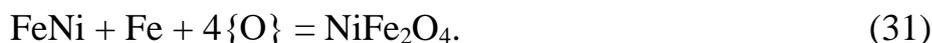
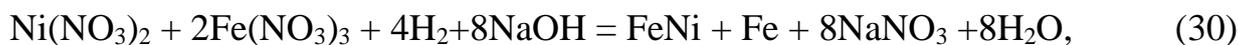
Известно, что в зависимости от размера наночастицы ферритов могут проявлять различные магнитные свойства. Так, при достижении критического размера (менее 15–20 нм [32]) феррит никеля переходит из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние. Данное свойство открывает возможности для использования наночастиц ферритов в качестве сенсоров и сканеров [33; 35],

магнитного носителя для адресной доставки лекарственных средств [36; 37], в магнитно-резонансной томографии [38] и микроволновых устройствах [39; 40].

В большинстве методов получения ферритов одной из основных стадий является прокаливание, в ходе которого происходит спекание, агломерация частиц и, как следствие, увеличение их размера, что усложняет получение суперпарамагнитных нч.

В данном разделе описывается новый метод синтеза суперпарамагнитных частиц феррита никеля действием борогидрида натрия, позволяющий получить однородные по составу, размерам и морфологии частицы, не содержащие примесей, в одну стадию, без прокаливания конечного продукта [21].

Схематично процесс образования феррита никеля в присутствии борогидрида натрия можно представить уравнениями:



На основании предварительных исследований мы предлагаем следующий механизм процесса: восстановление борогидридом и продуктами его гидролиза ионов Fe^{3+} и Ni^{2+} до металлического состояния с образованием химически упорядоченного железо-никелевого сплава тетраэтенита FeNi , дальнейшее окисление полученных веществ кислородом воздуха и/или нитрат-ионами с формированием NiFe_2O_4 . Образование тетраэтенита наблюдалось в некоторых экспериментах, осуществленных в гидротермальных условиях в автоклаве.

Синтез феррита никеля вели по методике п.2.2.1.4. Оптимизацию условий получения наночастиц феррита никеля проводили с использованием ДФЭ 2⁷⁻⁴. В качестве целевой функции выбрали размер области когерентного рассеяния ($d_{\text{крист.}}$, РФА) и выход фазы феррита никеля в образце (р, %), а в качестве независимых переменных – следующие факторы (уровни варьирования приведены в Таблице 14):

X_1 – концентрации ионов Ni^{2+} , Fe^{3+} (С);

X_2 – температура синтеза (Т);

X_3 – время синтеза (τ);

X_4 – концентрация $NaBH_4$ (C_{NaBH_4});

X_5 – масса нитрата натрия (m_{NaNO_3});

X_6 – природа аниона;

X_7 – масса цитрата натрия ($m_{Na_3C_6H_5O_7}$).

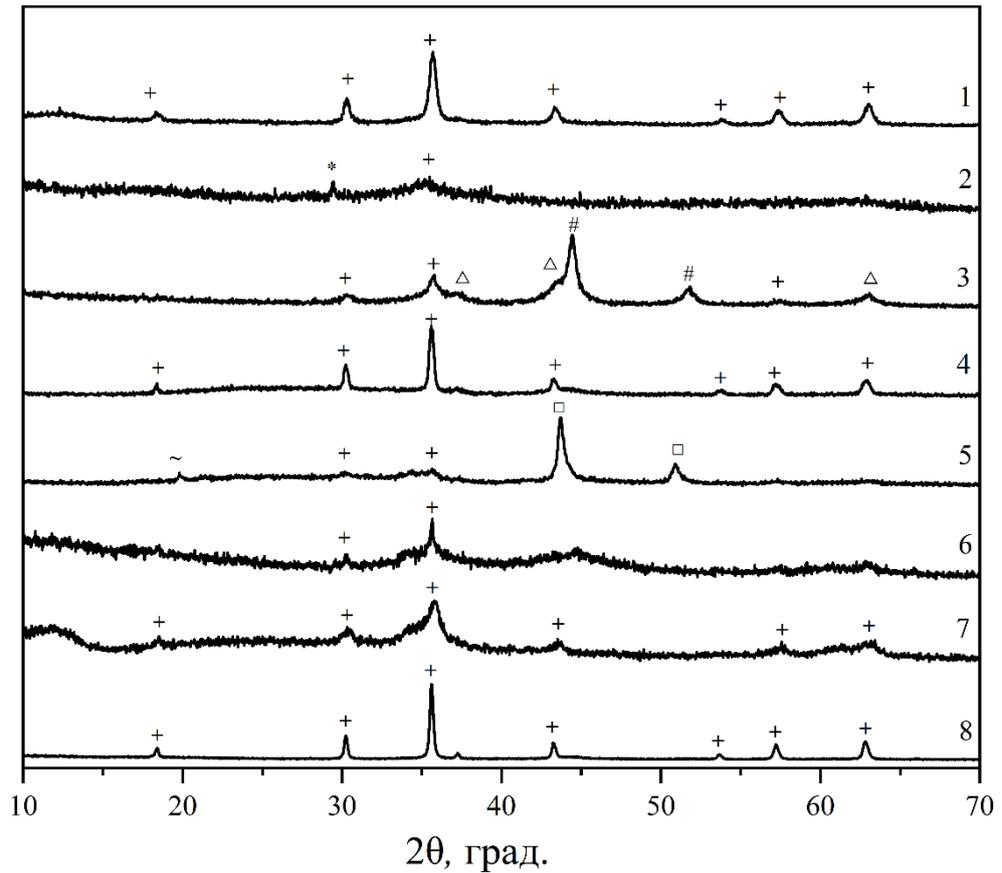
Таблица 14 – Значения независимых переменных

Факторы и их уровни варьирования	X_1		X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
	С, М		Т, °С	τ , мин	C_{NaBH_4} , М	m_{NaNO_3} , г	Природа аниона	$m_{Na_3C_6H_5O_7}$, г
	Ni^{2+}	Fe^{3+}						
Верхний	0,10	0,20	130	30	1,0	+	NO_3^-	0,1
Нижний	0,04	0,08	90	360	0,1	–	Cl^-	0,0

При реализации дробного факторного эксперимента провели две серии по 8 опытов, результаты экспериментов приведены в Таблице 15. На Рисунке 13 приведены дифрактограммы образцов, полученных в опытах 1–8. По данным рентгенофазового анализа, хорошо окристаллизованный монофазный феррит никеля формируется в опытах 1, 4, 7 и 8 (JCPDS 86-2267), в опытах 2 и 6 получены аморфные продукты. Остальные образцы помимо целевого продукта содержат примеси нитрата и карбоната натрия, оксида никеля (JCPDS 73-1519) и тетратенита (JCPDS 71-8321, [169]).

Таблица 15 – Средние значения частных откликов целевых функций

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	Δ
$\bar{Y}_l = p, \%$	100	42,6	19,5	100	7,4	100	100	100	$\pm 2,4$
$\bar{Y}_l = d_{\text{крист.}},$ нм	16,8	3,2	9,4	25,6	3,7	11,8	7,1	31,2	$\pm 2,5$



+ – NiFe_2O_4 , * – NaNO_3 , Δ – NiO , # – Ni , ~ – Na_2CO_3 , \square – FeNi

Рисунок 13 – Дифрактограммы полученных образцов NiFe_2O_4 (опыты 1–8)

Значения коэффициентов полученных уравнений регрессии, а также величины порогов их значимости представлены в Таблице 16 (значимые коэффициенты подчеркнуты).

Таблица 16 – Значения коэффициентов уравнений регрессии

Функция отклика	Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
$p, \%$	3,1	71,2	<u>14,5</u>	<u>8,7</u>	<u>5,7</u>	<u>5,7</u>	<u>8,7</u>	<u>14,5</u>	<u>-28,8</u>
$d_{\text{крист.}}, \text{нм}$	2,1	13,6	<u>4,4</u>	<u>4,7</u>	-0,2	<u>5,7</u>	<u>3,7</u>	1,0	-1,7

На основании полученных данных выведены две математические модели, описывающие зависимость доли фазы феррита никеля в продукте и размер кристаллитов от условий проведения процесса:

$$p = 71,2 + 14,5X_1 + 8,7X_2 + 5,7X_3 + 5,7X_4 + 8,7X_5 + 14,5X_6 - 28,8X_7, \quad (32)$$

$$d = 13,6 + 4,4X_1 + 4,7X_2 + 5,7X_4 + 3,7X_5. \quad (33)$$

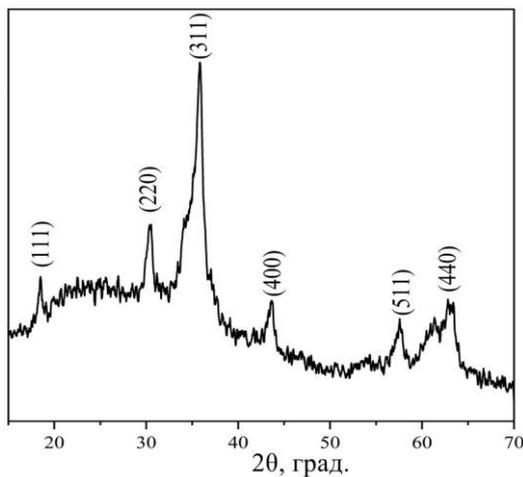
Анализ модели 1 (уравнение 32) показал, что на формирование фазы феррита никеля влияют все изученные факторы. В наибольшей степени доля целевой фазы зависит от факторов 1, 6 и 7, то есть для увеличения выхода продукта необходимо использовать нитраты Ni^{2+} и Fe^{3+} с концентрациями 0,1 М и 0,2 М соответственно и исключить присутствие в системе цитрата натрия. Высокая концентрация исходных солей (нитрат-ионов) способствует более полному протеканию реакции (31). Добавление цитрата натрия негативно сказывается на формировании фазы феррита, вероятно, в связи с образованием достаточно сильного комплекса цитрата с ионами Fe(III) ($\lg\beta = 11,4$), препятствующего осаждению железа, что нарушает стехиометрию продукта.

На размер полученных частиц (модель 2, уравнение 33) влияют четыре фактора: концентрация исходных солей, количество борогидрида натрия, температура синтеза, а также дополнительная стадия окисления. Данные факторы влияют в равной степени и однонаправленно (Таблица 16). Для уменьшения размера частиц необходимо вести синтез без дополнительного окисления при 90 °С с концентрациями $\text{Ni(NO}_3)_2 = 0,04$ М, $\text{Fe(NO}_3)_3 = 0,08$ М и $\text{NaBH}_4 = 0,1$ М. Повышение температуры синтеза и введение дополнительной стадии окисления, вероятно, активизируют процессы роста и агрегации частиц.

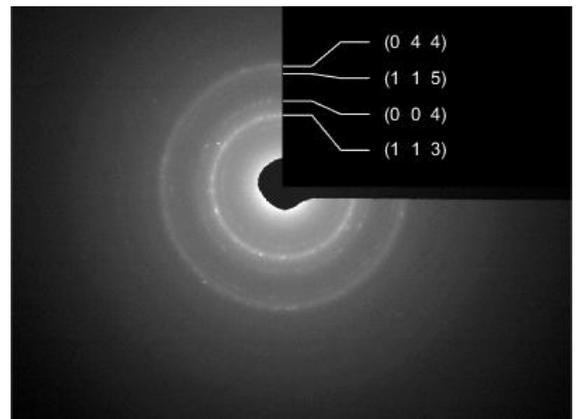
Поскольку влияние некоторых факторов на долю фазы феррита никеля и размер получаемых частиц разнонаправленно, оценили вклад каждого фактора и подобрали оптимальные условия, обеспечивающие получение монофазного продукта с минимальным размером частиц: $C(\text{Ni(NO}_3)_2) = 0,1$ М, $C(\text{Fe(NO}_3)_3) = 0,2$ М, $C(\text{NaBH}_4) = 1$ М, температура синтеза 90 °С, время синтеза 30 мин, без добавления $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и стадии дополнительного окисления.

По данным рентгенофазового анализа, образец Ф4, полученный в оптимальных условиях, представляет собой чистую фазу феррита никеля (Рисунок 14). Размер области когерентного рассеяния кристаллитов, рассчитанный для трёх

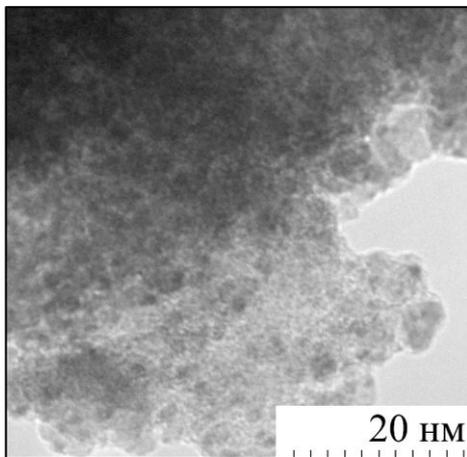
наиболее интенсивных рефлексов, составил $7,1 \pm 1,6$ нм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 14б), наночастицы имеют близкую к сферической форму. Распределение частиц по размерам, представленное на Рисунке 14в, подчиняется логнормальному закону, медианный диаметр наночастиц – 2,7 нм. Меньшему по сравнению с образцом Ф1 размеру наночастиц соответствует большая площадь поверхности – $41,1 \text{ м}^2/\text{г}$ (Таблица 22).



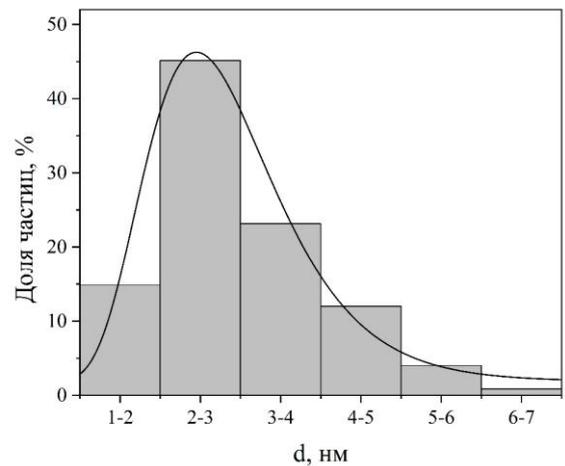
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 14 – Дифрактограмма (а), картина микродифракции электронов (б), микрофотография ПЭМ (в), диаграмма распределения по размерам (г) частиц Ф4

Среднее значение гидродинамического диаметра частиц Ф4, синтезированных в оптимальных условиях, составило 1420 ± 74 нм. На Рисунке 15 представлены распределения данных частиц по размеру ($d_{\text{гидр.}}$) в промежутке от 0 до 168 с, видно, что, несмотря на небольшой размер, частицы агрегативно

неустойчивы, гидродинамический диаметр увеличивается от 900 нм до 1400 нм за 3 мин. Это согласуется с довольно высоким значением индекса полидисперсности (PDI) 0,16, являющимся очень чувствительным к присутствию агрегатов. По литературным данным, значения PDI монодисперсных образцов не превышают 0,05 [170]. Дзета-потенциал частиц, определенный при pH = 6 без добавления фонового электролита, положительный и составляет 20,0 мВ, что, вероятно, обусловлено адсорбцией ионов металлов на поверхности наночастиц.

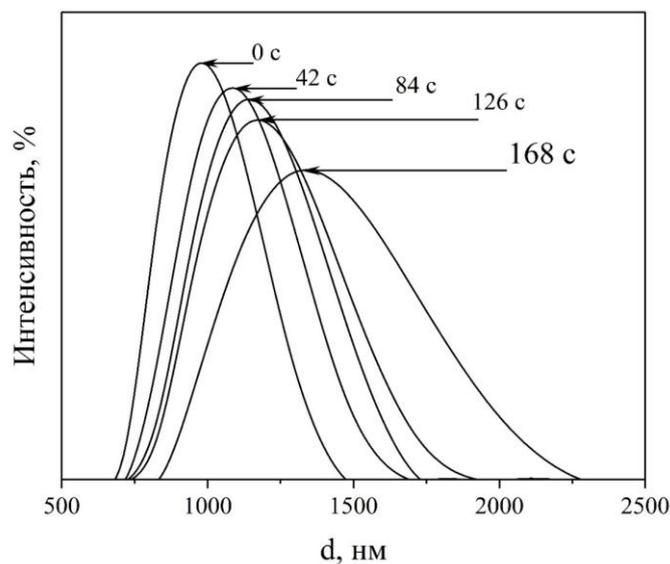


Рисунок 15 – Изменение гидродинамического диаметра частиц от времени для образца Ф4

3.1.4 Борогидридное осаждение в присутствии полиэтиленimina (Ф5)

Для получения устойчивых гидрозолей в качестве стабилизатора использовали полиэтиленимин, являющийся полиэлектролитом со слабыми основными свойствами. Он образует на поверхности частиц пленку, обладающую повышенными структурно–механическими свойствами и препятствующую агрегации частиц [171–175]. В литературе рассматривают два основных способа введения стабилизирующего вещества в реакцию систему: во время получения наночастиц и в ходе постсинтетической обработки готового материала. Предварительные эксперименты показали, что введение ПЭИ во время синтеза

наночастиц в недостаточной степени повышает их стабильность, поэтому использовали постсинтетическую обработку полученного продукта ПЭИ.

Исследование влияния условий обработки на стабильность полученных гидрозолей проводили методом ДФЭ 2⁷⁻⁴ (Таблица А.1, Приложение А), в качестве контролируемых факторов использовались следующие параметры реакционной системы (Таблица 17):

X_1 – объем ПЭИ ($V_{\text{ПЭИ}}$);

X_2 – время синтеза после добавления ПЭИ (τ_1);

X_3 – время синтеза после добавления NaBH_4 (τ_2);

X_4 – молекулярная масса ПЭИ ($M_{\text{гПЭИ}}$);

X_5 – концентрации ионов Ni^{2+} , Fe^{3+} (С);

X_6 – объёма раствора ($V_{\text{раствора}}$);

$X_7 = X_1 * X_2 * X_3$.

Таблица 17 – Значения независимых переменных

Факторы и их уровни варьирования	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5		X_6
	$V_{\text{ПЭИ}}$, мл	τ_1 , ч	τ_2 , ч	$M_{\text{гПЭИ}}$, г/моль	С, М		$V_{\text{раствора}}$, мл
					Ni^{2+}	Fe^{3+}	
Верхний	0,5	2	2	60000	0,08	0,16	80
Нижний	0,3	1	1	2000	0,04	0,08	40

В качестве функции отклика выбрали степень седиментационной устойчивости золя, рассчитанную по формуле:

$$\varphi_i = \frac{A_i}{A_0} \cdot 100 \% \quad (34)$$

где A_0 , A_i – оптическая плотность, измеренная при длине волны 400 нм, в начальный момент времени и по истечении 1 ч.

При реализации дробно-факторного эксперимента провели две серии из 8 опытов. Средние значения частных откликов целевой функции приведены в Таблице 18.

Таблица 18 – Средние значения частных откликов целевой функции

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	Δ
$\bar{Y}_i = \varphi, \%$	74	83	85	85	66	81	89	78	± 2

Таблица 19 – Значения коэффициентов уравнений регрессии

Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6
2,1	79,4	1,3	<u>4,0</u>	-2,0	<u>-5,8</u>	<u>-2,4</u>	-0,4

В результате было получено уравнение регрессии (уравнение 35), которое описывает влияние параметров реакционной системы на стабильность полученного золя.

$$\varphi = 79,4 + 4,0 X_2 - 5,8 X_4 - 2,4 X_5. \quad (35)$$

В полученной модели время синтеза после добавления ПЭИ, его молекулярная масса и концентрация железа и никеля в растворе, были определены как критические факторы, влияющие на седиментационную устойчивость золя феррита никеля. Наилучшая стабильность золя наблюдалась при использовании ПЭИ с молекулярной массой 2000 г/моль, концентрации ионов железа – 0,08 моль/л и никеля – 0,04 моль/л, продолжительности постсинтетической обработки ПЭИ в течение 2 ч. ПЭИ с меньшей молекулярной массой способствует лучшей стабилизации вследствие более короткой длины полимерной цепи, которая не вызывает флокуляции частиц [176]. Снижение концентрации солей и увеличение времени выдерживания суспензии при нагревании после добавления ПЭИ приводит к повышению стабильности из-за лучшего покрытия наночастиц пленкой стабилизатора.

Эксперимент, проведенный в оптимальных условиях (0,4 г ПЭИ (2000 г/моль); $C_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 0,08$ моль/л; $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 0,04$ моль/л; общее время синтеза – 3 ч), позволил получить золь, содержащий нч с поверхностным ζ -потенциалом 33 мВ и $d_{\text{гидр}} = 1800$ нм, $\text{PDI} = 0,041$. Как видно из Рисунка 16, около 90 % наночастиц феррита никеля оставались седиментационно устойчивыми через сутки. В целом, стабильность золя сохранялась в течение 2 мес.

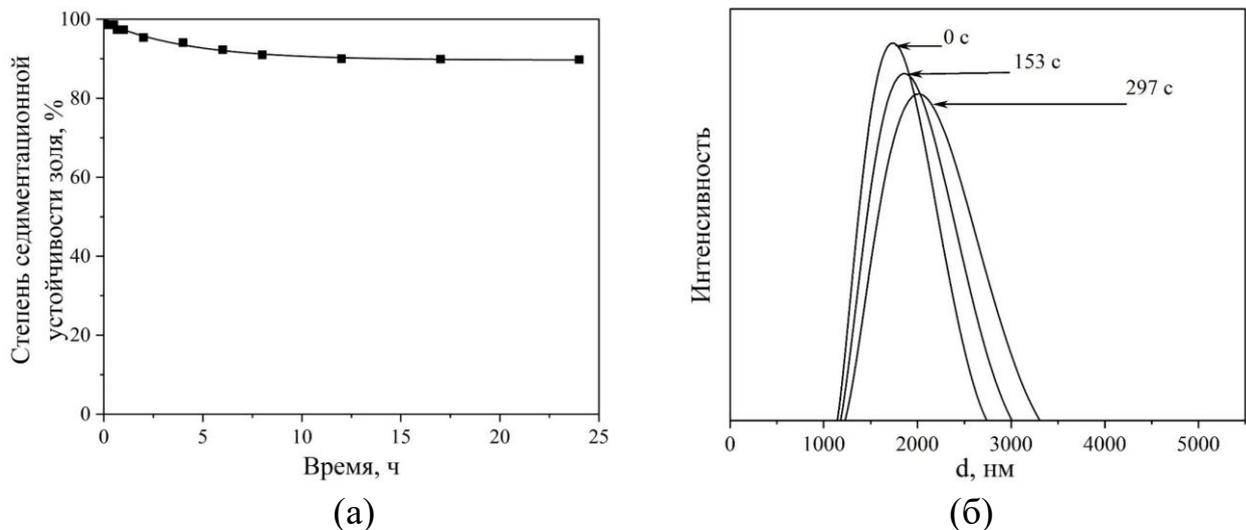
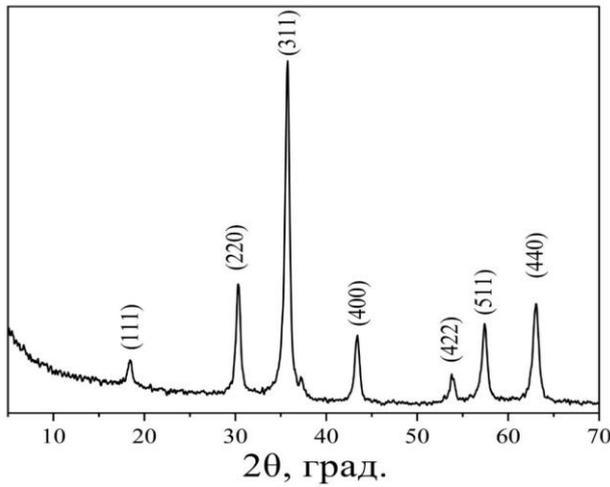


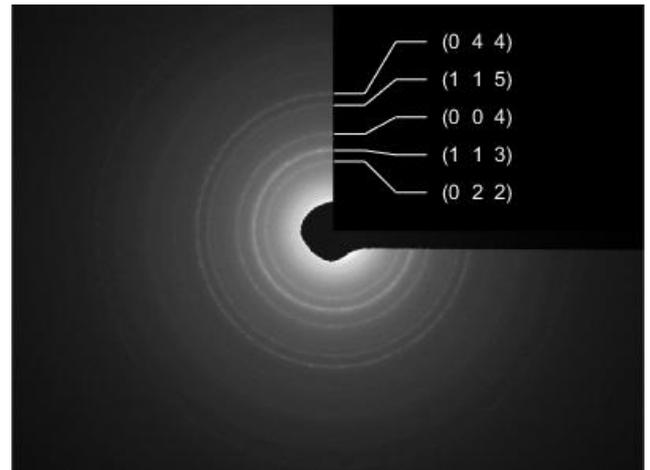
Рисунок 16 – Изменение степени седиментационной устойчивости золя от времени (а) и изменение гидродинамического диаметра частиц феррита никеля от времени (б)

По данным рентгенофазового анализа (Рисунок 17а), микродифракции электронов (Рисунок 17б) и просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 17в), гидрозоль, полученный в оптимальных условиях (образец Ф5), содержит частицы, представляющие собой чистую фазу феррита никеля, имеющие близкую к сферической форму и средний размер $9,7 \pm 0,2$ нм (Рисунок 17г).

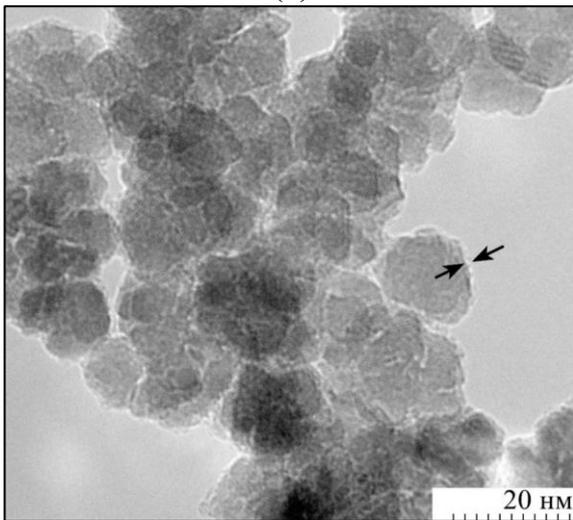
Увеличение размера наночастиц в присутствии ПЭИ по сравнению с образцом Ф4, вероятно, связано с более длительным выдерживанием системы при 90 °С, а также адсорбцией молекул полимера на поверхности феррита никеля, что подтверждается данными ПЭМ (Рисунок 17в: плёнка на поверхности частиц показана стрелками), ИК-спектроскопии (Рисунок 18) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 19).



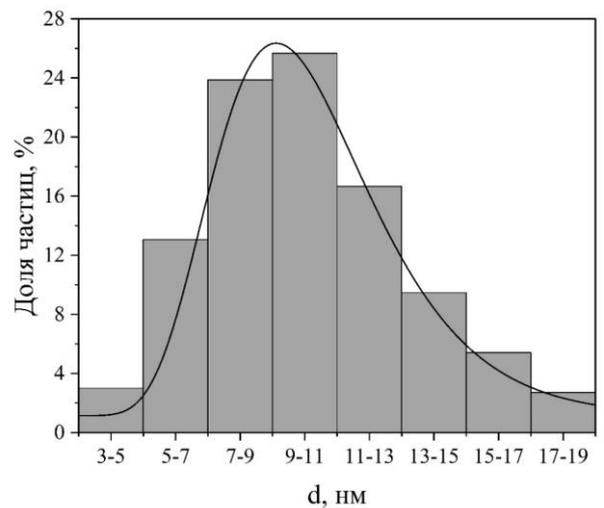
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 17 – Дифрактограмма (а), картина микродифракции электронов (б), микрофотография ПЭМ (в) и диаграмма распределения по размерам (г) наночастиц Ф5

На ИК-спектрах наблюдаются слабые полосы поглощения (п.п.) 1456 см^{-1} , 968 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям N-H группы, что свидетельствует о наличии ПЭИ на поверхности феррита никеля. Кроме того, в спектре присутствуют п.п. $2855\text{--}2926\text{ см}^{-1}$, относящиеся к симметричным и антисимметричным колебаниям CH_2 -групп, источником которых также является полиэтиленмин [177–180]. Остальные линии в спектрах соответствуют OH-группам и воде, адсорбированным на поверхности феррита никеля. Наблюдаются также характерные для структуры ферритов полосы поглощения связи Ni-O при $592\text{--}594\text{ см}^{-1}$.

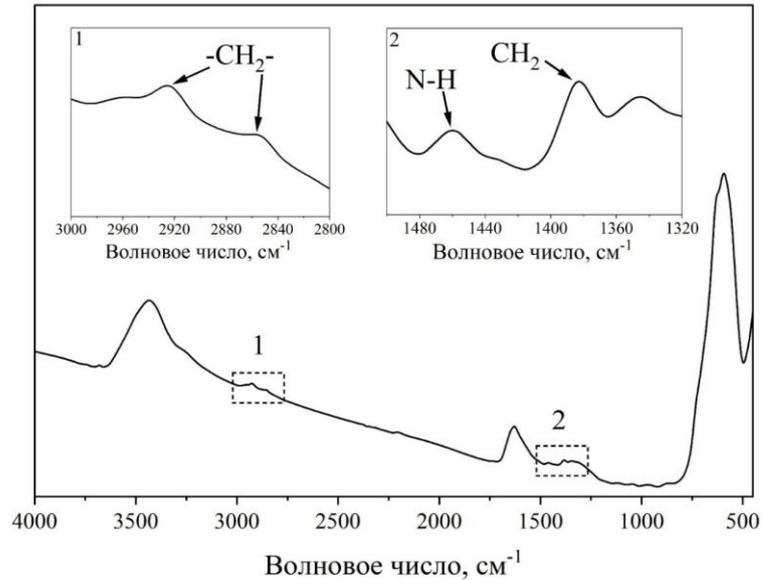


Рисунок 18 – ИК-спектр гидрозоля Φ5

На основании анализа обзорных РФЭ-спектров (Рисунок 19), было установлено, что в них присутствуют интенсивные линии, соответствующие O 1s (30,6 %), N 1s (2,2 %), C 1s (61,4 %), Fe 3p (4,4 %) и Ni 2p (1,5 %). Источником атомов азота является адсорбированный полиэтиленимин.

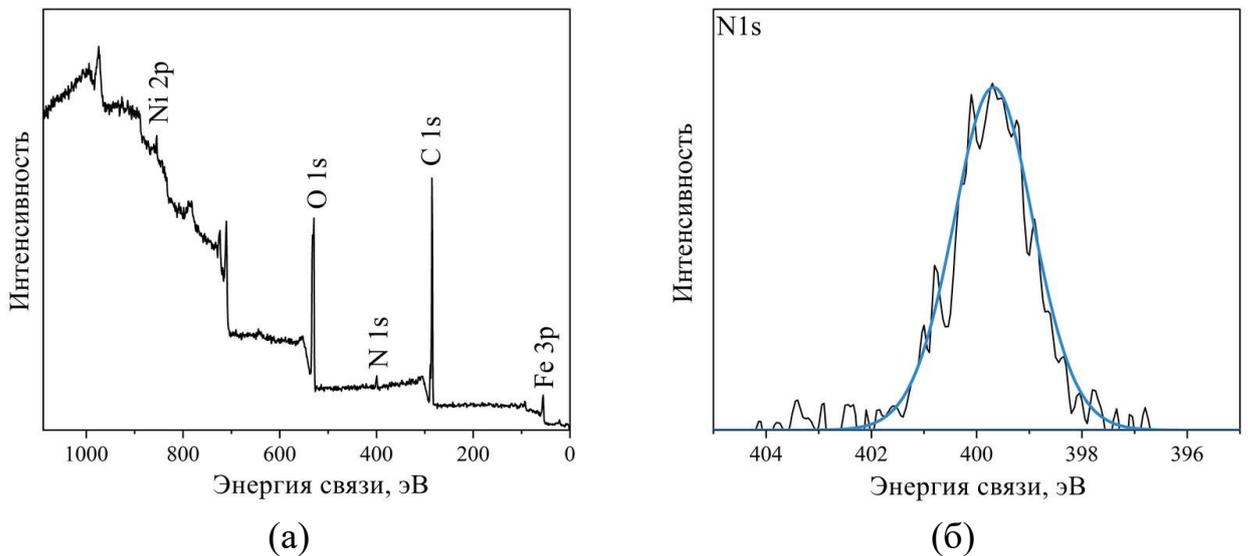


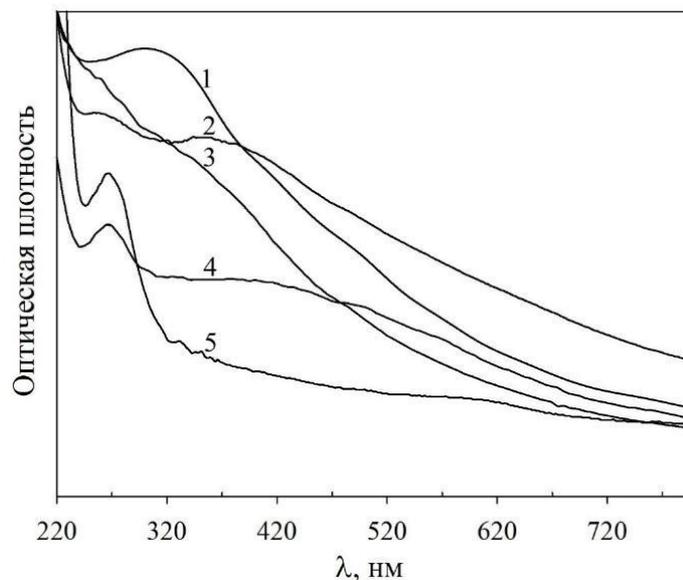
Рисунок 19 – Обзорный РФЭ-спектр (а) и спектр высокого разрешения области, соответствующей N 1s (б) для образца Φ5

3.2 Оптические, электронные и магнитные свойства наночастиц Ф1-Ф5

3.2.1 Оптические и электронные свойства

Для получения электронных спектров поглощения навески образцов Ф1-Ф4 ретиспергировали в дистиллированной воде в течение 2 мин с использованием ультразвуковой ванны, а стабильный гидрозоль образца Ф5 разбавляли в 10 раз дистиллированной водой.

На ЭСП (Рисунок 20) всех образцов наблюдается значительное поглощение от 200 до 700 нм. Кроме того, для частиц, полученных методами щелочного и анионообменного соосаждения, на спектрах фиксируется максимум поглощения (при 325 нм для образца Ф1 и при 265 нм для образцов Ф2, Ф3). Для образца Ф5 наблюдаются два слабых максимума при 250 и 350 нм. Согласно литературным данным, поглощение излучения наночастицами феррита никеля обусловлено тремя разрешенными электронными переходами, характерными для ионов никеля(II) в октаэдрическом окружении (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{g}({}^3P)$ [181]). Кроме того, абсорбция света связана с переходами электронов в феррите между валентной зоной и зоной проводимости.



1 – Ф1, 2 – Ф5, 3 – Ф4, 4 – Ф2, 5 – Ф3

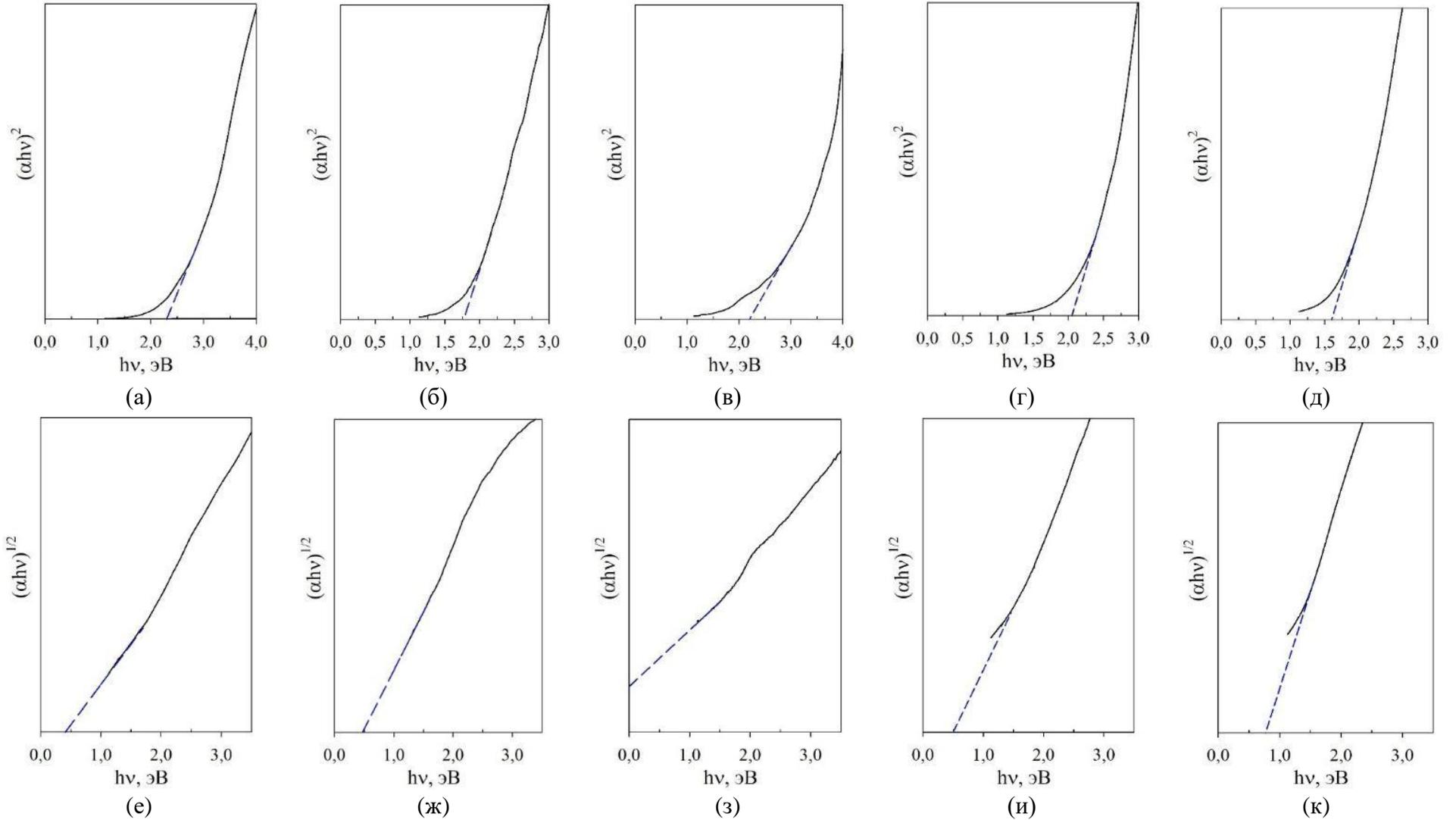
Рисунок 20 – Электронные спектры поглощения образцов Ф1–Ф5

Для оценки ширины запрещенной зоны E_g ЭСП в области 200–1100 нм обработали в координатах Тауца для прямых (зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$) и непрямых ($(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$) оптических переходов (Рисунок 21). Полученные результаты свидетельствуют о том, что для наночастиц феррита никеля характерны только прямые переходы, что согласуется с расчетными данными (Рисунок 22). Найденные значения ширины запрещенной зоны для образцов Ф1–Ф5, приведенные в Таблице 20, находятся в диапазоне от 1,6 до 2,3 эВ. Согласно данным квантово-химических расчетов [182], E_g феррита никеля равна 2–3 эВ в зависимости от используемого базиса. Как видно, какой-либо зависимости ширины запрещенной зоны от метода получения феррита никеля выявить не удастся.

Таблица 20 – Экспериментально определенные значения ширины запрещенной зоны образцов Ф1–Ф5

	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5
E_g (прямой переход)	2,3	1,8	2,2	2,1	1,6
E_g (непрямой переход)	0,4	0,5	–	0,5	0,8

Экспериментально найденные значения E_g феррита никеля, приведенные в литературе, лежат в широком интервале (от 0,2 до 5 эВ). Как сообщают М. Meinert и G. Reiss [182], высокая вариабельность значений ширины запрещенной зоны NiFe_2O_4 связана с невозможностью использования графиков Тауца для данного материала вследствие особенностей его зонной структуры (верх валентной зоны в основном представлен состояниями Ni и O, а низ зоны проводимости – состояниями Fe и O, волновые функции которых не перекрываются). Эти особенности электронного строения феррита никеля приводят к образованию при поглощении света нестабильных пространственно-разделенных электрон-дырочных пар (экситонов Ванье-Мотта) с низкой энергией связи.



а, е – Φ1; б, ж – Φ2; в, з – Φ3; г, и – Φ4; д, к – Φ5

Рисунок 21 – Графики Тауца для определения ширины запрещенной зоны феррита никеля: прямой переход (а-д) и непрямой переход (е-к)

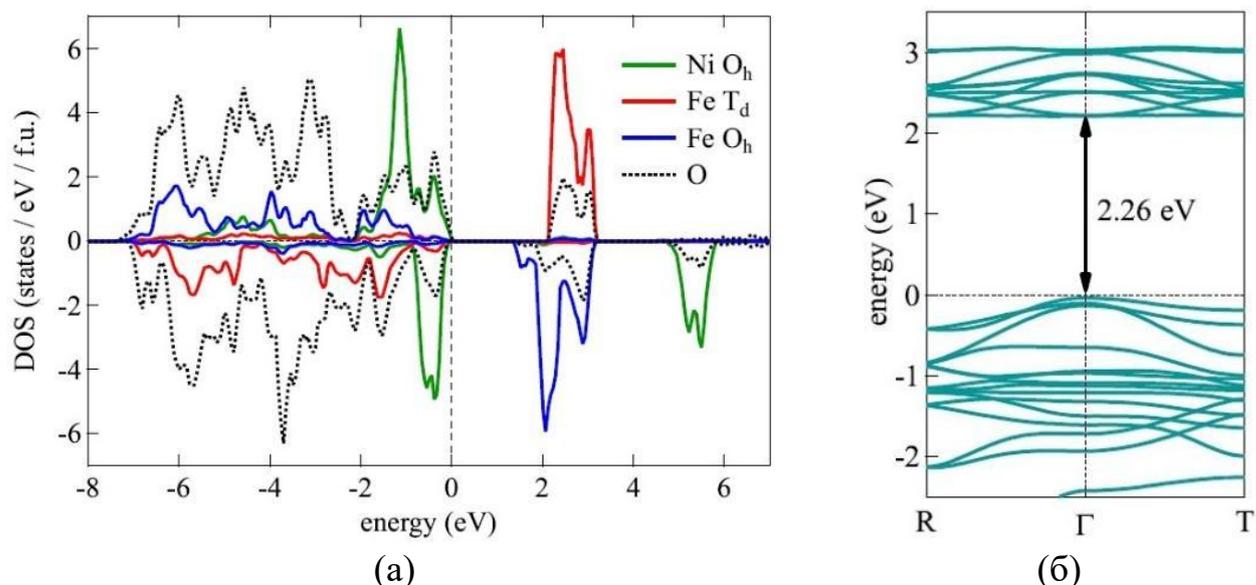


Рисунок 22 – Плотность электронных состояний (а) и зонная структура (б) NiFe_2O_4 , рассчитанные с помощью mBJLDA [182].

3.2.2 Магнитные свойства

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 [5; 6; 182]. Удельные кривые намагничивания полученных наночастиц при 300 К показаны на Рисунке 23.

Вид кривых образцов Ф1–Ф3 типичен для магнитомягкого материала и указывают на гистерезисный ферримагнетизм. Намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность (M_r) и коэрцитивная сила (H_c) наночастиц NiFe_2O_4 представлены в Таблице 21. Магнитные характеристики наночастиц зависят от их размера (Таблица 21), при этом коэрцитивная сила феррита возрастает с 18,3 до 230 Э при увеличении диаметра нч от 2,7 до 22,7 нм. Намагниченность насыщения и остаточная намагниченность образцов изменяются более сложным образом.

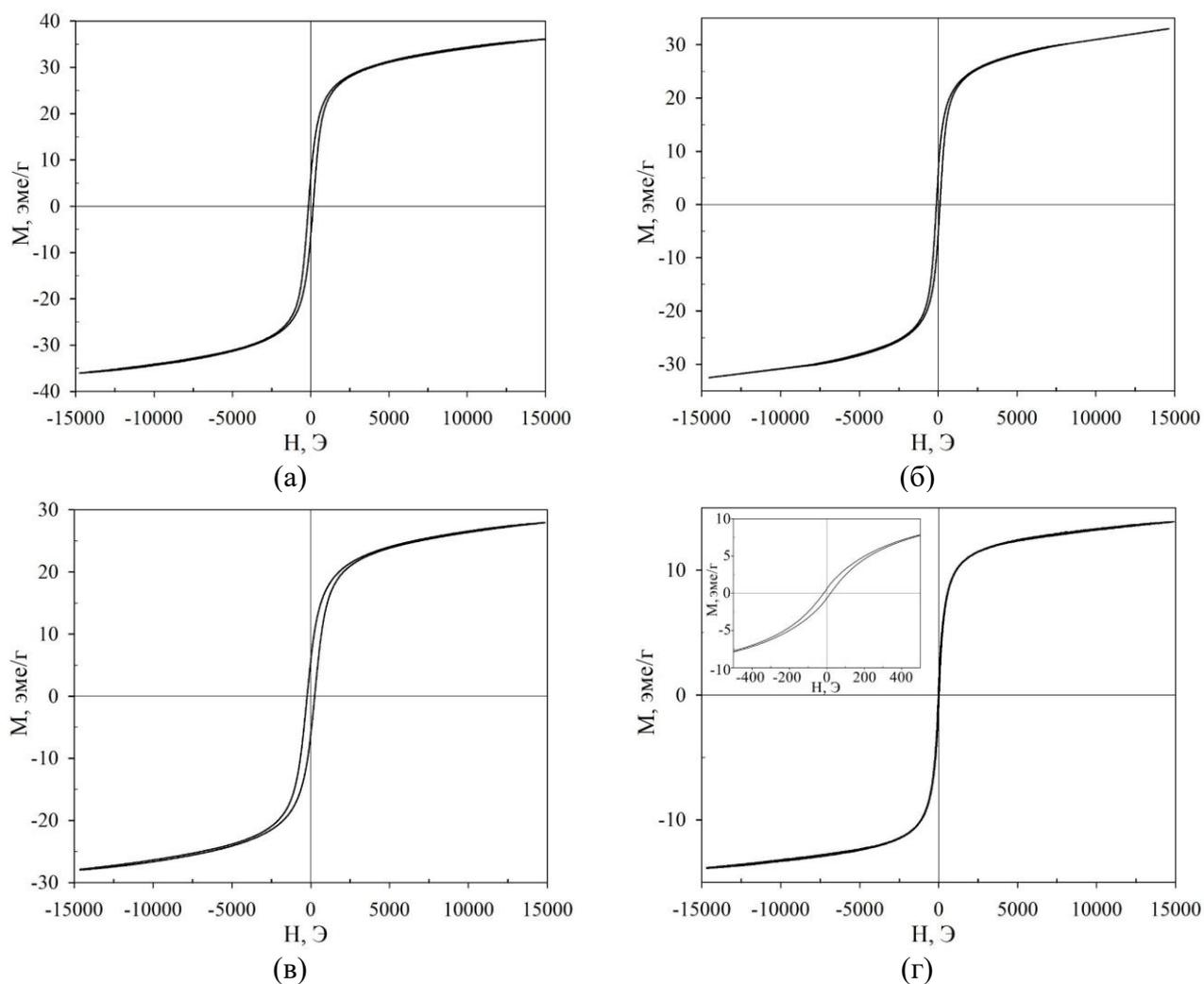


Рисунок 23 – Зависимость намагниченности наночастиц NiFe_2O_4 от величины приложенного магнитного поля для образцов Ф1 (а), Ф2 (б), Ф3 (в), Ф4 (г) (на врезке изображена зависимость намагниченности в увеличенном масштабе)

Таблица 21 – Магнитные характеристики образцов Ф1–Ф4

	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4
M_s , эмс/г	35	32	28	13,9
M_r , эмс/г	6,3	5,6	5,4	0,8
H_c , Э	167	112	230	18,3
$d_{\text{ПЭМ}}$, нм	$18,0 \pm 0,8$	$15,9 \pm 1,1$	$22,7 \pm 1,0$	2,7 (медиан.)

В случае образца Ф4, медианный размер которого (2,7 нм) менее характерного размера d_s , зависимость M от H (Рисунок 23г) описывается функцией Ланжевена, что является признаком формирования суперпарамагнитных однодоменных наночастиц. Однако при увеличении масштаба на кривой

намагниченности (Рисунок 23г, врезка) можно заметить незначительный гистерезис, что свидетельствует о присутствии в образце некоторого количества более крупных наночастиц с ферромагнитным поведением. Его магнитные характеристики (Таблица 21) согласуются с приводимыми в литературе для наночастиц феррита никеля с размером меньше d_s [32].

3.3 Заключение по главе 3

В ходе проделанной работы предложены новые способы получения наночастиц феррита никеля: анионообменное и борогидридное осаждение (приоритет подтвержден патентами РФ № 2771498 [183] и № 2801852 [184]). Методом математического планирования и обработки результатов эксперимента (ДФЭ 2⁷⁻⁴) изучено влияние технологических параметров на выход фазы феррита никеля и размер его частиц для различных способов синтеза (щелочное, анионообменное и борогидридное осаждение) и разработаны упрощенные схемы получения наночастиц феррита никеля пятью способами (Рисунок 1-5, Приложение В).

С применением оптимизированных технологических параметров получены образцы Ф1–Ф5, представляющие собой чистую фазу феррита никеля с узким распределением частиц по размерам (диаметр составил от 2,7 до 23 нм, в зависимости от способа получения). Комбинацией физико-химических методов исследования показано, что характеристики полученных наночастиц NiFe_2O_4 , а именно, их размер, дзета-потенциал поверхности (ζ от -15 до 33 мВ), оптические и магнитные свойства (ферри-, суперпарамагнетизм), зависят от способа получения (Таблица 22). Таким образом, варьируя условия синтеза наночастиц феррита никеля, можно получать материалы с заданными характеристиками, необходимыми для конкретного их применения. В частности, полученные частицы Ф1–Ф5 были использованы для синтеза гибридных материалов (см. глава 4).

Таблица 22 – Свойства образцов феррита никеля Ф1–Ф5, полученных в главе 3

Образец	Размер частиц (d), нм			ζ- потенциал, мВ	S _{поверхности} , м ² /г (БЭТ)	Ширина запрещенной зоны (E), эВ		Магнитные свойства		
	d _{крист.}	d _{ПЭМ}	d _{гидр.}			(прямой переход)	(непрямой переход)	H _c , Э	M _s , эме/г	M _r , эме/г
Ф1	17,4 ± 0,8	18,0 ± 0,8	222 ± 15	-14,6	21,3	2,3	0,4	167	35	6,3
Ф2	13,6 ± 0,4	15,9 ± 1,1	194 ± 12	-15,3	–	1,8	0,5	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	–	2,1	0,5	18,3	13,9	0,8
Ф5	16,1±0,8	13,7 (медиан.)	477 ± 6	33,0	41,1	–	–	–	–	–

Глава 4. Получение гибридных наночастиц на основе феррита никеля и исследование их фотокаталитической активности

Гибридными называют материалы, полученные в результате взаимодействия химически различных компонентов, которые формируют определенную пространственную структуру с улучшенными характеристиками [97]. В данной работе получали гибридные частицы, сочетающие магнитные свойства ядра (феррита никеля) с плазмонными свойствами золота и серебра, а также полупроводниковыми свойствами оксида цинка.

4.1 Синтез гибридных наночастиц NiFe₂O₄/Au

4.1.1 Адсорбция золотых зародышей на поверхности магнитных ядер

Как известно, для приготовления золотосодержащих гибридных частиц используют три основных метода: адсорбцию готовых зародышей золота на поверхности ядер, восстановление металла из золотохлористоводородной кислоты на поверхности магнитного ядра и восстановление золота в момент получения ядра. В данном разделе нч NiFe₂O₄/Au получали согласно первому методу, для чего золотые зародыши, приготовленные восстановлением H₂AuCl₄ борогидридом натрия (п. 2.2.2.2), закрепляли на поверхности магнитного ядра (образец Ф5) при помощи полимерной оболочки (полиэтиленимин). Эксперимент проводили по методике п. 2.2.3.2: поверхность наночастиц феррита никеля модифицировали путем обработки раствором коллоидного золота. Полученные частицы (Ф5/Au_{seeds}) отделяли магнитной сепарацией от избытка наночастиц золота, промывали водой и редиспергировали в 20 мл воды.

По данным РФЭ-спектроскопии (Рисунок 24а) и просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 25а,б) полученных продуктов, золото закреплено на поверхности феррита никеля в небольшом количестве (0,2 ат.%) (Таблица 23) и находится в основном в виде Au(0) (Таблица 24). Небольшое количество золота в данном образце подтверждается картиной микродифракции

электронов (Рисунок 25б), на которой наблюдаются линии без уширения, соответствующие только ферриту никеля.

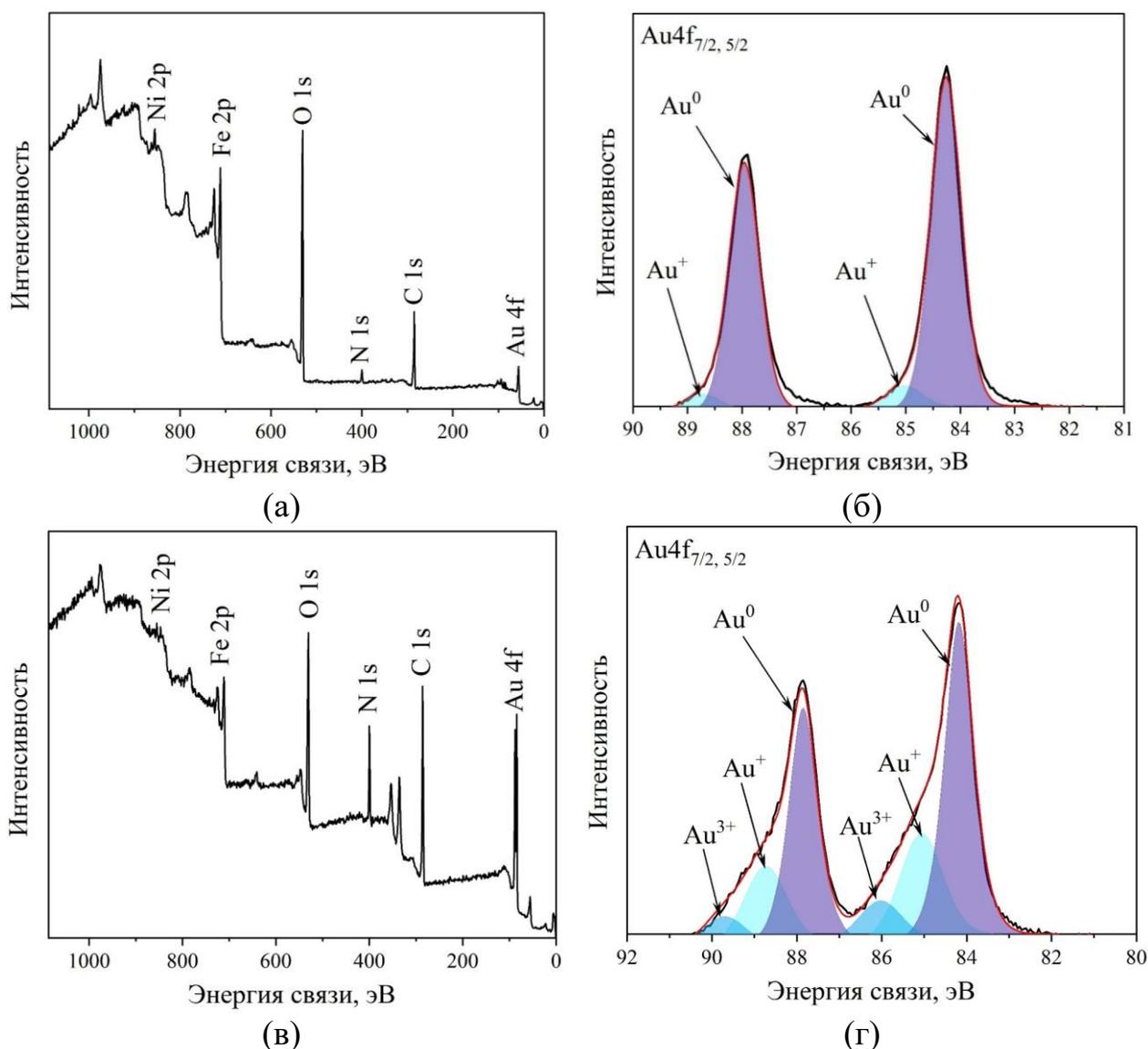


Рисунок 24 – Обзорные РФЭ-спектры (а,в) и спектры высокого разрешения области, соответствующей Au 4f (б,г), гибридных наночастиц $\Phi 5/\text{Au}_{\text{seeds}}$ (а,б) и $\Phi 5/\text{ПЭИ}/\text{Au}$ (в,г)

Для «доразщивания» наночастиц золота, закрепленных на поверхности $\Phi 5$, проводили дополнительные стадии восстановления HAuCl_4 гидроксиламином, для чего образец $\Phi 5/\text{Au}_{\text{seeds}}$ обрабатывали 0,1 г ПЭИ (1 ч, 60 °C), HAuCl_4 и $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Процедуру восстановления золота повторяли 4 раза с интервалом в 10 мин. Полученные частицы $\Phi 5/\text{ПЭИ}/\text{Au}$ отделяли от реакционной смеси магнитной

сепарацией, промывали 5 раз и диспергировали в 20 мл воды с помощью ультразвука. Спектр раствора, оставшегося после магнитной сепарации (Рисунок 26), не содержит наночастиц золота: восстановление HAuCl_4 произошло количественно.

Дополнительное восстановление золота, согласно данным РФЭС, приводит к увеличению его концентрации на поверхности феррита никеля от 0,2 до 5,1 ат.%, при этом 60,1 % золота приходится на долю наночастиц $\text{Au}(0)$. Кроме того, на поверхности NiFe_2O_4 наблюдается также некоторое количество золота(I) и золота(III). Заметное уменьшение поверхностной концентрации Fe и Ni в образце Ф5/ПЭИ/Au (Таблица 23) подтверждает формирование на поверхности частиц феррита никеля оболочки из ПЭИ и высокую концентрацию наночастиц золота.

Таблица 23 – Количественный состав поверхности образцов Ф5/ Au_{seeds} и Ф5/ПЭИ/Au

Элемент	Концентрация, ат. %	
	Ф5/ Au_{seeds}	Ф5/ПЭИ/Au
Au	0,2	5,1
Ni	0,4	0,1
Fe	12,9	1,8
O	41,4	19,1
N	4,2	13,9
C	40,9	60,0

Таблица 24 – Содержание различных форм золота (ат,%) на поверхности гибридных наночастиц Ф5/ Au_{seeds} и Ф5/ПЭИ/Au

Название образца	Au(0)			Au(I)			Au(III)		
	%	$E_{5/2}$, эВ	$E_{7/2}$, эВ	%	$E_{5/2}$, эВ	$E_{7/2}$, эВ	%	$E_{5/2}$, эВ	$E_{7/2}$, эВ
Ф5/ Au_{seeds}	76,1	–	84,2	23,9	–	84,7	–	–	–
Ф5/ПЭИ/Au	60,1	87,9	84,2	28,8	88,7	85,1	11,1	89,7	86,0

По данным просвечивающей электронной микроскопии образца Ф5/ПЭИ/Au, золото осаждено на поверхности магнитного материала в виде наночастиц с

медианным размером 4 нм (Рисунок 25 д). Стоит отметить, что наночастицы золота хорошо закреплены на поверхности феррита никеля и не отделяются в ходе постсинтетической и ультразвуковой обработки.

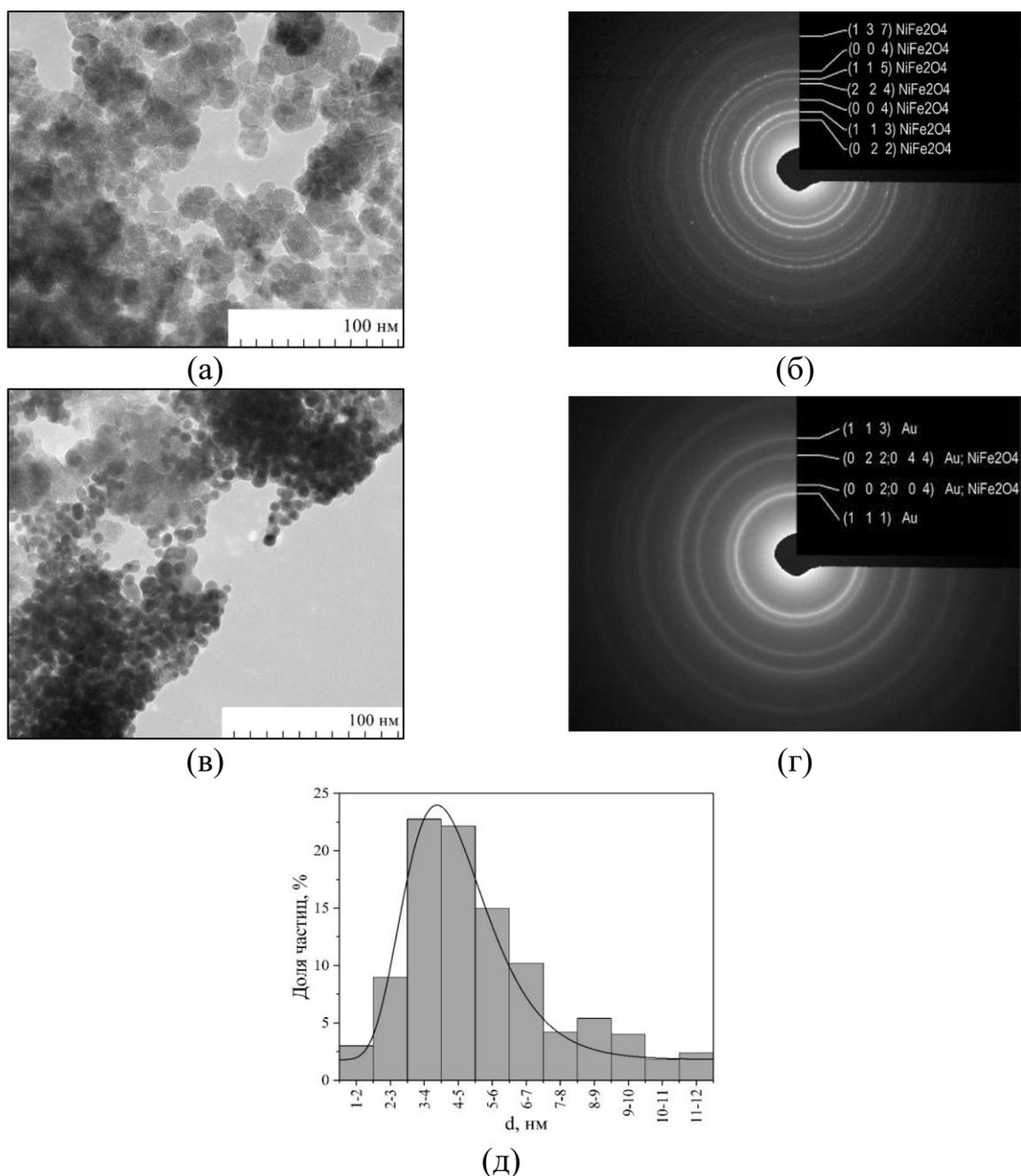


Рисунок 25 – Микрофотографии (а,в), картины микродифракции электронов (б,г) гибридных наночастиц $\Phi 5/Au_{seeds}$ (а,б), $\Phi 5/ПЭИ/Au$ (в,г) и распределение нч золота по размерам (д) для образца $\Phi 5/ПЭИ/Au$

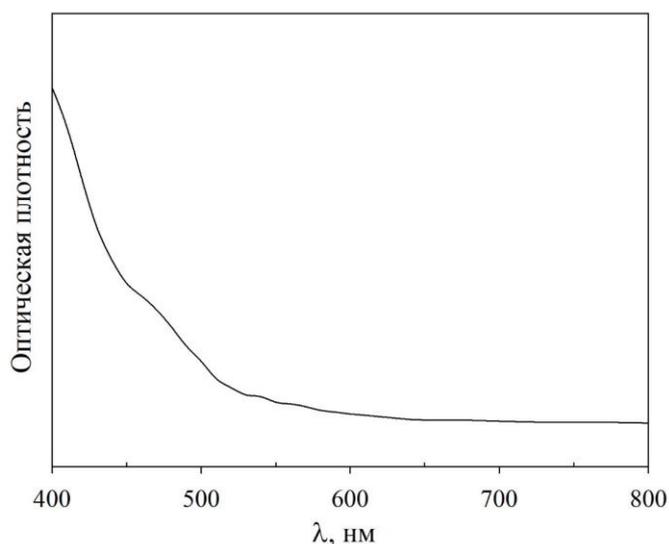


Рисунок 26 – Оптический спектр раствора, оставшегося после магнитной сепарации

4.1.2 Получение гибридных наночастиц NiFe₂O₄/Au: восстановление золота на поверхности феррита никеля аминокислотами

4.1.2.1 Изучение восстановительной способности аминокислот

Описанный выше метод получения гибридных частиц является многостадийным и достаточно трудоемким, сложность его реализации, в частности, связана с различием в структурах магнитного ядра и металла, поэтому для эффективного закрепления золота на поверхности феррита никеля необходимо использование т.н. «якоря» – вещества, способного прочно связываться как с магнитным ядром, так и с используемым металлом. Такими свойствами обладают аминокислоты благодаря разнообразию их функциональных групп (-COOH, -NH₂, -OH), кроме того, некоторые из них способны восстанавливать золото, что позволяет избегать введения в систему дополнительных реагентов.

На первом этапе исследовали восстанавливающую функцию не содержащих серу аминокислот и влияние параметров реакции восстановления HAuCl₄ на выход наночастиц золота в растворе методом ДФЭ 2⁷⁻⁴. Исходя из литературных данных и предварительных опытов, для восстановления HAuCl₄ до Au⁰ (E⁰ = +1,00 В) выбрали аминокислоты различных типов: нейтральные алифатические глицин

($E^0 = -1,44$ В), L-серин ($E^0 = -1,08$ В) и ароматические L-тирозин ($E^0 = -1,39$) аминокислоты, а также отрицательную ароматическую аминокислоту L-триптофан ($E^0 = -1,53$), имеющую в составе избыточное количество азотсодержащих групп.

Синтез наночастиц золота проводили на магнитной мешалке с подогревом при температуре 37 и 50 °С в течение 30–60 мин (п. 2.2.1). В качестве независимых переменных модели выбрали следующие факторы (уровни варьирования приведены в Таблице 25):

X_1 – природа аминокислоты;

X_2 – концентрация аминокислоты ($C_{\text{аминок-ты}}$);

X_3 – температура (Т);

X_4 – время синтеза (τ);

X_5 – значение pH;

X_6 – соотношение объемов растворов золота и аминокислоты ($V_{\text{H AuCl}_4} / V_{\text{аминок-ты}}$);

X_7 – произведение факторов $X_1 * X_2 * X_3$.

Таблица 25 – Значения независимых переменных

Факторы и их уровни варьирования	X_1		X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
	Модель 1	Модель 2	$C_{\text{аминок-ты}}$, М	Т, °С	τ , МИН	pH	$V_{\text{H AuCl}_4} / V_{\text{аминок-ты}}$
Верхний	L-тирозин	Глицин	0,03	25	30	9	3
Нижний	L-триптофан	L-серин	0,10	37	60	11	5

В качестве целевой функции использовали поглощение (А) полученных гидрозолей на длине волны 540 нм (положение максимума поверхностного плазмонного резонанса (ППР) золотых нч), поскольку оно напрямую связано с количеством восстановленного золота. Хорошо известно, что положение максимума ППР для наночастиц различных металлов является характеристическим и зависит от размера и морфологии нч [185–186]. Оптические свойства дисперсии сферических частиц радиусом R предсказывает теория Ми-Друде [187]. Уравнение

(36) позволяет оценить размер наночастиц, исходя из диэлектрических свойств золота, среды и величины коэффициента экстинкции:

$$C_{\text{ext}} = 24\pi R \epsilon_M^{3/2} / \lambda \epsilon'' \quad (36)$$

где R – радиус наночастиц, ϵ_M – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости золота, λ – длина волны падающего света, C_{ext} – коэффициент экстинкции.

Плазмонный максимум сферических золотых наночастиц размером 2–5 нм в воде расположен в видимой области спектра около 520 нм. С увеличением размера нч золота наблюдается уширение полосы поглощения и ее смещение в сторону больших длин волн (батохромный сдвиг).

Поскольку в ДФЭ 2^{7-4} каждый фактор имеет только два уровня варьирования, для демонстрации влияния четырех аминокислот на восстановление золота были получены две регрессионные модели (1 и 2). При реализации дробного факторного эксперимента провели две серии по 8 опытов для каждой модели, результаты экспериментов приведены в Таблице 26.

Таблица 26 – Средние значения частных откликов целевых функций

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{Y}_1 = A$ (Модель 1)	0,407 ± 0,004	0,079 ± 0,006	0,413 ± 0,009	0,084 ± 0,015	0,421 ± 0,009	0,083 ± 0,002	0,383 ± 0,024	0,062 ± 0,004
$\bar{Y}_2 = A$ (Модель 2)	0,113 ± 0,003	0,087 ± 0,003	0,101 ± 0,006	0,084 ± 0,010	0,121 ± 0,006	0,080 ± 0,006	0,110 ± 0,007	0,062 ± 0,003

На Рисунке 27 показаны электронные спектры поглощения растворов наночастиц, полученных в лучшем опыте плана (опыт 5, модель 1; опыт 5, модель 2). В спектрах наблюдается максимум поверхностного плазмонного резонанса при

530–540 нм, что указывает на образование наночастиц золота размером 25–30 нм [188].

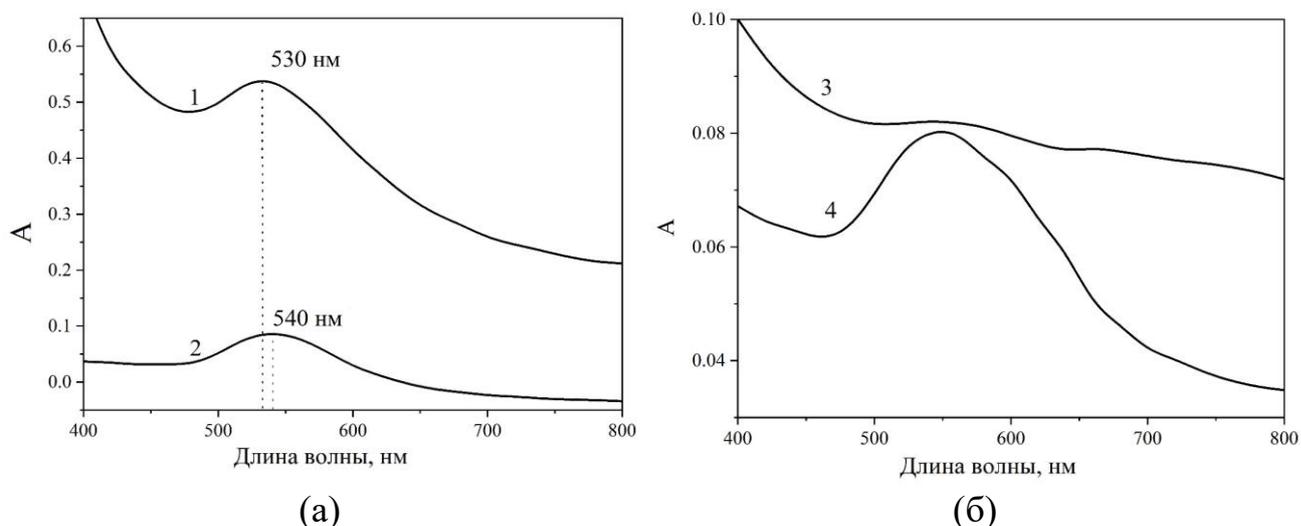


Рисунок 27 – Электронные спектры поглощения наночастиц золота, полученных действием (а) триптофана (кривая 1), серина (кривая 2) и (б) тирозина (кривая 3), глицина (кривая 4)

Значения коэффициентов полученных уравнений регрессии, а также величины порогов их значимости представлены в Таблице 27 (значимые коэффициенты подчеркнуты).

Таблица 27 – Значения коэффициентов уравнений регрессии

Модель	Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
1	0,004	<u>0,242</u>	<u>-0,165</u>	<u>-0,006</u>	-0,004	0,002	-0,001	<u>-0,009</u>	0,002
2	0,003	<u>0,095</u>	<u>-0,017</u>	<u>-0,005</u>	-0,002	0,000	<u>-0,006</u>	-0,002	-0,002

На основании проведенных экспериментов получили две математические модели, описывающие зависимость величины оптического поглощения гидрозолей наночастиц золота от исследуемых реакционных параметров:

$$\text{Модель 1: } A = 0,242 - 0,165 X_1 - 0,006 X_2 - 0,009 X_6; \quad (37)$$

$$\text{Модель 2: } A = 0,095 - 0,017 X_1 - 0,005 X_2 - 0,006 X_5. \quad (38)$$

На восстановление золота влияют природа аминокислоты, ее концентрация, объемное соотношение реагентов и рН. Следует отметить, что степень влияния этих факторов незначительно отличается для моделей 1 и 2. Значение рН в исследуемом диапазоне не влияет на восстановление золота L-тирозином и L-триптофаном (модель 1). Объемное соотношение растворов золота и аминокислот незначимо в случае модели 2.

В оптимальных условиях L-серин и L-триптофан являются наиболее эффективными восстановителями золота. Глицин и L-тирозин обладают более слабыми восстановительными свойствами, однако в спектре образца, полученного с помощью глицина, в отличие от тирозина, наблюдается отчетливый максимум ППР (Рисунок 27б), поэтому для дальнейшего исследования были выбраны L-серин, L-триптофан и глицин. Кроме того, в дальнейших экспериментах использовали серосодержащую аминокислоту L-метионин ($E^0 = -1,48$ эВ), показавшую свою эффективность для синтеза золотосодержащих гибридных материалов [189].

Полученные модели показывают, что ни время синтеза, ни температура не оказывают существенного влияния на синтез золотых нч, что, вероятно, связано с небольшим диапазоном варьирования этих факторов. Для получения более точных результатов был проведен эксперимент в новом факторном пространстве: 2 мл 0,002 М HAuCl_4 , 10 мл 0,1 М раствора аминокислоты (L-серин, L-триптофан, глицин, L-метионин), рН 11, температура 37–50 °С, время 1–4 ч. Анализ полученных результатов (Рисунок 28) показывает, что при 50 °С происходит восстановление золота в растворе с формированием нч размером 40–60 нм (максимум ППР находится при 540–560 нм). Кроме того, в некоторых опытах наблюдается образование «золотого зеркала» на стенках реакционного сосуда. Такое побочное восстановление золота нежелательно, поскольку приводит к его значительным потерям. Для дальнейших экспериментов была выбрана температура 37 °С, время синтеза 4 ч.

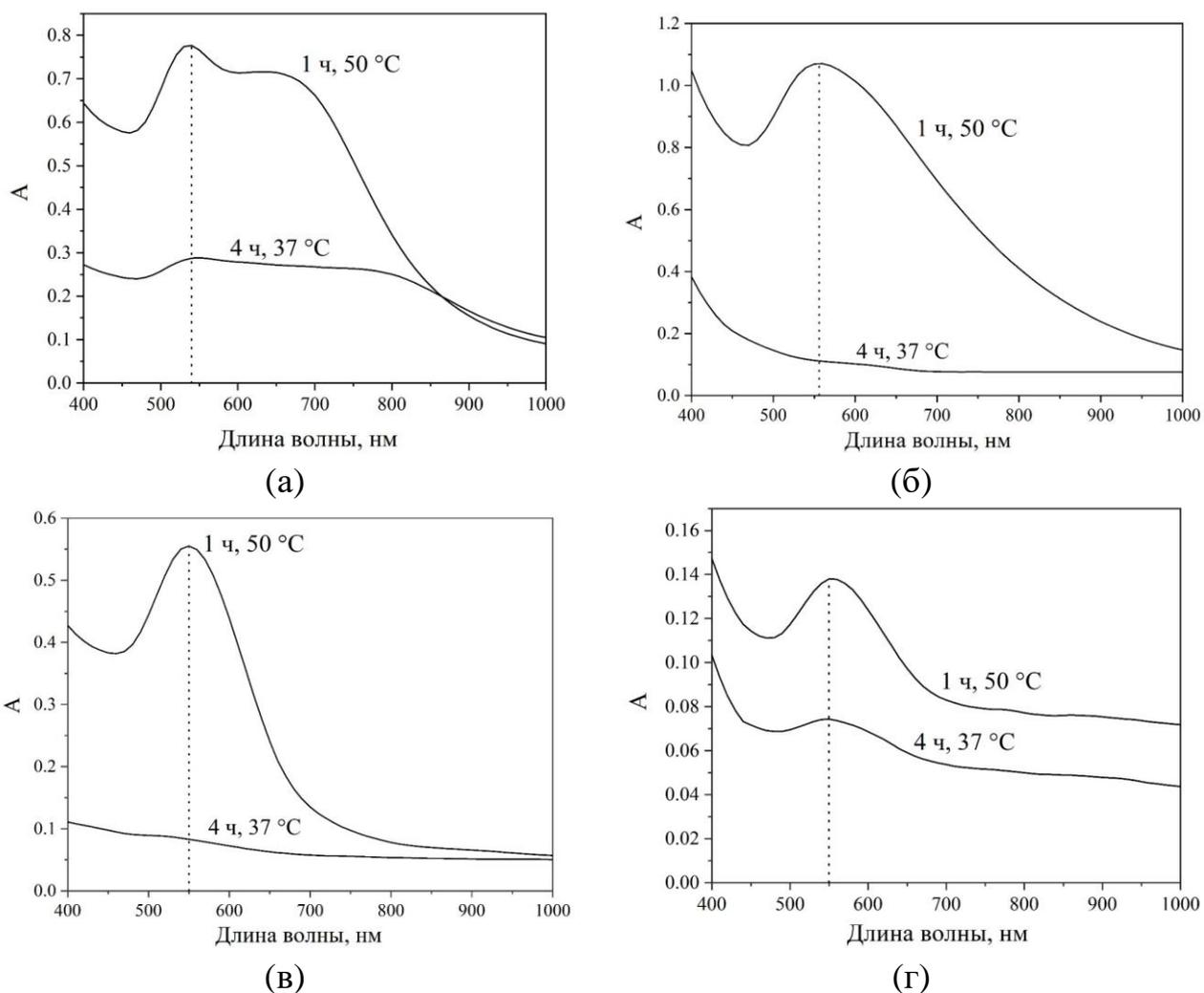


Рисунок 28 – Электронные спектры поглощения наночастиц золота, полученных действием (а) L-серина, (б) L-триптофана, (в) глицина и (д) L-метионина

4.1.2.2 Влияние природы аминокислоты на синтез $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$

Для получения нч $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ использовали наночастицы феррита никеля Ф1, полученные щелочным соосаждением (п. 2.2.2), и L-серин, L-триптофан, глицин и L-метионин. Восстановление золота проводили в подобранных ранее условиях согласно методике п. 2.2.5, для чего к 25 мг феррита никеля добавляли 20 мл 0,1 М раствора аминокислоты, обрабатывали ультразвуком 30 мин, затем вносили 0,3 мл раствора HAuCl_4 с концентрацией 0,1 М, доводили рН до 11 и перемешивали на механической мешалке 4 ч при 37 °С. Полученные гибридные частицы отделяли магнитной сепарацией, промывали водой и диспергировали в этиловом спирте или в воде для характеристики.

По данным оптической спектрофотометрии растворов, оставшихся после отделения $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ магнитной сепарацией (Рисунок 29), установили, что при восстановлении серином, триптофаном и метионином в растворах практически не обнаружено наночастиц золота (при использовании L-триптофана и L-метионина в спектре присутствует только небольшое плечо около 540 и 580 нм соответственно). Вероятно, большая часть золота восстанавливается на поверхности феррита никеля. Тогда как в спектре раствора, полученного с использованием глицина, наблюдается заметный максимум поглощения при 550 нм: можно предположить, что глицин восстанавливает золото как в растворе, так и на поверхности NiFe_2O_4 .

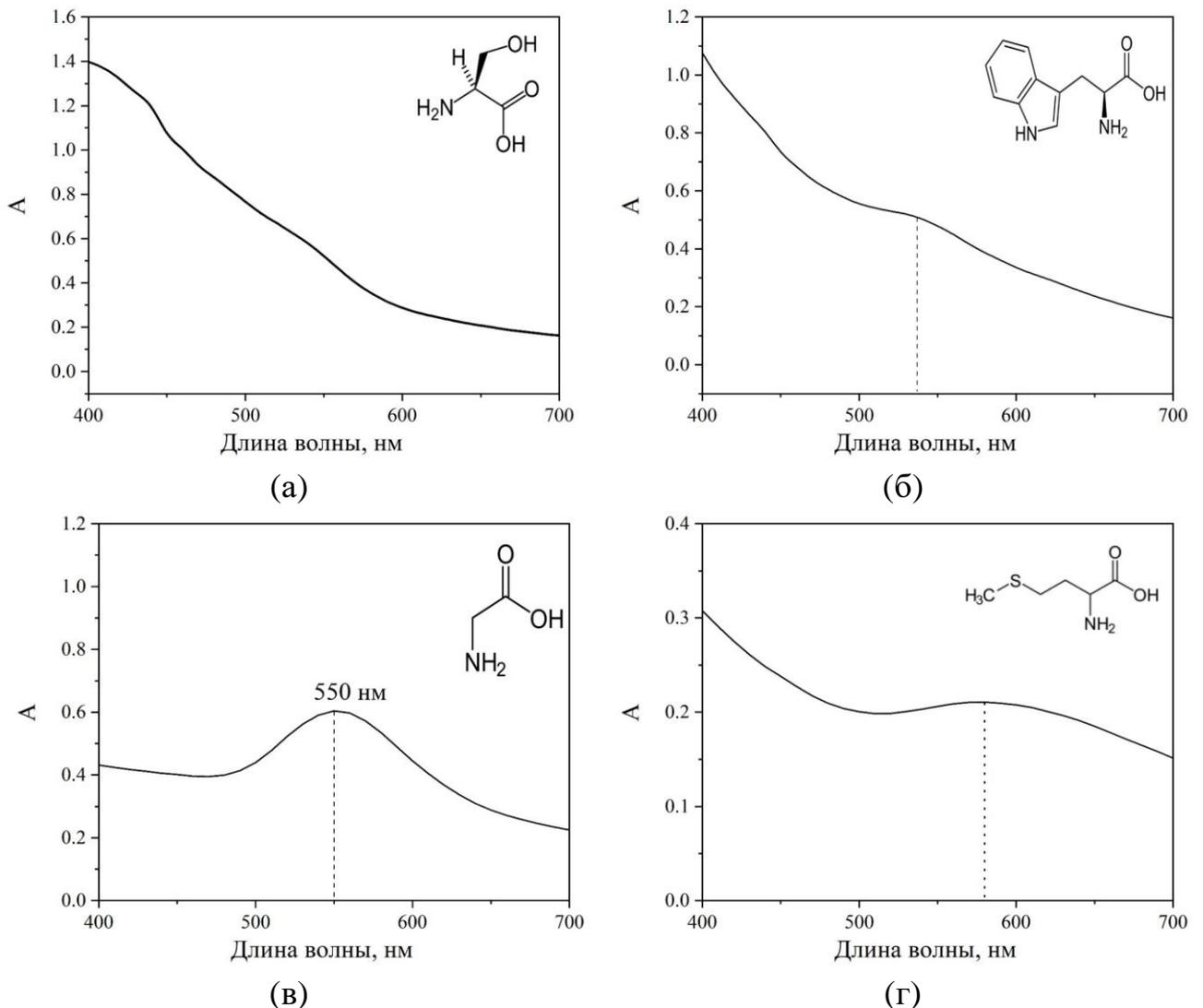


Рисунок 29 – ЭСП растворов, оставшихся после магнитной сепарации $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, в случае восстановления золота (а) L-серином, (б) L-триптофаном, (в) глицином и (г) L-метионином

Состав поверхности и химическое состояние элементов в образцах $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Широкие сканы РФЭС всех образцов содержат максимумы Au 4f, O 1s, N 1s, C 1s, Fe 2p и Ni 2p (Рисунок 30). Количественный состав поверхности гибридных наночастиц приведен в Таблице 28. Максимум N 1s в спектрах всех образцов, за исключением полученного глицином, указывает на эффективную адсорбцию этих аминокислот на поверхности феррита никеля. Отсутствие глицина на поверхности приводит к низкой концентрации золота ($\text{Au}/\text{Ni} < 0,1$) в образце.

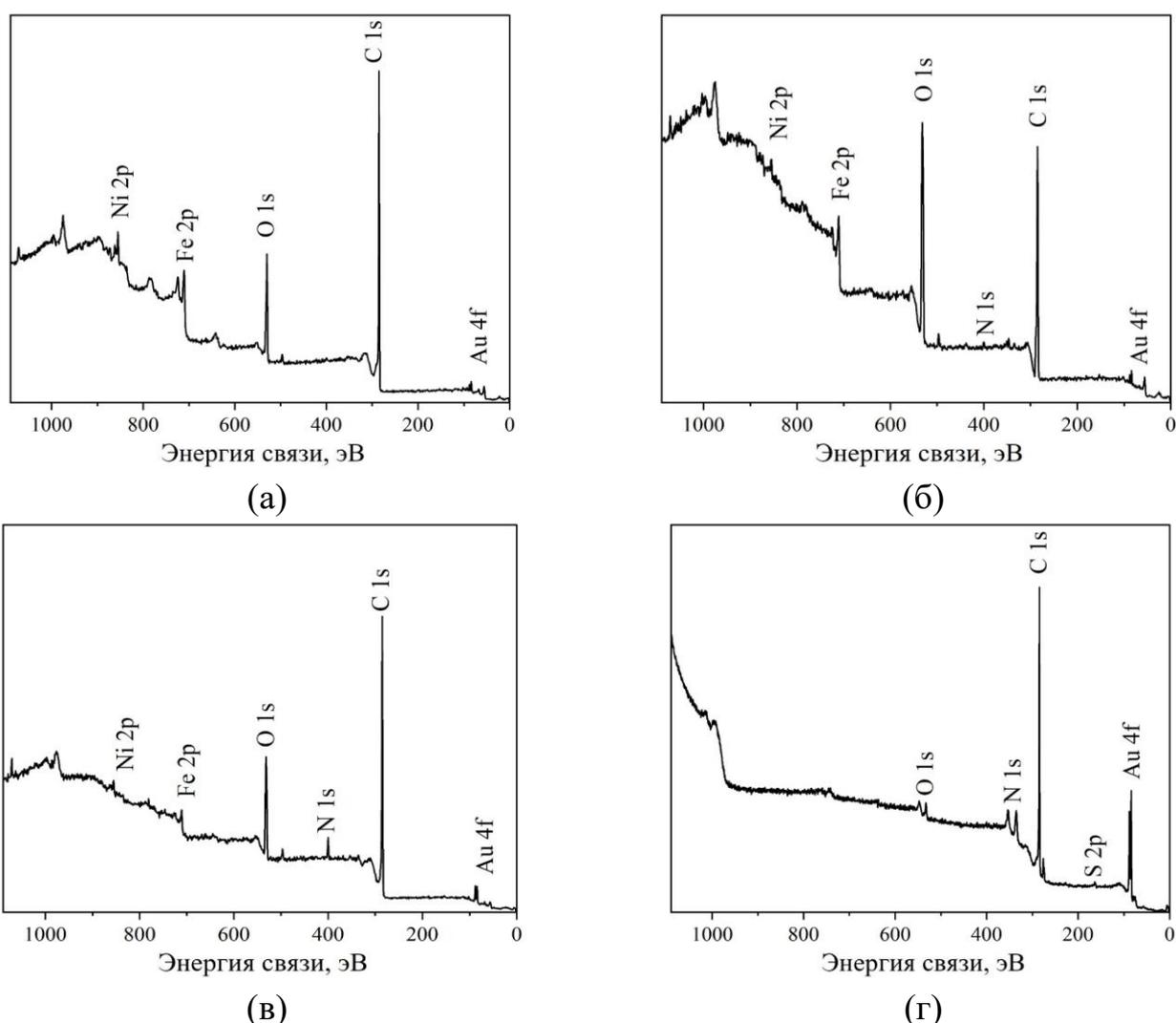


Рисунок 30 – РФЭС-спектры (широкий скан) наночастиц Ф1/Au, полученных с использованием (а) глицина, (б) L-серина, (в) L-триптофана, (г) L-метионина

Таблица 28 – Количественный состав поверхности гибридных частиц Ф1/Au после осаждения золота аминокислотами, полученный методом РФЭС

Элемент	Относительная концентрация (ат. %)			
	Аминокислота			
	L-серин	L-триптофан	Глицин	L-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
Ni/Fe	0,4	0,5	0,4	0,5

Содержание золота на поверхности феррита никеля зависит от природы используемой аминокислоты и максимально в случае L-метионина (отношение Au/Ni = 3). Мы полагаем, что это связано с эффективной фиксацией золота на поверхности адсорбированной аминокислоты через дативную связь S-Au [191].

С целью уточнения химического состояния золота на поверхности Ф1/Au в зависимости от используемой аминокислоты, были записаны РФЭС-спектры высокого разрешения для Au 4f (Рисунок 31). Линии Au 4f_{7/2,5/2} в образцах, синтезированных глицином и L-серином, совпадают со спектрами элементного золота (Таблица 29). В то время как спектры наночастиц Ф1/Au, полученных с триптофаном и L-метионином, идентичны и могут быть описаны тремя компонентами с энергиями связи, приведенными в Таблице 29.

Основной дублет с энергией связи Au4f_{7/2} 84,16 и 84,15 эВ соответствует металлическому Au; компонент при 85,08 и 85,27 эВ обусловлен частицами Au⁺, вероятно, связанными с адсорбцией [AuCl₂]⁻ на поверхности нч [191]. Третий дублет имеет энергию 83,10 эВ и 83,29 эВ (Au⁰⁻) для наночастиц, полученных L-метионином и L-триптофаном соответственно. Такой значительный (на 1 эВ) отрицательный сдвиг энергии связи Au 4f_{7/2} по сравнению с металлическим

золотом связывают с уменьшением координационного числа поверхностных атомов золота [192], а также с процессом переноса электронов с феррита никеля, а именно с кислородных вакансий на частицы золота [193].

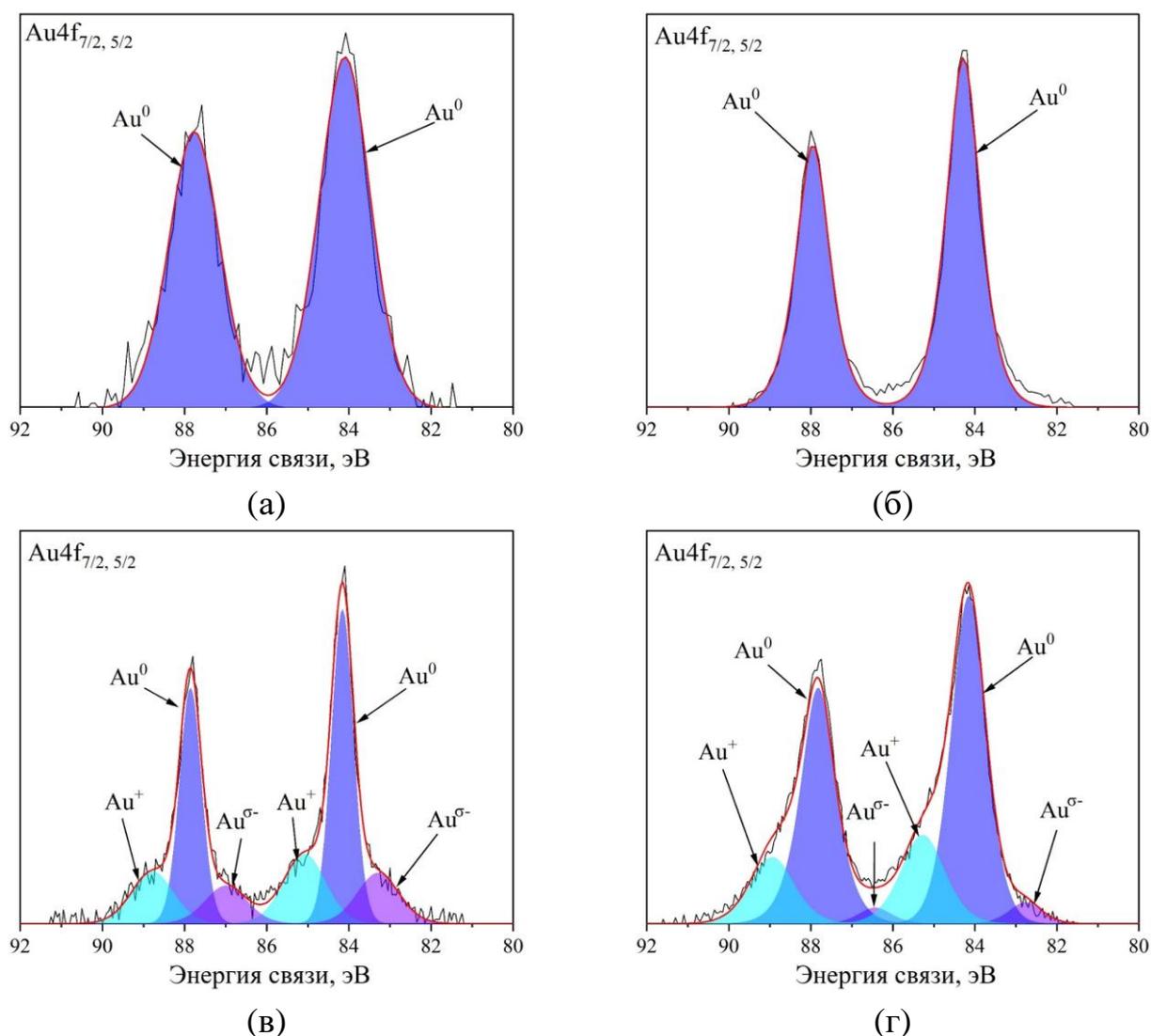


Рисунок 31 – РФЭ-спектры Au 4f гибридных наночастиц Ф1/Au, полученных с использованием (а) глицина, (б) L-серина, (в) L-триптофана, (г) L-метионина

Сообщалось [194–195], что наличие структурных вакансий в кислородной подрешетке является распространенным кристаллическим дефектом феррита никеля [196]), вследствие чего на его поверхности наблюдается избыток кислородных атомов, на которых адсорбируются атомы золота. В результате этого процесса электронная плотность с кислорода переносится на золото. Такие

электронные переходы имеют особое значение для фотокаталитических применений гибридных наночастиц NiFe₂O₄/Au, поскольку они увеличивают время жизни фотогенерируемых зарядов: электронов и дырок [197].

Таблица 29 – Относительные концентрации (%) различных форм золота и энергии связи пиков Au 4f_{7/2}, полученные из данных РФЭС

Аминокислота	Au ⁰		Au(I)		Au ^{σ-}	
	E _{св.} (эВ)	%	E _{св.} (эВ)	%	E _{св.} (эВ)	%
Глицин	83,93	100	–	–	–	–
L-триптофан	84,16	57,79	85,08	24,43	83,29	17,78
L-серин	84,10	100,00	–	–	–	–
L-метионин	84,15	71,25	85,27	24,33	83,10	4,42

Наличие кислородных вакансий в решетке наночастиц феррита никеля и перенос электронной плотности на частицы золота подтверждается РФЭС-спектрами высокого разрешения O 1s (Рисунок 32). Форма линий O 1s во всех спектрах сложная и состоит из нескольких максимумов между 530 и 534 эВ (от двух до четырех компонент в зависимости от используемой аминокислоты). Энергии связи компонент приведены в Таблице 30.

Таблица 30 – Относительные концентрации (%) различных форм кислорода и энергии связи пиков O 1s, полученные из данных РФЭС

Аминокислота	O I		O II		O III		O IV	
	E _{св.} (эВ)	%						
Глицин	530,17	65,05	532,08	23,01	–	–	533,63	11,93
L-триптофан	531,20	76,22	–	–	532,81	23,78	–	–
L-серин	530,26	38,04	532,30	61,96	–	–	–	–
L-метионин	530,84	13,52	532,02	33,04	532,96	34,32	533,92	19,13

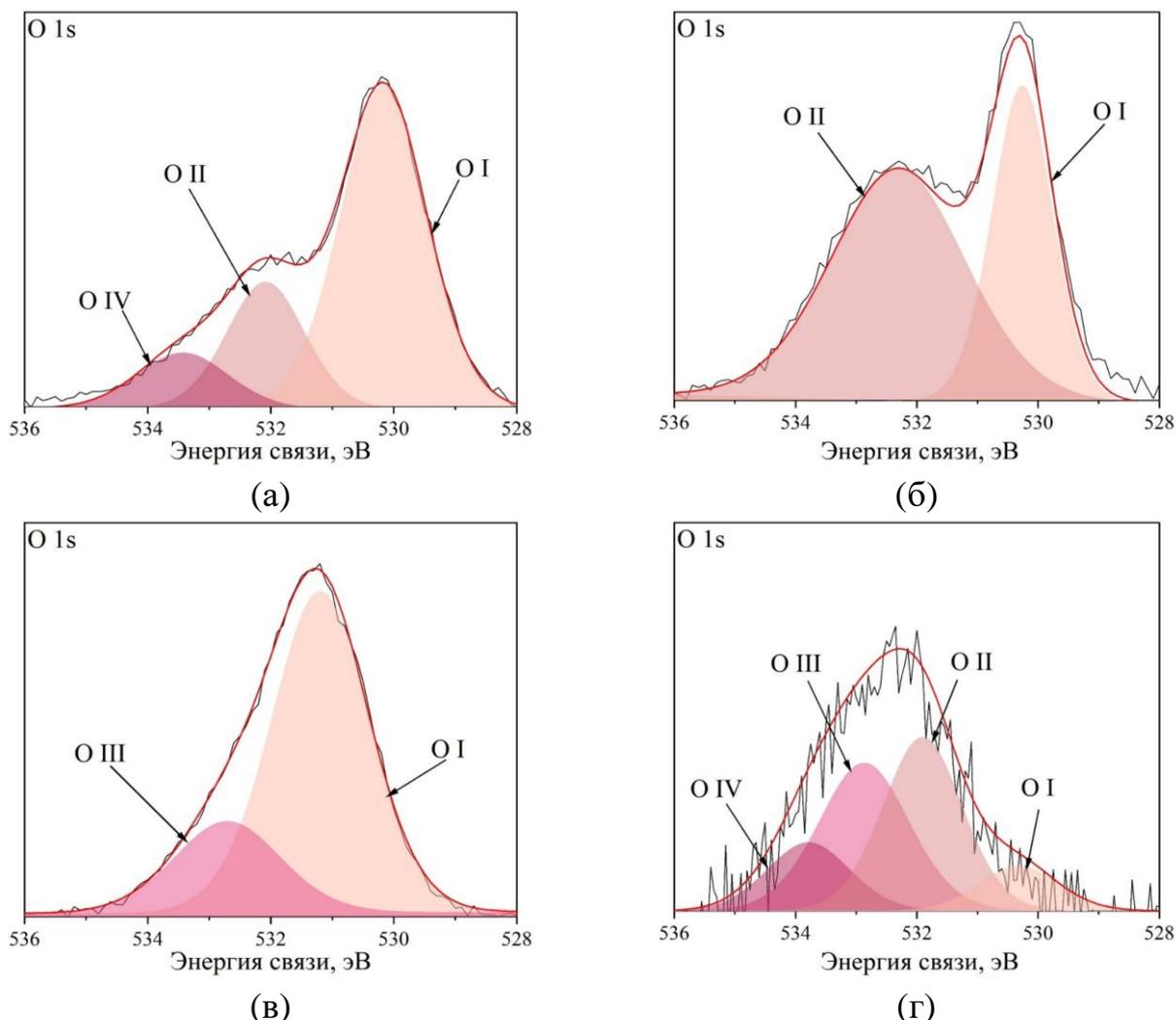


Рисунок 32 – РФЭ-спектры O 1s гибридных наночастиц Φ1/Au, полученных с использованием (а) глицина, (б) L-серина, (в) L-триптофана, (г) L-метионина

Согласно литературным данным [195], линии, соответствующие кислороду в матрице Ni/Fe-O, расположены при 530,4 эВ, что близко к энергии связи компонента O I в спектрах кислорода 1s наночастиц, полученных с глицином и L-серином. В случае L-метионина и L-триптофана наблюдается положительный сдвиг энергии связи максимума O I примерно на 0,44 эВ и 0,80 эВ соответственно, обусловленный более положительным зарядом атомов O, что указывает на перенос электронов с кислорода на атомы золота. В работах [197–199] было отмечено, что более высокая энергия линии O 1s (около 531,3 эВ) объясняется наличием кислородных дефектов в матрице оксидов металлов, связанных с кислородными вакансиями. Анионные вакансии изменяют плотность электронного заряда. Этот максимум был отнесен к поверхностным ионам кислорода с более низкой

электронной плотностью. Таким образом, восстановление золота L-триптофаном и L-метионином приводит к сильному связыванию феррита и золота через кислород. Подобный феномен не наблюдается в наночастицах Ф1/Au, полученных с помощью глицина и L-серина.

Максимумы при 532,0–532,2 (О II) и 532,8–533,0 эВ (О III) могут быть отнесены к связям С-ОН и С-О- в протонированных -СООН и депротонированных -СОО группах аминокислот [200]. Компонента с энергией связи 533,6–533,9 эВ (О IV), наблюдаемая в спектрах нч, синтезированных с использованием L-метионина и глицина, обусловлена адсорбированной водой [201; 202]. Хотя для четкой идентификации максимумов необходима дополнительная информация, мы предполагаем, что эти результаты могут указывать на связывание NiFe_2O_4 и аминокислоты через карбоксильную группу.

Сделанные выводы подтверждаются анализом данных ИК-Фурье спектроскопии. На Рисунке 33 представлены ИК-спектры нч $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, полученных восстановлением золотохлористоводородной кислоты глицином (кривая 1), L-серином (кривая 2) и L-метионином (кривая 3). Спектры всех образцов схожи и содержат полосы поглощения при 596, 598 и 600 см^{-1} , которые характерны для феррита никеля и соответствуют колебаниям связи металл-кислород.

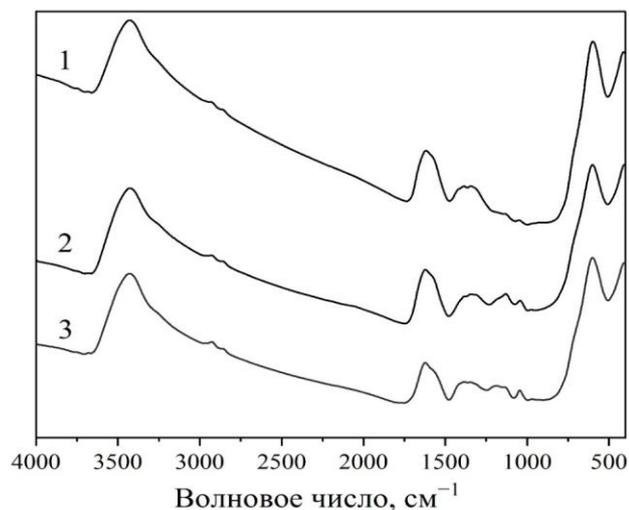


Рисунок 33 – ИК-спектры образцов Ф1/Au, полученных восстановлением золота (1) L-метионином, (2) L-серином и (3) глицином

Широкие линии поглощения при 3400 см^{-1} обусловлены колебаниями ОН-групп молекул воды, адсорбированных на поверхности наночастиц. В области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются небольшие максимумы, соответствующие группам CH_2 - (симметричные и антисимметричные валентные колебания С-Н-связи). В диапазоне $1650\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются слабые линии, соответствующие деформационным ножничным колебаниям NH_2 -группы и/или валентным колебаниям H_2O ($1618\text{--}1622\text{ см}^{-1}$), антисимметричным ν_{as} и симметричным ν_{s} валентным колебаниям COO -групп ($1550\text{--}1581$ и 1385 см^{-1}), деформационным крутильным колебаниям NH_2 - и CH_2 -групп ($1342\text{--}1355\text{ см}^{-1}$), С-ОН маятниковым колебаниям ($1119\text{--}1138\text{ см}^{-1}$) и С-N асимметричным валентным ($1038\text{--}1049\text{ см}^{-1}$) аминокислот [203–207]. Положения полос $\nu_{\text{s}}(\text{COO}-)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ сдвинуты на $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$ из-за взаимодействия COO - и NH_2 -групп адсорбированных аминокислот с поверхностью наночастиц [208–209]. Как предсказано DFT-расчетами [210–211], наночастицы золота присоединяются к молекулам аминокислот на поверхности нч NiFe_2O_4 через наиболее энергетически стабильную N-Au дативную связь.

На Рисунке 34 представлены картины микродифракции электронов и ПЭМ-изображения гибридных материалов, а также диаграммы распределения наночастиц золота по размерам. На картинах микродифракции электронов всех образцов наблюдаются линии, соответствующие как ферриту никеля, так и золоту.

Размер наночастиц золота и их распределение на поверхности NiFe_2O_4 зависит от используемой аминокислоты. В случае глицина хорошо видно образование отдельных нч золота с медианным размером 44 нм (кристаллы Au имеют более высокий контраст на ПЭМ-изображении по сравнению с наночастицами феррита никеля). Согласно данным сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 35а-г), атомы золота в этом образце расположены на других участках поверхности, чем атомы Fe и Ni.

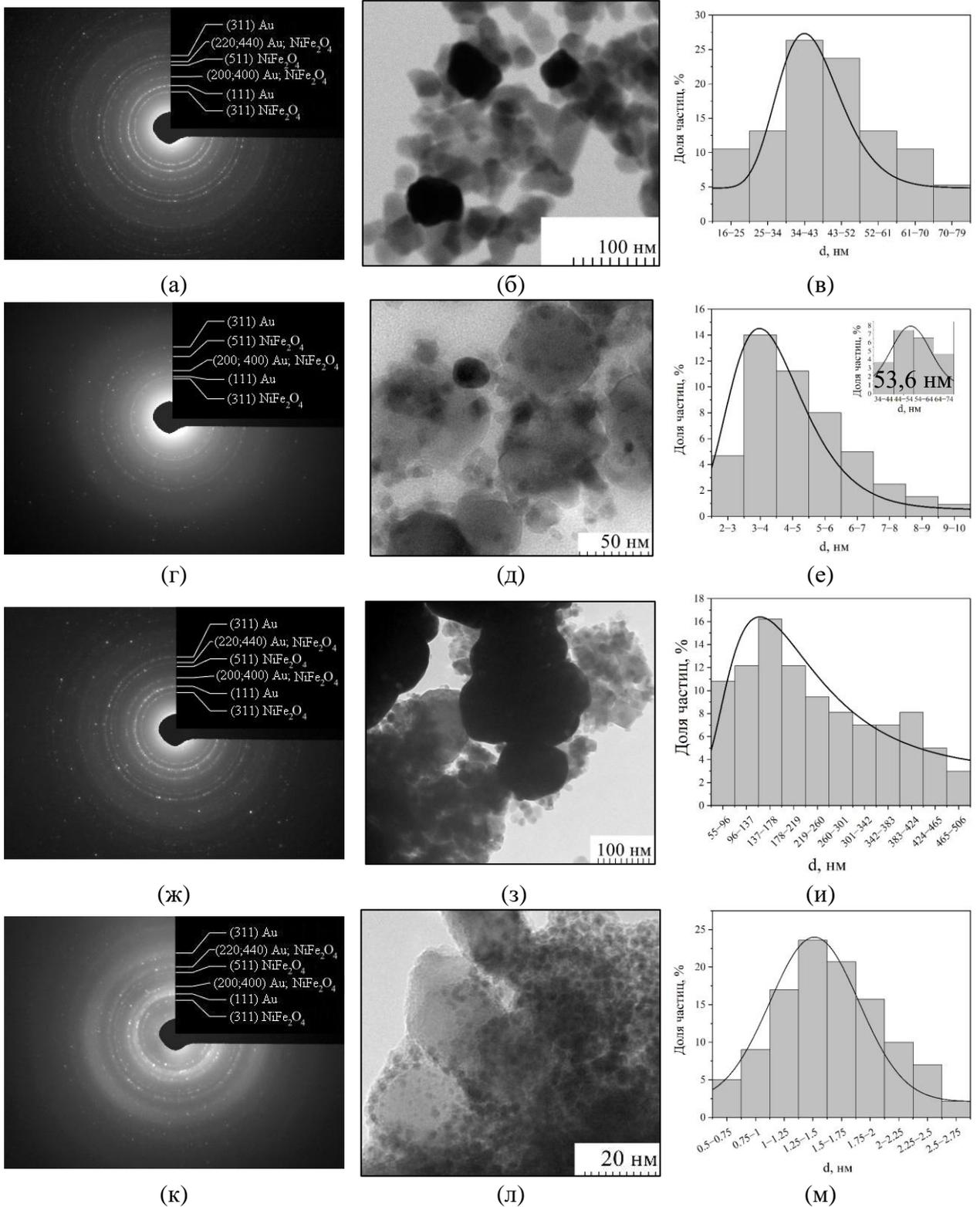


Рисунок 34 – Картины микродифракции электронов (а,г,ж,к), ПЭМ-изображения (б,д,з,л) гибридных наночастиц NiFe₂O₄/Au и распределение нч золота по размерам (в,е,и,м) после восстановления (а-в) глицином, (г-е) L-серином, (ж-и) L-триптофаном и (к-м) L-метионином

В продукте, полученном с использованием L-триптофана (Рисунок 34з), также наблюдалось образование крупных частиц золота с медианным размером 204 нм. Однако на изображениях, полученных методом элементного картирования (Рисунок 35д-з), видно, что золото локализовано в той же области пространства, что и сигналы железа и никеля. Это свидетельствует о росте непрерывной золотой оболочки на поверхности многочисленных агломерированных кристаллитов NiFe_2O_4 .

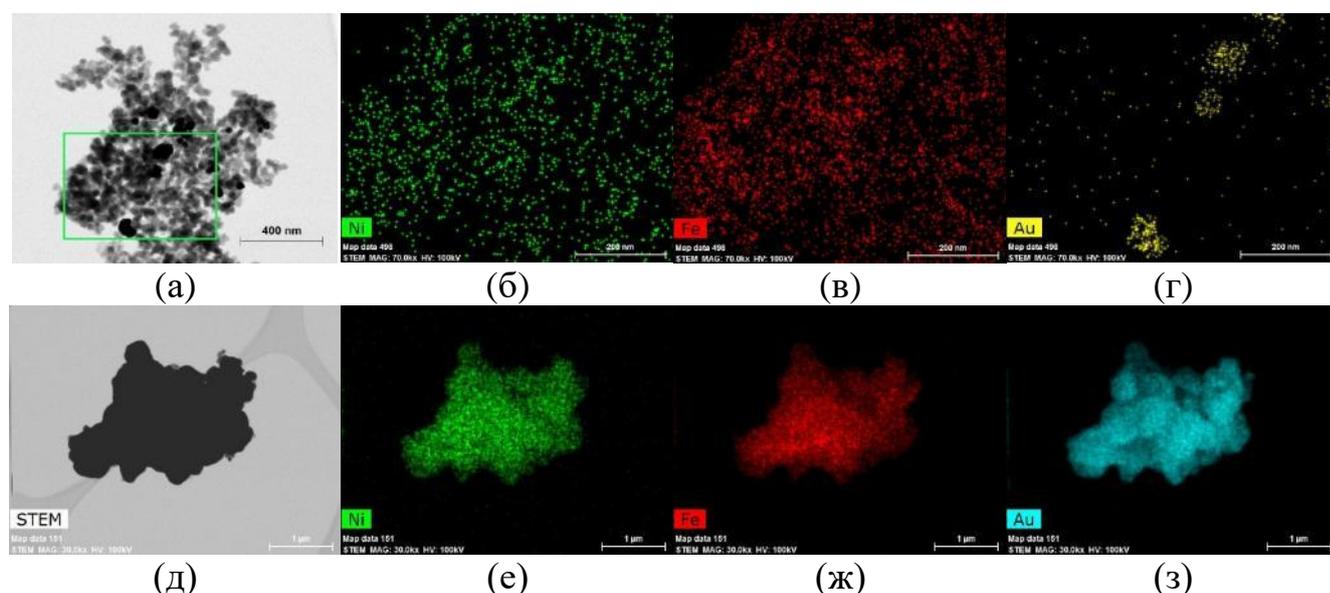


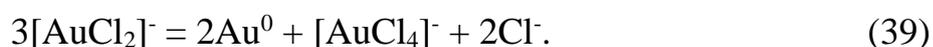
Рисунок 35 – Микрофотография (а,д) и рентгеновские карты распределения элементов (Ni, Fe и Au) (б-г, е-з) гибридных нч $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, синтезированных с использованием глицина (а-г) и L-триптофана (д-з)

Восстановление золота L-серином (Рисунок 34д) приводит к образованию как мелких золотых зерен со медианным размером 4,7 нм (Рисунок 34е), так и более крупных частиц золота с размером 53,6 нм (бимодальное распределение по размерам, Рисунок 34е, врезка). Крупные частицы золота, вероятно, образуются в результате агломерации мелких частиц, что может быть связано с недостаточной стабилизацией системы адсорбированной аминокислотой или продуктами ее окисления.

L-метионин (Рисунок 34л) образует только мелкие золотые нч ($1,46 \pm 0,07$ нм), кроме того, плотность покрытия (η) золотыми зародышами поверхности этого

образца гораздо выше, чем у образца, приготовленного с использованием L-серина: 30 и 3 золотых наночастицы на 400 нм^2 соответственно.

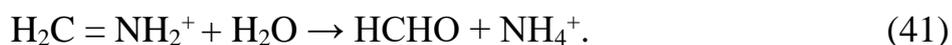
Механизм восстановления ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ аминокислотами зависит от природы аминокислоты и изучен недостаточно. В случае L-метионина, реакция проходит в два этапа [212–213]. Первый этап – быстрая координация метионина (Met) с ионом Au(III). Met действует как бидентатный S- и N-донорный лиганд и замещает хлорид-анион в $[\text{AuCl}_4]^-$, образуя промежуточный комплекс $[\text{AuCl}_2(\text{HMet})]^{2+}$ (в кислых растворах) или $[\text{AuCl}_2(\text{Met})]^+$ (в щелочных растворах). Некоторые авторы утверждают, что ион Au(III) координируется только с тиоэфирной серой и образует $[\text{AuCl}_3(\text{HMet})]^+$. На втором этапе происходит восстановление Met: промежуточный продукт реагирует со второй молекулой метионина с образованием сульфоксида метионина $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ в качестве продукта окислительно-восстановительного процесса. В результате образуется комплекс $[\text{AuCl}_2]^-$, который быстро диспропорционирует в водном растворе, образуя $[\text{AuCl}_4]^-$ и металлическое золото [214]:



В работе [215] предложен следующий механизм восстановления Au(III) глицином (при $\text{pH} = 4,5$): стадия 1 (медленная) включает нуклеофильную атаку – COO^- на ионы Au(III) с образованием катиона иминия, CO_2 и $[\text{AuCl}_2]^-$:



На стадии 2 (быстрой) катион иминия подвергается гидролизу с образованием формальдегида и иона аммония, при этом образовавшийся комплекс $[\text{AuCl}_2]^-$ диспропорционирует по реакции 39.



В работе [216] с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) было показано, что при $\text{pH} = 2,4$ окисление глицина приводит к образованию глиоксиловой кислоты, муравьиной кислоты и CO_2 . Далее глиоксиловая кислота окисляется до НСООН под действием избытка золота(III). Авторы работ [215–216] не наблюдали полного восстановления золота до металлического состояния в своих экспериментальных условиях, вероятно потому, что реакция диспропорционирования (реакция 39) протекает только в щелочной среде [217].

Увеличение числа атомов углерода в углеводородной цепи алифатических аминокислот, а также использование ароматических аминокислот, как правило, существенно не изменяет механизм их окисления [218]. Например, при окислении L- α -аминомасляной кислоты перманганатом также образуется иминиевый катион ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$), который подвергается быстрому гидролизу до $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ в качестве единственного органического продукта [219], а при окислении DL-аланина, β -фенилаланина и DL-лейцина, кроме альдегида образуются NH_4^+ и CO_2 [220–222].

Это объясняет влияние природы аминокислоты на синтез гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. Прочное связывание наночастиц Au^0 с поверхностью NiFe_2O_4 в случае L-метионина можно объяснить тем, что восстановленные атомы золота по-прежнему остаются в координационной сфере серы L-метионина, прикрепленной к поверхности феррита никеля, и стабилизирующей золотые нч [110]. При восстановлении Au(III) с помощью глицина образуются только низкомолекулярные продукты, которые не фиксируются на поверхности феррита никеля, что приводит к низкой концентрации золота на поверхности магнитного ядра и образованию отдельных кристаллитов золота. С увеличением длины углеводородной цепи и числа функциональных групп в молекулах аминокислот продукты их окисления эффективнее адсорбируются на поверхности феррита никеля, а также на образующихся наночастицах золота, что и наблюдается для полярной аминокислоты L-серина, имеющей OH -группу в боковой углеводородной

цепи, и особенно для L-триптофана, содержащего ароматическое индольное ядро и имеющего, как показано в [223], сродство к золотым наночастицам.

Таким образом, используя различные аминокислоты, можно получать гибридные наноматериалы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ с определенным размером золотых зерен, поверхностной плотностью и структурой (инкрустированные частицы или типа «ядро-оболочка»), подходящие для конкретного применения.

4.1.2.3 Влияние метода получения наночастиц феррита никеля на синтез $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$

Для изучения влияния метода получения наночастиц феррита никеля на синтез гибридных нч $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ использовали образцы Ф1–Ф5, полученные в главе 3. В качестве восстановителя выбрали L-метионин, обладающий, как показано выше, наиболее сильными восстановительными свойствами. Синтез вели согласно методике п. 2.2.3.1.

Электронные спектры полученных образцов имеют близкие значения, поэтому на Рисунке 36 в качестве примера приведен спектр гидрозоль частиц Ф2/Au. Кривая 1 соответствует гибридным частицам, ретиспергированным в спирте, кривая 2 – оставшемуся после отделения магнитных частиц раствору. На обеих кривых наблюдаются максимумы поглощения, характерные для нч золота: при 560 нм для наночастиц и при 580 нм для маточного раствора. Раствор после отделения наночастиц содержит небольшое количество золота, что свидетельствует о восстановлении золота под действием метионина не в объеме, а на поверхности нч феррита.

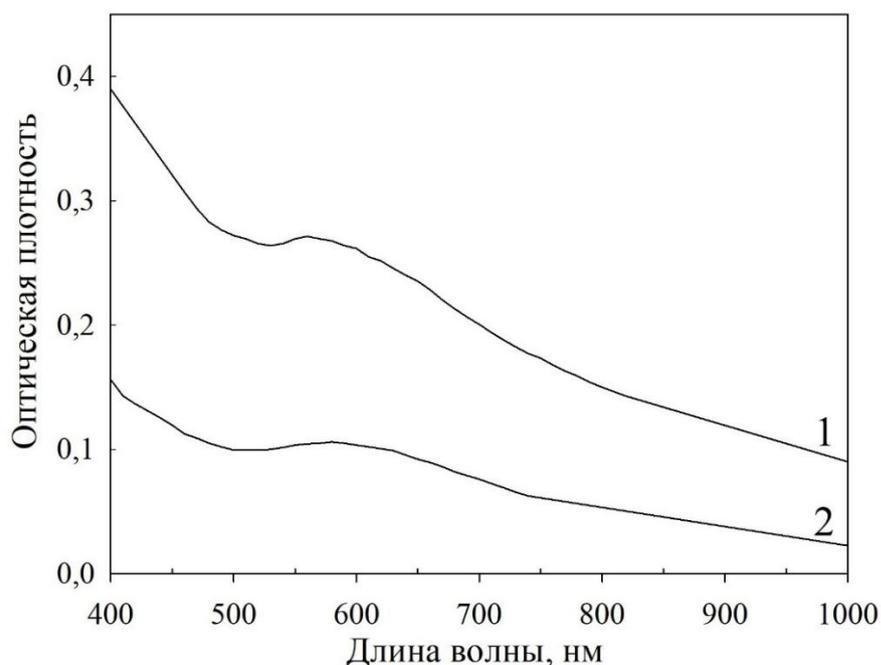
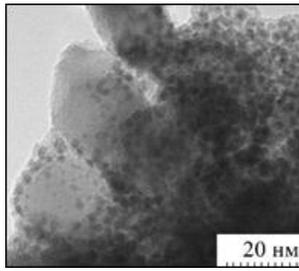


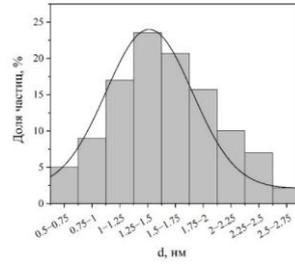
Рисунок 36 – Электронные спектры поглощения гидрозоля наночастиц Ф2/Au (кривая 1) и раствора после магнитной сепарации (кривая 2)

На рисунке 37 приведены микрофотографии (ПЭМ) полученных гибридных частиц, видно, что в случае образцов Ф1–Ф3 золото наносится на поверхность феррита никеля неэпитаксиально: наблюдается инкрустация магнитных частиц золотыми зернами. Вокруг частиц феррита заметен тонкий слой органического вещества (область более низкого контраста), вероятно, являющийся продуктом окисления метионина, видно, что именно органическое вещество позволяет прикрепить частицы Au к поверхности нанокристаллитов.

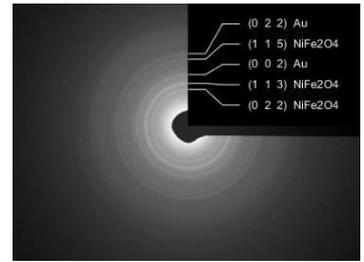
Поверхность ферритов Ф1 и Ф2 достаточно плотно покрыта зародышами золота (Рисунок 37а,г, Таблица 31): плотность покрытия образцов составляет 30 ± 4 и 28 ± 4 частиц золота на 400 нм^2 феррита соответственно, а размер зародышей – 1,6–2,1 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что при щелочном осаждении история образца не влияет на процесс покрытия феррита золотой оболочкой.



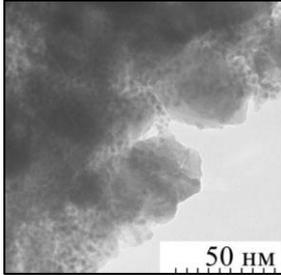
(a)



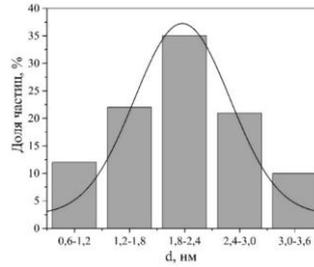
(б)



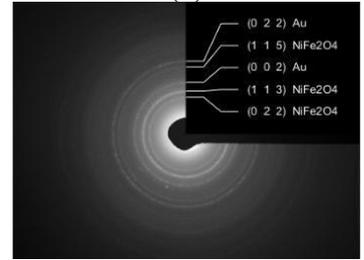
(в)



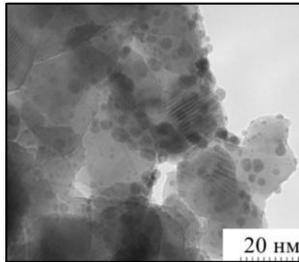
(г)



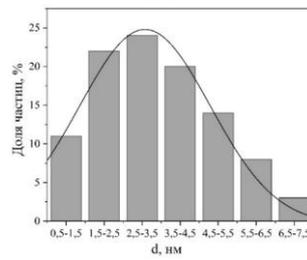
(д)



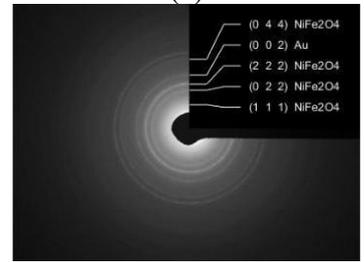
(е)



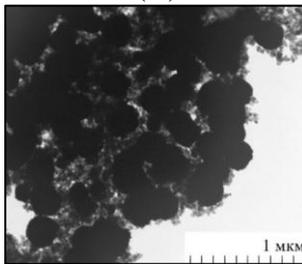
(ж)



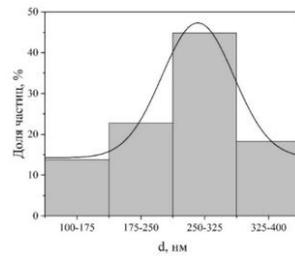
(з)



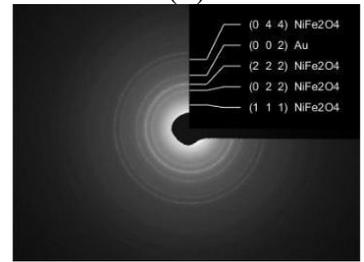
(и)



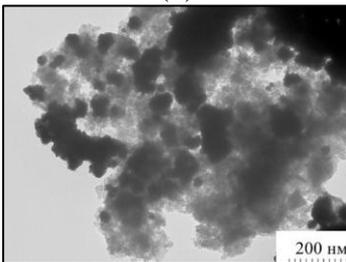
(к)



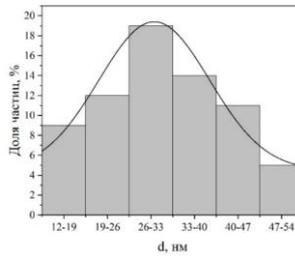
(л)



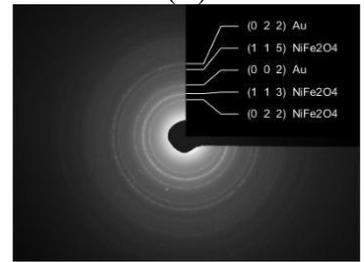
(м)



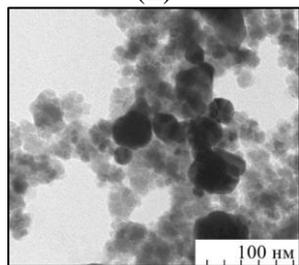
(н)



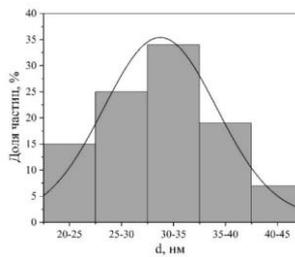
(о)



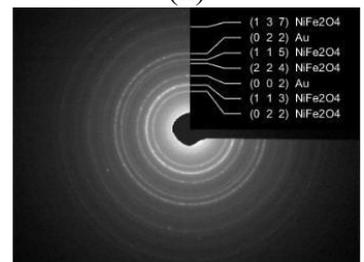
(п)



(р)



(с)



(т)

Рисунок 37 – Микрофотографии ПЭМ, распределение по размерам нч золота и картины микродифракции электронов Ф1/Au (а-в), Ф2/Au (г-е), Ф3/Au (ж-м), Ф4/Au (н-п), Ф5/Au (р-т)

В случае использования образца Ф3, полученного анионообменным соосаждением, с зарядом поверхности близким к нулю, количество золота в гибридных частицах возрастает: формируются как более крупные золотые зерна размером до 7 нм (Рисунок 37ж), так и субмикронные частицы размером 260 ± 70 нм типа ядро-оболочка $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Au$, которые образовались вследствие покрытия золотом агломератов из нескольких исходных наночастиц феррита никеля (Рисунок 37к,л).

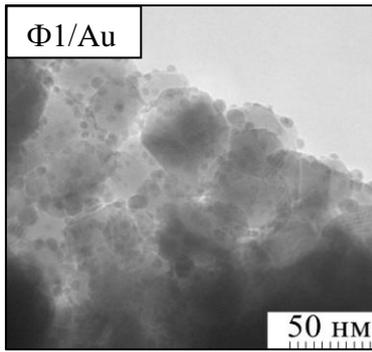
Таблица 31 - Влияние ζ -потенциала наночастиц NiFe_2O_4 на свойства гибридных материалов

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

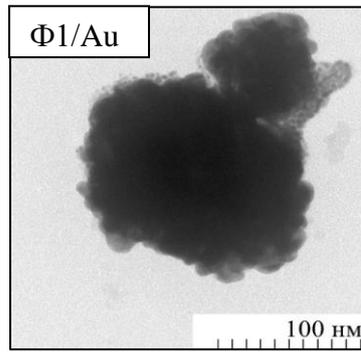
В случае образцов Ф4–Ф5, полученных методом борогидридного осаждения, золото восстанавливается в виде отдельных частиц (Рисунок 37н,р) со средним размером 31 ± 4 нм и 32 ± 4 нм соответственно. Подобное явление наблюдалось ранее при восстановлении золота глицином (п. 4.1.2.1) и может быть объяснено более высокой, по сравнению с образцами Ф1–Ф3, концентрацией золота ($[\text{AuCl}_4]^-$) на положительно заряженной поверхности феррита. Следует отметить, что во всех образцах нч золота хорошо закреплены и не отделяются от магнитного ядра под действием магнитного поля, а также в ходе постсинтетической обработки.

С целью наращивания золотой оболочки на ферритах Ф1, Ф2 покрытие повторяли еще два раза, заменяя исходный феррит инкрустированными магнитными ядрами (п. 2.2.3).

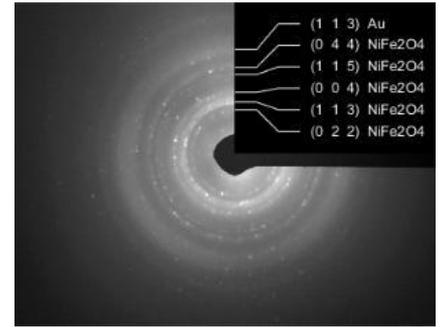
Две стадии



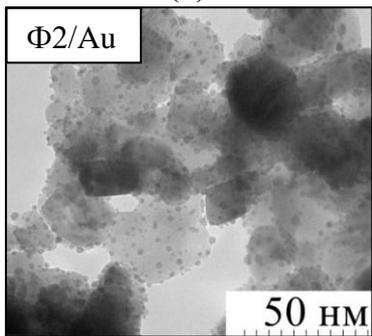
(а)



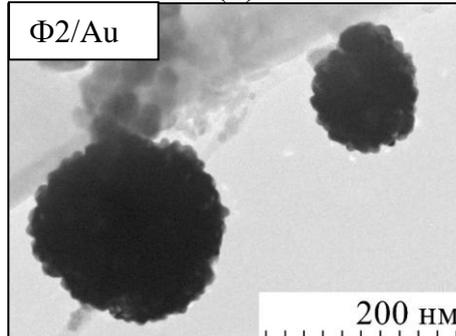
(б)



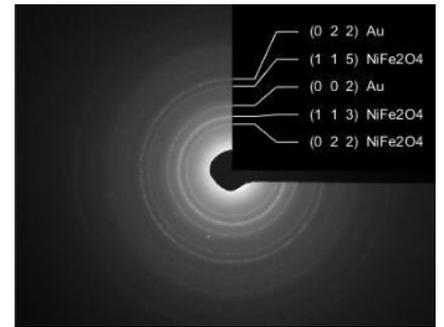
(в)



(г)

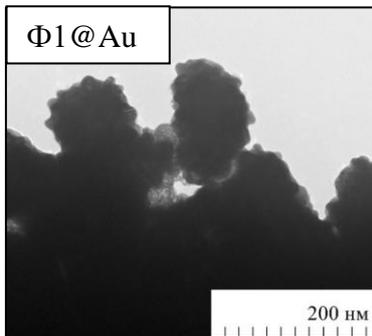


(д)

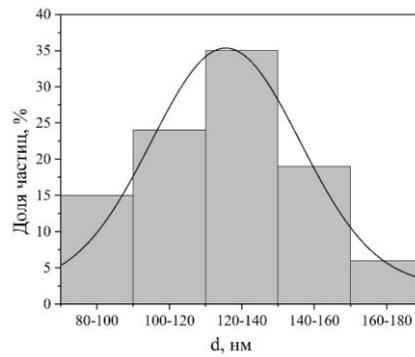


(е)

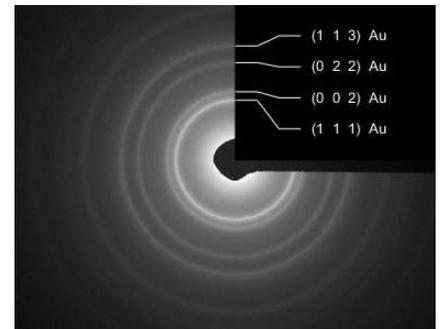
Три стадии



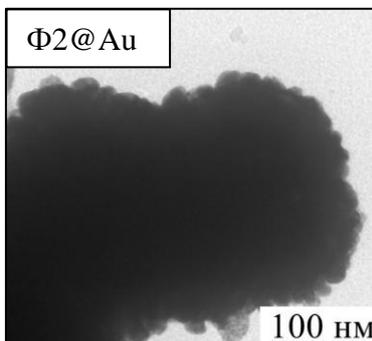
(ж)



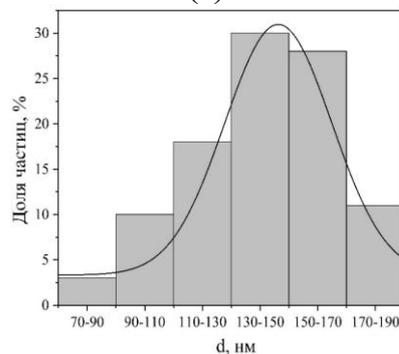
(з)



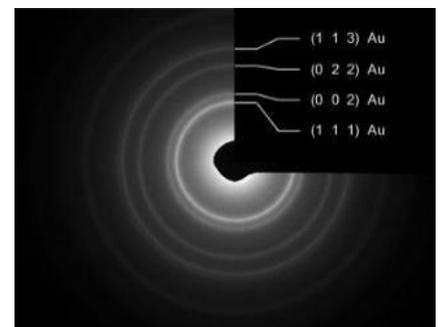
(и)



(к)



(л)



(м)

Рисунок 38 – Микрофотографии ПЭМ (а,б,г,д,ж,к), распределение по размерам (з,л) и картины микродифракции электронов (в,е,и,м) для образцов $\Phi 1/\text{Au}$, $\Phi 2/\text{Au}$, полученных в две и три стадии

Вторая стадия осаждения золота приводит как к росту золотых зерен до 5 ± 1 нм, так и формированию сплошной золотой оболочки (Рисунок 38). На третьей стадии все инкрустированные нч «дорастают» до частиц типа ядро-оболочка $\Phi 1@Au$, $\Phi 2@Au$ с размером 130-150 нм (Рисунок 38ж,к), при этом на картинах микродифракции электронов видны только линии, соответствующие золоту.

Таким образом, формирование гибридных частиц зависит от метода синтеза магнитных ядер. Ферриты $\Phi 1$, $\Phi 2$, полученные щелочным осаждением при высокой концентрации NaOH, имеют значительный отрицательный дзета-потенциал (-14,6 мВ для $\Phi 1$ и -16,3 для $\Phi 2$), что может быть объяснено адсорбцией OH-групп на поверхности частиц. Отрицательный заряд на поверхности ядер феррита уменьшает адсорбцию $[AuCl_4]^-$ и, следовательно, степень их покрытия золотыми нч, поэтому для формирования золотой оболочки на ядрах $\Phi 1$ и $\Phi 2$ необходимо две стадии осаждения, тогда как в случае феррита $\Phi 3$, полученного анионообменным осаждением и имеющего близкий к нулю дзета-потенциал, частицы $\Phi 3@Au$ образуются уже на первой стадии. Положительный заряд поверхности образцов $\Phi 4$ – $\Phi 5$ (20 и 33 мВ соответственно) способствует эффективной адсорбции ионов $[AuCl_4]^-$, что приводит к повышению концентрации золота и, как следствие, его восстановлению в виде отдельных золотых нч.

4.1.2.4 Исследование гибридных частиц типа ядро-оболочка ($\Phi 1@Au$, $\Phi 2@Au$, $\Phi 3@Au$)

Как было показано выше (п. 4.1.2.2-4.1.2.3), при восстановлении золота аминокислотами в определенных условиях помимо инкрустированных частиц формируются частицы с морфологией типа ядро-оболочка (Рисунок 38). В данном разделе представлено исследование этих частиц методами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), РФЭС, РФА и МКД.

На Рисунке 39 на примере образца $\Phi 2@Au$ приведена рентгеновская карта распределения элементов, полученная методом СПЭМ. Видно, что в одном месте

пространства локализованы как ионы железа и никеля, так и атомы золота, кроме того, высокая интенсивность сигналов Au свидетельствует о присутствии золота на поверхности гибридных частиц, а, следовательно, доказывает формирование золотой оболочки.

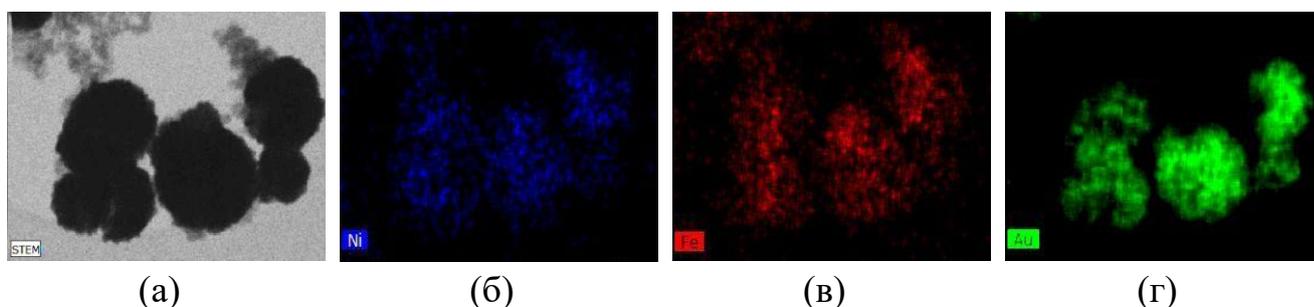


Рисунок 39 – Микрофотография (а) и карты распределения элементов Ni, Fe и Au в образце $\Phi 2@Au$

Методом РФЭС с разрешением по глубине было проведено изучение химического состояния поверхности образцов $\Phi 1@Au$, $\Phi 2@Au$ после трех стадий осаждения и $\Phi 3@Au$ после одной стадии. На основании анализа обзорных спектров (Рисунок 40а,в,д) установили, что в них присутствуют интенсивные линии, соответствующие Au 4f, S 2p, O 1s, C 1s, при этом в образцах, полученных после трех стадий осаждения, практически отсутствуют линии, соответствующие никелю и железу Fe 2p, что говорит об образовании толстой золотой оболочки (более 5–7 нм) на поверхности феррита.

Для того, чтобы определить состояние серы на поверхности, спектры S 2p гибридных частиц (в качестве примера рассматривали образец $\Phi 1@Au$, Рисунок 41а) сравнивали со спектрами метионина (Рисунок 41б) и продуктов его взаимодействия с $[AuCl_4]^-$ (Рисунок 41в).

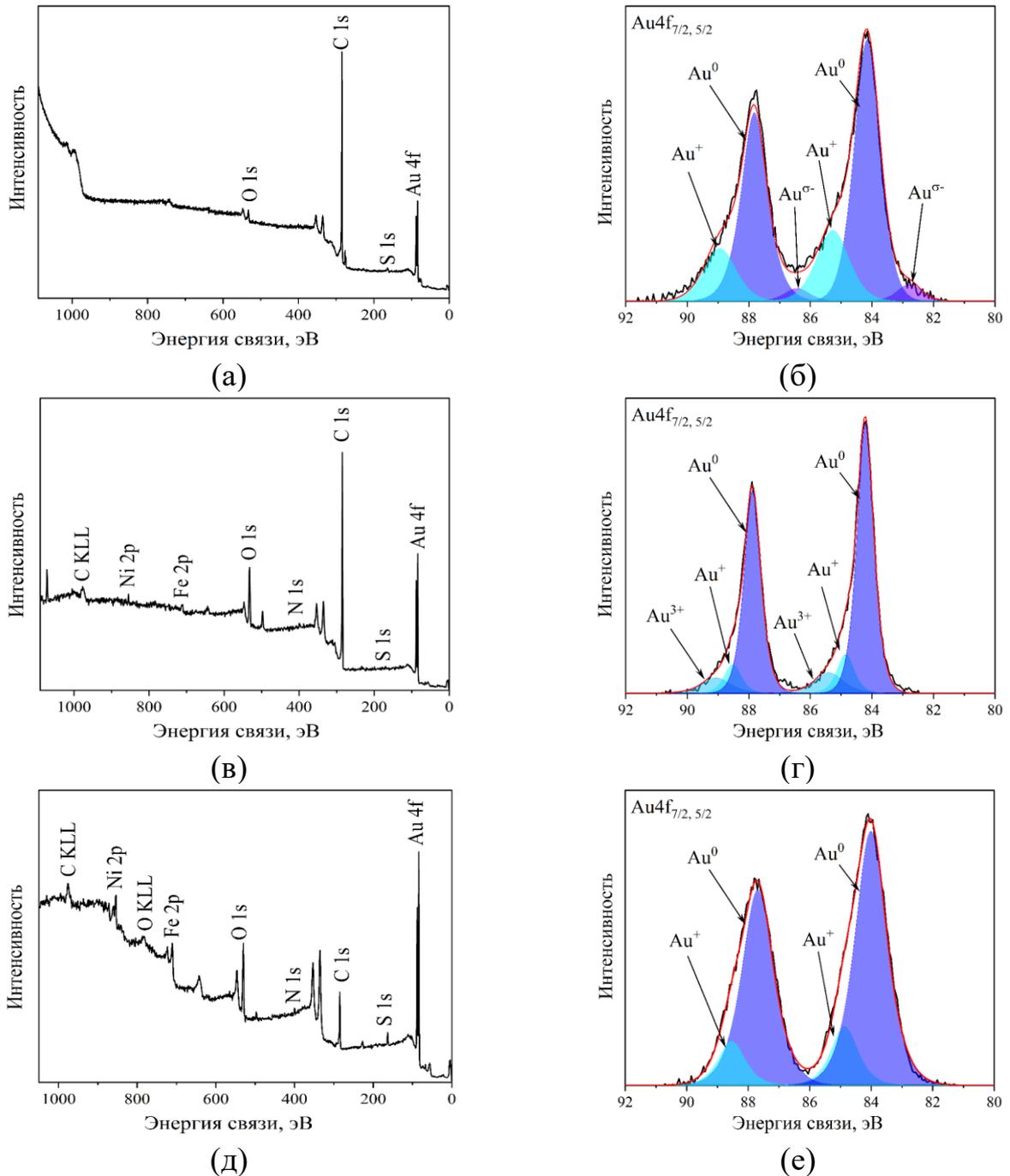


Рисунок 40 – Обзорные РФЭ-спектры (а,в,д) и спектры Au 4f (б,г,е) гибридных частиц $\Phi 1@Au$ (а,б), $\Phi 2@Au$ (в,г), $\Phi 3@Au$ (д,е)

В спектрах $S 2p_{3/2,1/2}$ метионина и продуктов его взаимодействия с золотом(III) в отсутствие (молярное отношение Au к метионину 1:10) наблюдается дублет с энергией связи $S 2p_{3/2}$ 162,64 эВ, характерный для тиоэфирной группы C-S-S-C исходной аминокислоты [224–225], что связано с большим избытком метионина в растворе. Кроме того, на Рисунке 41 в присутствует минорный дублет

с энергией связи $S\ 2p_{3/2}$ 163,6 эВ, связанный с продуктом окисления метионина. Анализ атомного отношения серы и азота (Таблица 32) говорит о заметном повышении доли атомов серы в продукте окисления метионина, что не соответствует стехиометрии ни исходной аминокислоты, ни сульфоксида метионина $CH_3-S(O)CH_2CH_2C(NH_2)COOH$, который, судя по литературным данным [190], является продуктом его окисления. Вероятно, в данных условиях окисление метионина сопровождается димеризацией сульфоксида метионина с образованием двухцентровой трехэлектронной связи S-S [226–228].

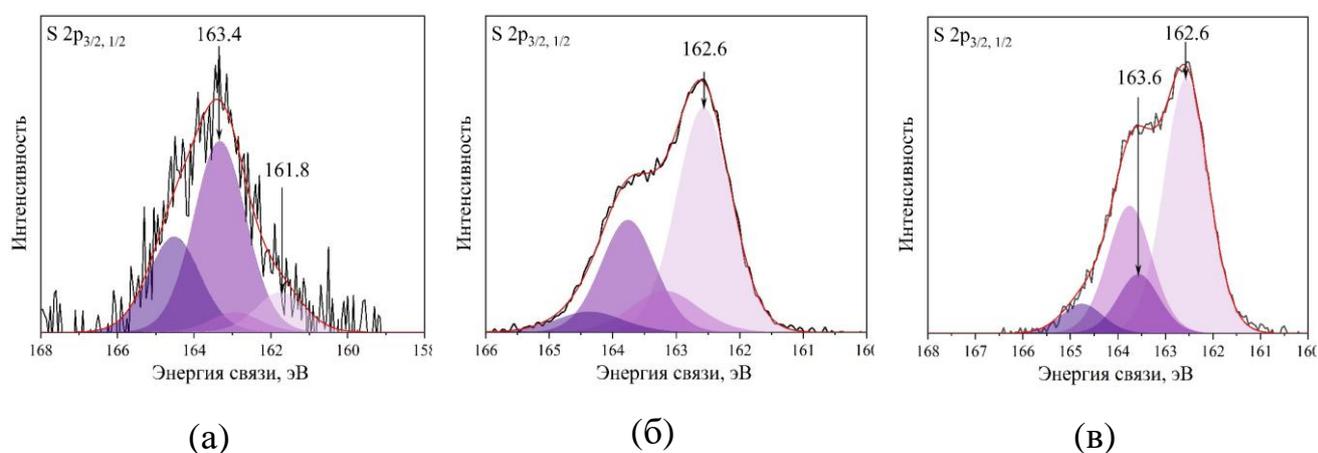


Рисунок 41 – РФЭ-спектры S 2p (а) гибридных частиц $\Phi 1@Au$, (б) L-метионина и (в) продуктов взаимодействия L-метионина с ионами $[AuCl_4]^-$.

Таблица 32 – Концентрации основных элементов, полученные из анализа РФЭС

Образец	Относительная концентрация, %		
	S	N	Au
L-Метионин	3,9	3,7	—
L-Метионин + $HAuCl_4$	6,8	4,9	0,6
$NiFe_2O_4@Au$	14,0	0,0	47,0

Форма линии S 2p в спектре гибридных наночастиц $\Phi 1@Au$ (Рисунок 41а) заметно отличается, хотя её также можно разложить на два дублета: высокоинтенсивный с $S\ 2p_{3/2}$ при 163,3 эВ и низкоинтенсивный с $S\ 2p_{3/2}$ при 161,8

эВ. Основной дублет, вероятно, связан с вышеупомянутым продуктом окисления метионина, содержащим S-S связь. Положение второго дублета смещено примерно на 0,8 эВ в сторону низких энергий по сравнению с исходной аминокислотой, что, возможно, указывает на образование сульфидов золота, железа или никеля.

Линии Au 4f (Рисунок 38б,г,е) подобны описанным ранее спектрам золота для гибридных образцов, полученных различными аминокислотами (п. 4.1.2.1), и свидетельствуют о присутствии на поверхности гибридных частиц ионов Au^+ , Au^{3+} и Au^0 .

На дифрактограмме частиц $\Phi 1@Au$ (Рисунок 42, кривая 1) имеются рефлексы как феррита никеля, так и золота (данные о характерных дифракционных пиках золота представлены в Таблице Б.2, Приложение Б). Сравнение дифрактограмм частиц $\Phi 1@Au$ (три стадии, кривая 1) и $\Phi 1/Au$ (одна стадия, кривая 2) показывает, что в ходе формирования золотой оболочки химический состав, структура и размер феррита никеля не претерпевают изменений. С увеличением количества стадий покрытия увеличивается только отношение интенсивностей максимумов золота и феррита никеля, что говорит об увеличении количества золота на магнитных ядрах.

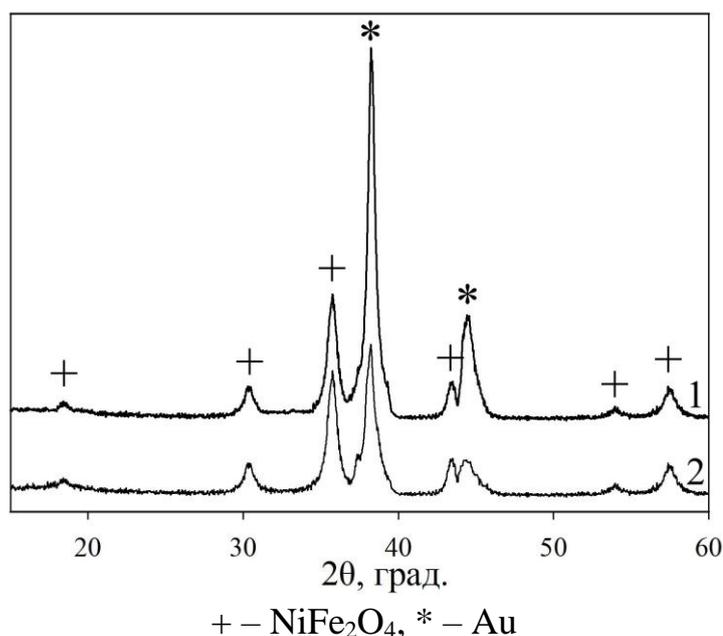


Рисунок 42 – Дифрактограммы гибридных частиц $\Phi 1/Au$, полученных в одну стадию (кривая 2) и $\Phi 1@Au$, полученных в три стадии (кривая 1)

На Рисунке 43 представлены спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) образцов Ф1 и Ф1@Au. Кривые для обоих образцов имеют одинаковую форму, что говорит о том, что магнитные свойства обусловлены только магнитным ядром. Поскольку в литературе отсутствуют данные о спектрах МКД наночастиц или порошков NiFe_2O_4 , проводили сравнение полученных результатов с данными МКД тонкой пленки NiFe_2O_4 , представленными в [229]. Наблюдается совпадение всех основных особенностей спектров, т.е. магнитное поведение полученных наночастиц типично для феррита никеля: отрицательный максимум с центром около 2,55 эВ и положительный максимум с центром около 3 эВ, согласно [229], можно связать с электронными переходами $(\text{Fe}^{3+})_{t_2} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}]_{t_{2g}}$ и $[\text{Ni}^{2+}]_{t_{2g}} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}]_{t_{2g}}$ соответственно.

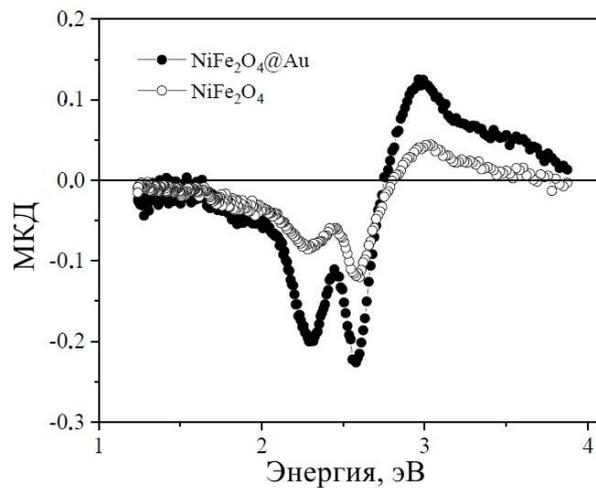


Рисунок 43 – Спектры МКД частиц NiFe_2O_4 , Ф1@Au

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. Предложенный способ может быть использован и для получения гибридных материалов с другими благородными металлами, например, с серебром.

4.2 Синтез гибридных частиц NiFe₂O₄/Ag

Наночастицы NiFe₂O₄/Ag получали на основе феррита никеля Ф1 методом прямого восстановления ионов серебра метионином (п. 2.2.3.5.2): к 25 мг феррита никеля добавляли 20 мл 0,1 М раствора аминокислоты, обрабатывали ультразвуком 30 мин, затем вносили 0,3 мл раствора AgNO₃ с концентрацией 0,01 М (образец Ф1/Ag_{1met.}) или 0,1 М (образец Ф1/Ag_{2met.}) и перемешивали на механической мешалке 4 ч при 37 °С. Образцы после синтеза отделяли магнитной сепарацией, тщательно промывали и высушивали при температуре 110 °С.

На картах распределения элементов (Рисунок 44) все металлы (серебро, никель и железо) локализованы в одной области пространства, при этом Ag равномерно распределено по поверхности феррита никеля. Кроме того, можно увидеть, что увеличение концентрации исходного раствора AgNO₃ приводит к росту количества и интенсивности сигналов серебра в гибридных частицах, а следовательно, и степени покрытия феррита благородным металлом.

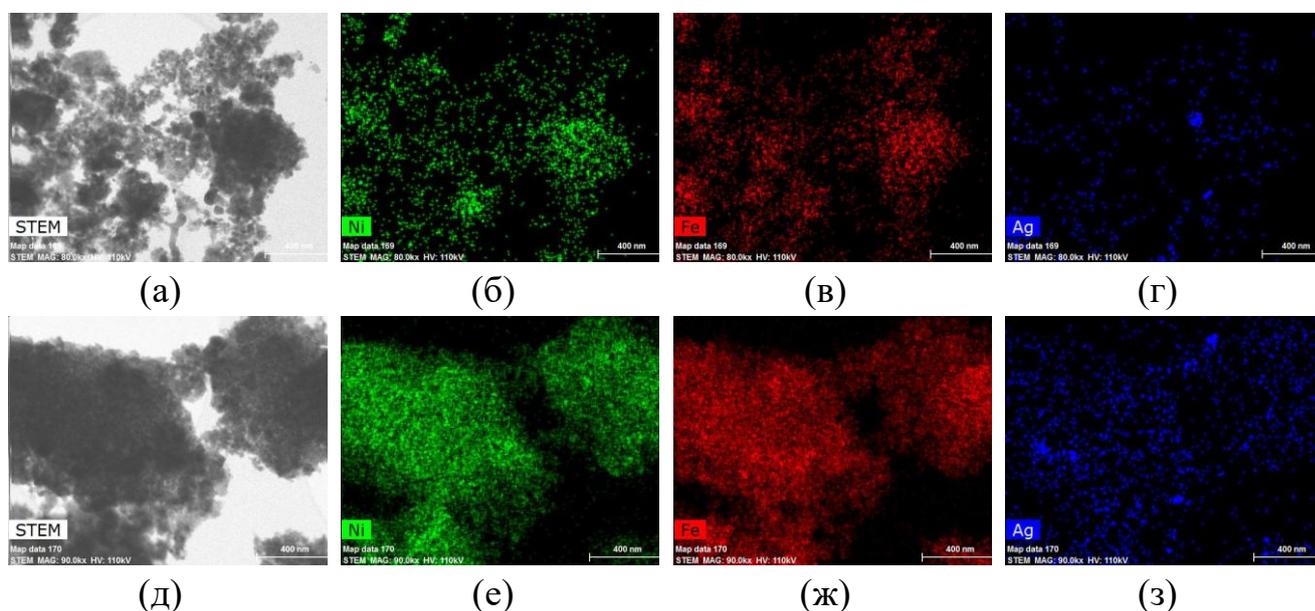


Рисунок 44 – Микрофотографии (а,д) и карты распределения элементов Ni, Fe и Ag в образцах (а-г) Ф1/Ag_{1met.} и (д-з) Ф1/Ag_{2met.}

Данный вывод подтверждается и данными ПЭМ (Рисунок 45): плотность покрытия феррита никеля наночастицами серебра для образца $\Phi 1/Ag1_{met.}$ невелика ($\eta = 3 \pm 1$ нч на $400 \text{ nm}^2 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$), в то время как для образца $\Phi 1/Ag2_{met.}$ эта величина больше ($\eta = 5 \pm 1$ нч на 400 nm^2). Медианный размер металлических наночастиц на поверхности феррита составляет 4,3 и 4,6 нм для $\Phi 1/Ag1_{met.}$ и $\Phi 1/Ag2_{met.}$ соответственно. На картинах микродифракции электронов (Рисунок 45в,г) видны линии, соответствующие только ферриту никеля, что свидетельствует о низком количестве серебра в полученных образцах, что, вероятно, связано с меньшими по сравнению с золотом окислительной способностью ионов серебра ($E^0 = +0,799 \text{ В}$) и их сродством к сере.

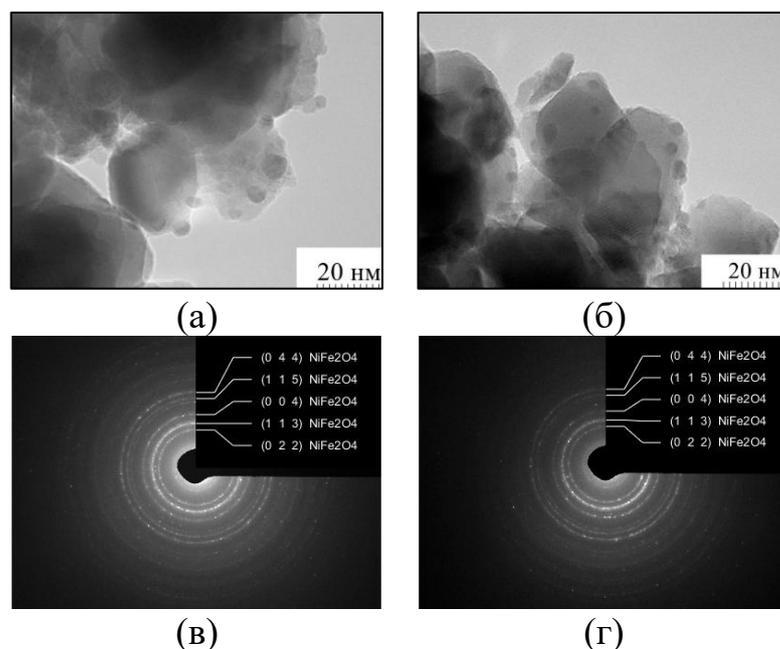


Рисунок 45 – Микрофотографии ПЭМ (а-б) и картины микродифракции электронов (в-г) образцов $\Phi 1/Ag1_{met.}$ (а,в), $\Phi 1/Ag2_{met.}$ (б,г)

На основании количественного анализа ионов серебра в растворе после получения гибридных частиц было установлено, что на поверхности феррита никеля осаждается только около 35 % серебра, введенного в систему. Чтобы избежать значительных потерь благородного металла, для получения частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ использовали метод пропитки (п. 2.2.3.5.1). Навеску феррита никеля приводили в контакт с 35 мл раствора нитрата серебра (концентрации растворов

приведены в Таблице 33), смесь 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.

Синтезированные композиты промывали, отделяли магнитной сепарацией и исследовали методом рентгенофазового анализа (Рисунок 46): на дифрактограммах всех материалов присутствуют максимумы, соответствующие как ферриту никеля, так и серебру. Фазовый состав образцов приведен в Таблице 33. Различие введенного и найденного значений массовой доли серебра в композитах может быть объяснено его неоднородным распределением в объеме гибридных частиц.

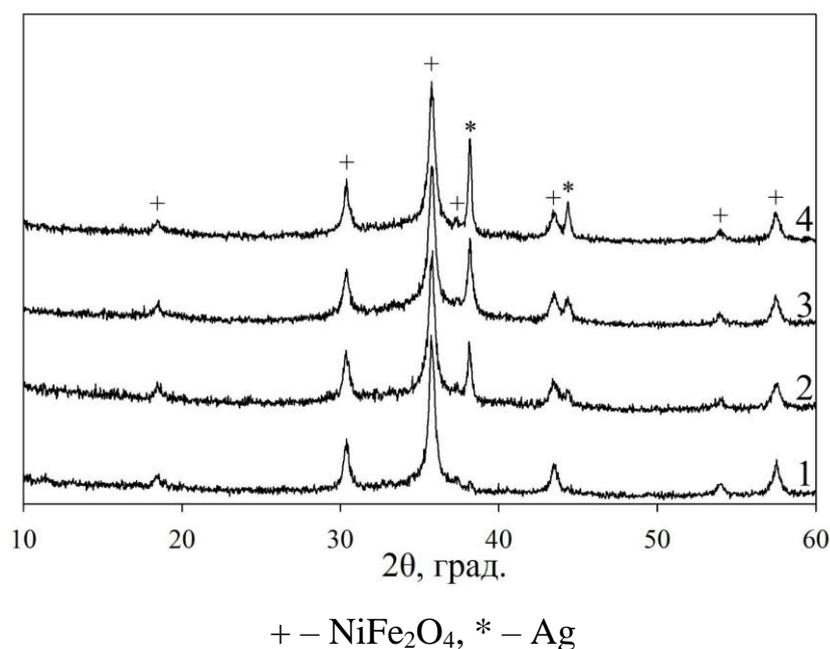


Рисунок 46 – Дифрактограммы образцов Ф1/Ag_{1п.} – 1, Ф1/Ag_{2п.} – 2, Ф1/Ag_{3п.} – 3, Ф1/Ag_{4п.} – 4

Так как все гибридные наночастицы были получены одним методом и имели одинаковый качественный состав, для дальнейших исследований методами просвечивающей электронной и растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовали один образец – Ф1/Ag_{3п.} (Рисунок 47, Таблица 34).

Таблица 33 – Условия синтеза гибридных частиц NiFe₂O₄/Ag и состав полученных КОМПОЗИТОВ

Образец	Ф1/Ag1 _{п.}	Ф1/Ag2 _{п.}	Ф1/Ag3 _{п.}	Ф1/Ag4 _{п.}
C(AgNO ₃), М	0,001	0,010	0,020	0,025
ω(Ag) _{введенное} , %	1,2	11,2	20,1	24,0
ω(Ag) _{найденное} , %	1,1	12,1	18,4	24,2
χ(Ag)	0,024	0,230	0,328	0,409

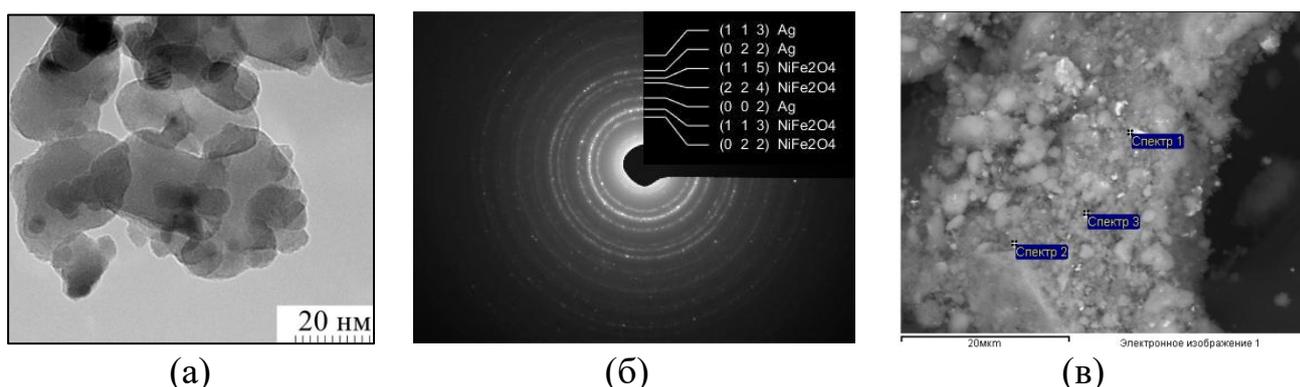


Рисунок 47 – ПЭМ-изображение (а), картина микродифракции электронов (б) и РЭМ-изображение (в) гибридных нч Ф1/Ag3_{п.}

Таблица 34 – Количественный состав образца Ф1/Ag_{п.}, определенный по данным растровой электронной микроскопии

	О	Fe	Ni	Ag
	Относительная концентрация, ат. %			
Спектр 1	33,00	10,06	2,73	54,21
Спектр 2	43,46	18,96	5,02	32,56
Спектр 3	37,35	12,25	3,05	47,35

Как и в случае материалов, полученных восстановлением серебра метионином, на микрофотографиях (ПЭМ) образца Ф1/Ag3_{п.} видны частицы феррита никеля инкрустированные нч Ag размером 5,6 нм, плотность покрытия составляет 2 ± 1 нч на 400 нм². Кроме того, присутствуют отдельные крупные наночастицы серебра. На картине микродифракции электронов присутствуют линии, соответствующие как ферриту никеля, так и серебру. Данные растровой электронной микроскопии (Рисунок 47, Таблица 34) и сканирующей ПЭМ

(Рисунок 48) подтверждают получение гибридных частиц феррит никеля-серебро: при использовании обоих методов обнаруживается присутствие в одной области пространства атомов серебра, никеля и железа.

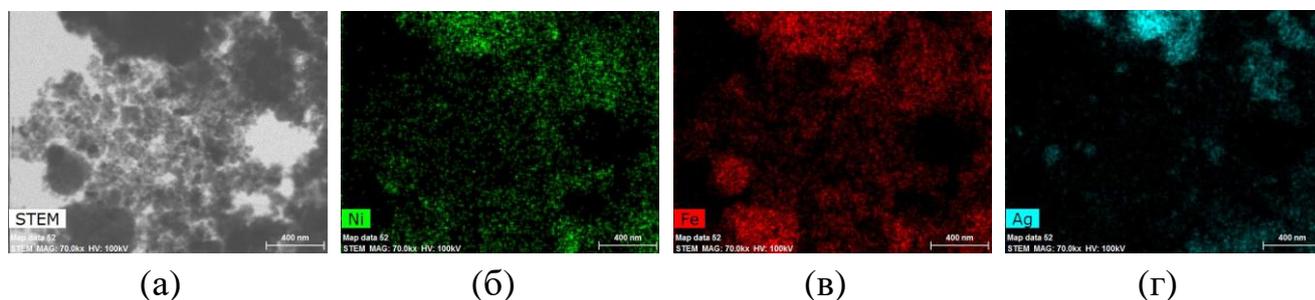


Рисунок 48 – Карты распределения Ni, Fe и Ag в образце $\Phi/\text{Ag}_3\text{п}$.

4.3 Синтез гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

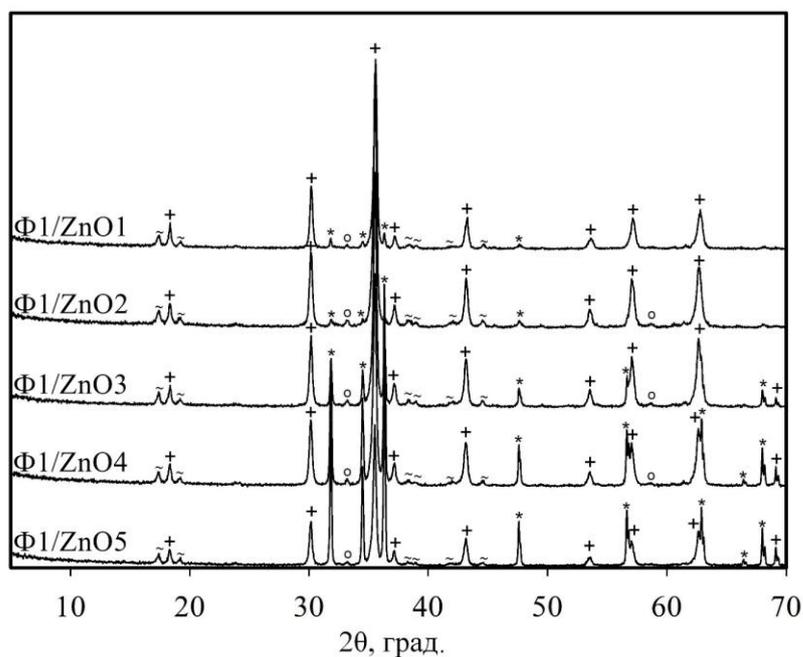
Для получения гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ суспензию порошков феррита никеля $\Phi 1$ и оксида цинка, взятых в количествах, указанных в Таблице 35, гомогенизировали ультразвуком в течение 30 мин, высушивали и отжигали при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (п. 2.2.3.3).

Таблица 35 – Условия получения гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

Шифр образца	$\Phi 1/\text{ZnO}1$	$\Phi 1/\text{ZnO}2$	$\Phi 1/\text{ZnO}3$	$\Phi 1/\text{ZnO}4$	$\Phi 1/\text{ZnO}5$
Мольная доля (χ) ZnO	0,28	0,36	0,54	0,70	0,77
m_{ZnO} , Г	0,058	0,082	0,142	0,220	0,271
$m_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$, Г	0,442	0,418	0,358	0,280	0,229

На дифрактограмме полученных образцов (Рисунок 49) присутствуют рентгеновские рефлексы, соответствующие фазам замещенного феррита – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (JCPDS 77-9650) и оксида цинка, кроме того, видна небольшая примесь гематита. Уточнение состава и параметров ячеек полученных материалов (программа Topas 3) показало, что в процессе высокотемпературной обработки часть цинка из оксида диффундирует в решетку феррита никеля, замещая никель в октаэдрах MO_6 с образованием $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Поскольку радиус цинка в октаэдрическом окружении (0,74 нм) несколько выше радиуса никеля (0,69 нм)

[230], его внедрение в решетку феррита никеля приводит к увеличению размеров ячейки (Таблица 36).



+ – $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, * – ZnO, o – Fe_2O_3 , ~ – неидентифицируемые рентгеновские рефлексы

Рисунок 49 – Дифрактограммы гибридных нч $NiFe_2O_4/ZnO$

Таблица 36 – Фазовый состав и параметры ячеек гибридных наночастиц $NiFe_2O_4/ZnO$

	$NiFe_2O_4$	Ф1/ZnO1	Ф1/ZnO2	Ф1/ZnO3	Ф1/ZnO4	Ф1/ZnO5
$a(NiFe_2O_4), \text{Å}$	$8,357 \pm 0,001$	$8,377 \pm 0,002$	$8,392 \pm 0,001$	$8,392 \pm 0,001$	$8,392 \pm 0,001$	$8,388 \pm 0,002$
$\omega(Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4)$	–	94,4	93,1	72,5	50,4	37,7
$\omega(ZnO)$	–	2,0	5,3	23,6	46,8	61,1
$\omega(Fe_2O_3)$	–	3,6	1,6	3,9	2,7	1,2

На Рисунке 50 показано изменение параметра ячейки (a) феррита в зависимости от доли оксида цинка в образцах. Видно, что повышение мольной доли введенного ZnO более 0,36 не влияет на размер ячейки вследствие ограниченного замещения. Следует отметить, что несмотря на значительное

содержание оксида цинка в образцах Ф1/ZnO4, Ф1/ZnO5, они, как и все остальные гибридные частицы, проявляют значительные магнитные свойства и поэтому могут быть отделены от фотокаталитической системы путем магнитной сепарации в поле постоянного магнита.

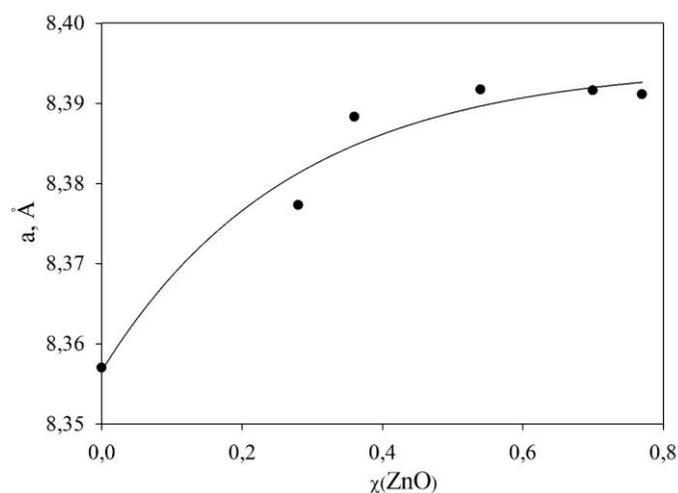


Рисунок 50 – Зависимость параметра решетки феррита никеля-цинка от мольной доли ZnO в образцах Ф1/ZnO

4.4 Исследование фотокаталитической активности полученных гибридных частиц

Как показано в литературе [103–104; 231], использование феррит-шпинелей в качестве фотокатализаторов сдерживается присущей им быстрой электрон-дырочной рекомбинацией, не позволяющей фотоиндуцированным зарядам (e^- и h^+) вступать в реакции с адсорбированными на их поверхности молекулами. Одним из вариантов решения этой проблемы является объединение феррита с другими полупроводниковыми материалами и/или частицами благородных металлов. При таком подходе происходит формирование интерфейсной структуры – гетероперехода, при котором процесс электрон-дырочной рекомбинации замедляется за счёт пространственного разделения зарядов, что позволяет добиться значительного роста фотокаталитической активности [140; 142–143; 149–150]. В

данной работе (раздел 4.1–4.3) получали гибридные фотокатализаторы на основе феррита никеля, оксида цинка, а также серебра и золота.

Фотокаталитическую активность полученных материалов исследовали на примере фотодеградации катионного 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 [232–234]. Кроме того, КФ достаточно устойчив к УФ-излучению в исследуемой области спектра ($\lambda = 253,7$ нм) и имеет широкий максимум поглощения в интервале длин волн 470–640 нм ($\lambda_{\max} = 590$ нм, Рисунок 51), что позволяет легко детектировать изменение его концентрации при помощи спектрофотометра.

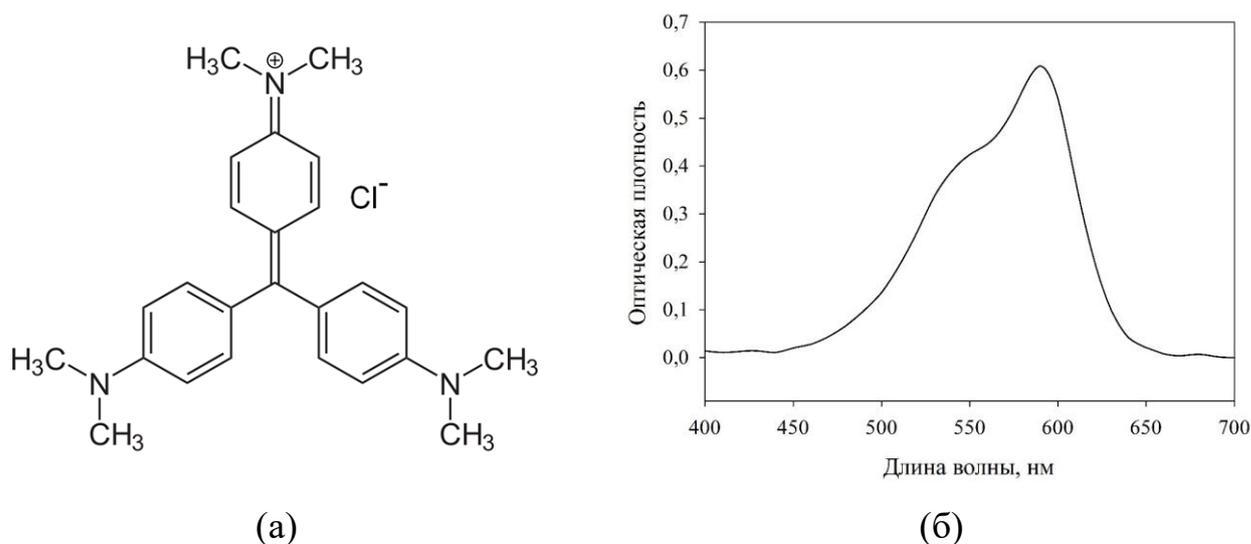


Рисунок 51 – Структурная формула кристаллического фиолетового (а) и электронный спектр поглощения его $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора (б)

4.4.1 NiFe₂O₄/Au

Для проведения фотокаталитического процесса к 20 мл водного раствора красителя ($2,5 \cdot 10^{-5}$ М) добавляли навеску образца (Ф1, Ф1/Au, Ф5/ПЭИ/Au) массой 25–100 мг, смесь выдерживали в темноте 30 мин для установления равновесия сорбции красителя на поверхности катализатора («темновая» фаза), а затем переносили в реактор (Рисунок 5), снабженный люминесцентной

ультрафиолетовой лампой (ультрафиолет типа UV-C, длина волны 253,7 нм, мощность УФ-излучения – 5 Вт) (п. 2.2.5).

На Рисунке 52 приведены зависимости концентрации кристаллического фиолетового от времени (концентрацию красителя устанавливали спектрофотометрически (Рисунок б)) в течение 30 мин «темновой» фазы и 90 мин фотокаталитической реакции. Феррит никеля не показал фотокаталитической активности в условиях эксперимента (кривая 1, Рисунок 52), что связано с характерной для него быстрой электронно-дырочной рекомбинацией [235].

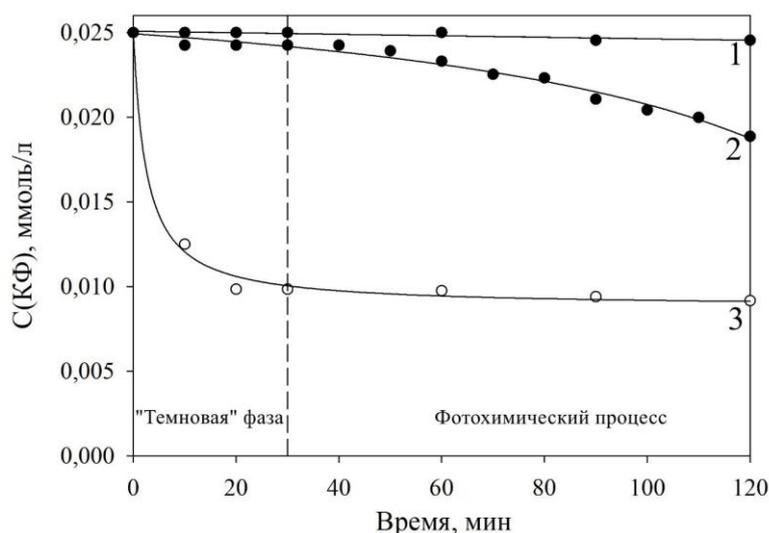


Рисунок 52 – Кинетические кривые деградации кристаллического фиолетового: 1 – NiFe_2O_4 , 2 – Ф5/ПЭИ/Au, 3 – Ф1/Au ($m_{\text{катализатора}} = 25 \text{ мг}$)

Для образца Ф1/Au (кривая 3, Рисунок 52) наблюдается резкое уменьшение концентрации КФ в течение «темновой» стадии, что может быть связано с адсорбцией катионного красителя на поверхности наночастиц за счёт электростатических сил (величина ζ -потенциала Ф1/Au = -14,7 мВ) и большой площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}} = 41,1 \text{ м}^2/\text{г}$). Дальнейшее протекание реакции под действием излучения не приводит к изменению концентрации КФ, что, возможно, объясняется присутствием на его поверхности метионина, являющегося «ловушкой» фотогенерированных зарядов [236]. Адсорбция красителя на поверхности гибридных частиц Ф1/Au подтверждается результатами,

приведенными на Рисунке 53а. Увеличение количества используемого образца приводит к заметному снижению концентрации КФ, что характерно для сорбционных процессов.

При использовании образца Ф5/ПЭИ/Au, не содержащего метионин и имеющего близкий к нулю ζ -потенциал, сорбция красителя не превышает 4 %, а дальнейшее воздействие ультрафиолетового излучения приводит к частичному разложению КФ: 25 ± 3 % за 90 мин, причем фотокаталитическая активность не увеличивается при изменении массы катализатора (Рисунок 53б).

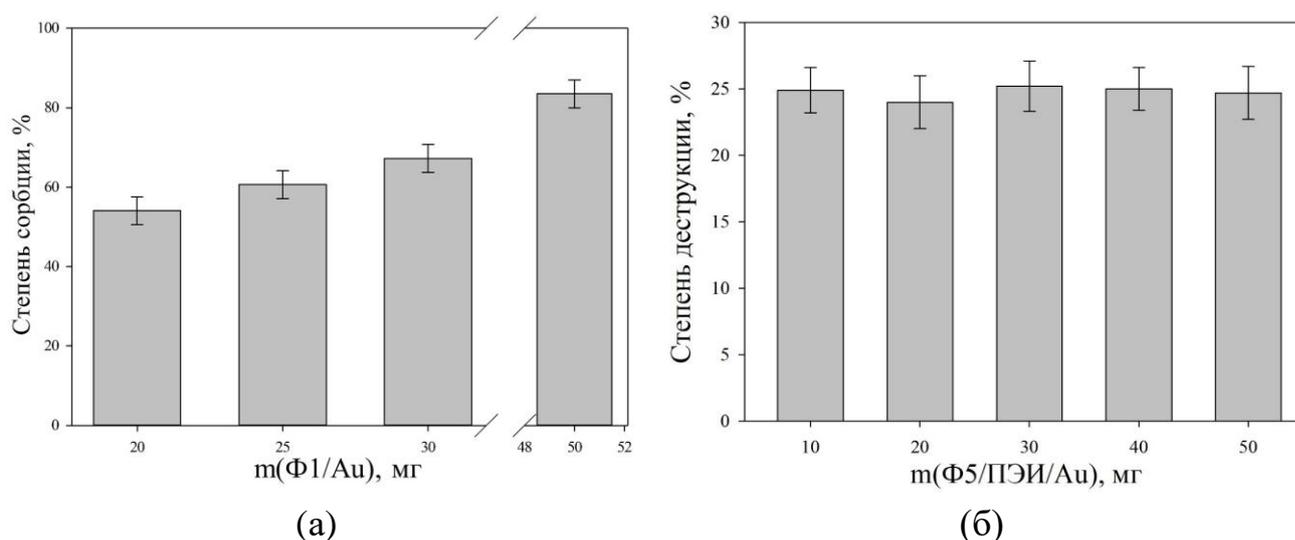


Рисунок 53 – Влияние массы образцов Φ1/Au и Φ5/ПЭИ/Au на изменение концентрации красителя в результате его адсорбции (а) или фотодегградации (б)

Ограниченная фотокаталитическая активность золотосодержащих гибридных частиц, возможно, связана с образованием барьера Шоттки [144; 148], препятствующего эмиссии захваченного электрона с поверхности золота. Частичный отрицательный заряд на поверхности золота в гибридных частицах (Au^{\ominus}) подтверждается данными РФЭС (п. 4.1.2.2).

4.4.2 NiFe₂O₄/Ag

Фотокаталитические свойства гибридных частиц NiFe₂O₄/Ag исследовали, как показано выше (п. 4.4.1). Образцы Ф1/Ag1_{мет.} и Ф1/Ag2_{мет.}, полученные восстановлением серебра метионином, подобно образцу Ф1/Au, обладают значительной сорбционной (25 % за 60 мин) и сравнительно небольшой фотокаталитической (15 % за 90 мин) активностью. В то время как образцы, полученные методом пропитки, практически не сорбируют краситель в «темновой» фазе. Зависимость концентрации раствора кристаллического фиолетового ($\lambda_{\max} = 590$ нм) от времени фотохимической реакции (Рисунок 54а) в присутствии Ф1/Ag1_{п.}, Ф1/Ag2_{п.}, Ф1/Ag3_{п.}, Ф1/Ag4_{п.} ($m_{\text{кат.}} = 100$ мг) имеет линейный характер, что часто наблюдается для подобных реакций. Для образца Ф1/Ag4_{п.} концентрация красителя достигает нуля за 40 мин фотохимической реакции.

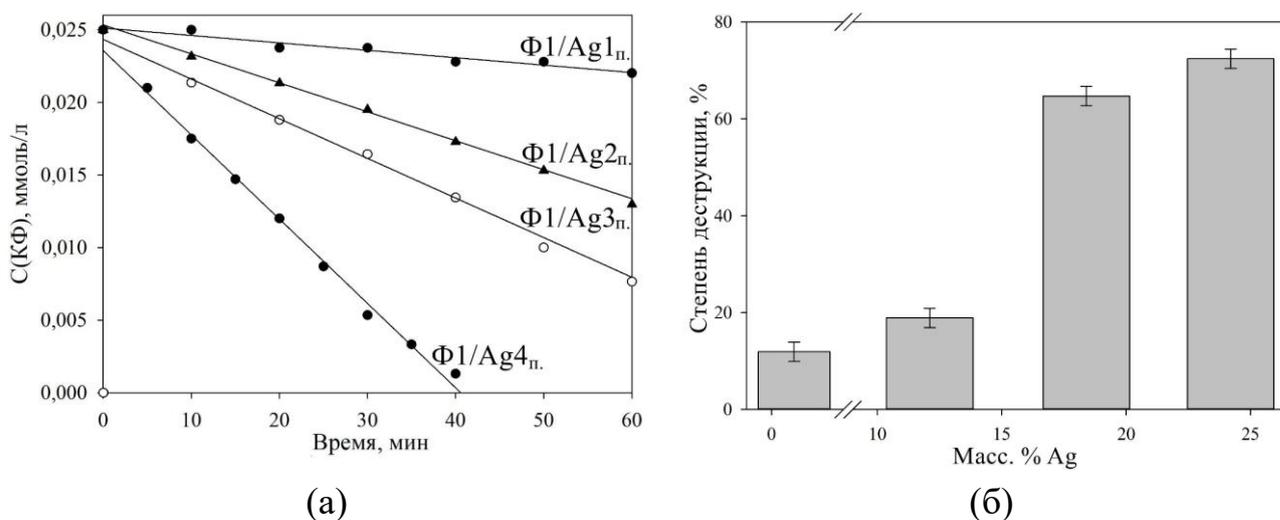


Рисунок 54 – Кинетические кривые фотокаталитического разложения кристаллического фиолетового (а) и зависимость степени деструкции красителя от массовой доли Ag в образце ($m = 20$ мг, $\tau = 60$ мин) (б)

Зависимость степени деструкции красителя от массовой доли серебра в образце ($m = 20$ мг) после 60 мин процесса представлена на Рисунке 54б. Видно, что при увеличении количества серебра фотокаталитическая активность NiFe₂O₄/Ag возрастает. В процессе фотохимической реакции серебро, осажденное

на поверхности полупроводника, облегчает перенос электронов и уменьшает их потерю вследствие рекомбинации [236].

При увеличении массы используемого фотокатализатора от 20 до 100 мг наблюдается рост степени деградации красителя для всех образцов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ (Рисунок 55), что также является следствием увеличения количества серебра. Максимальная скорость и степень деградации кристаллического фиолетового достигается при использовании образца $\Phi/\text{Ag}_4\text{п.}$, содержащего 24 масс. % серебра (оптимальная масса фотокатализатора – 50 мг).

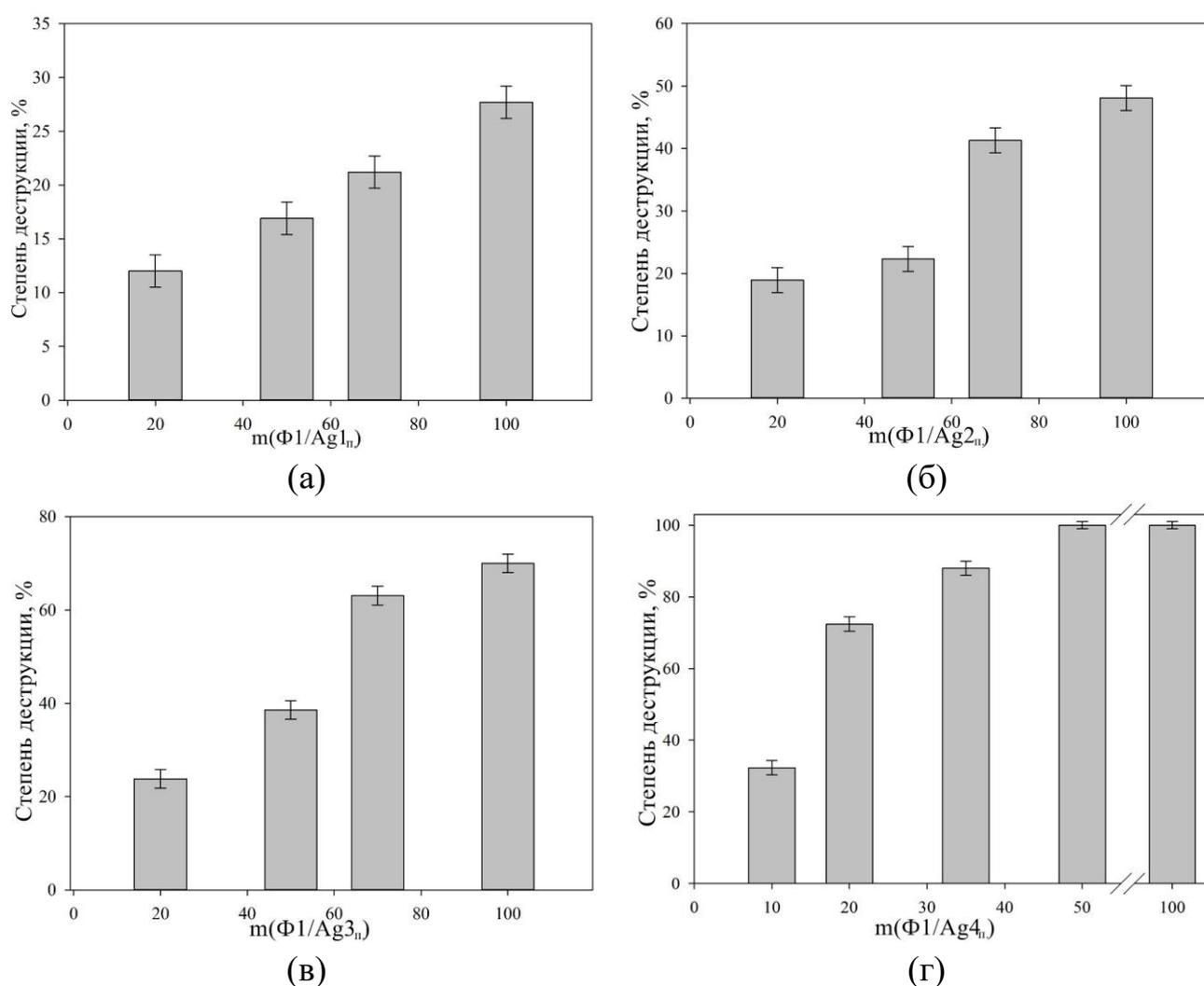


Рисунок 55 – Зависимость степени деградации красителя от массы фотокатализатора ($\tau = 60$ мин): $\Phi/\text{Ag}_1\text{п.}$ (а), $\Phi/\text{Ag}_2\text{п.}$ (б), $\Phi/\text{Ag}_3\text{п.}$ (в), $\Phi/\text{Ag}_4\text{п.}$ (г)

4.4.3 NiFe₂O₄/ZnO

К настоящему времени безусловными лидерами среди фотокатализаторов, вследствие их высокой эффективности, остаются оксиды титана и цинка. Однако существует проблема их отделения от обрабатываемой жидкости, особенно если они используются в наноразмерном или высокодисперсном состоянии. Данная проблема может быть решена получением гибридных наноструктур, содержащих, помимо вышеупомянутых оксидов, магнитные частицы, что позволит легко отделять фотокатализатор с помощью магнитного поля.

Для изучения фотокаталитической активности гибридных частиц NiFe₂O₄/ZnO к 20 мл водного раствора красителя кристаллического фиолетового ($1,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ М) добавляли навеску образца массой 50–100 мг, смесь выдерживали в темноте 30 мин, а затем переносили в реактор, снабженный люминесцентной ультрафиолетовой лампой (п. 2.2.5). Изменение концентрации КФ в максимуме поглощения в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения для всех полученных образцов Ф1/ZnO, а также смешанного феррита никеля-цинка приведено на Рисунке 56а.

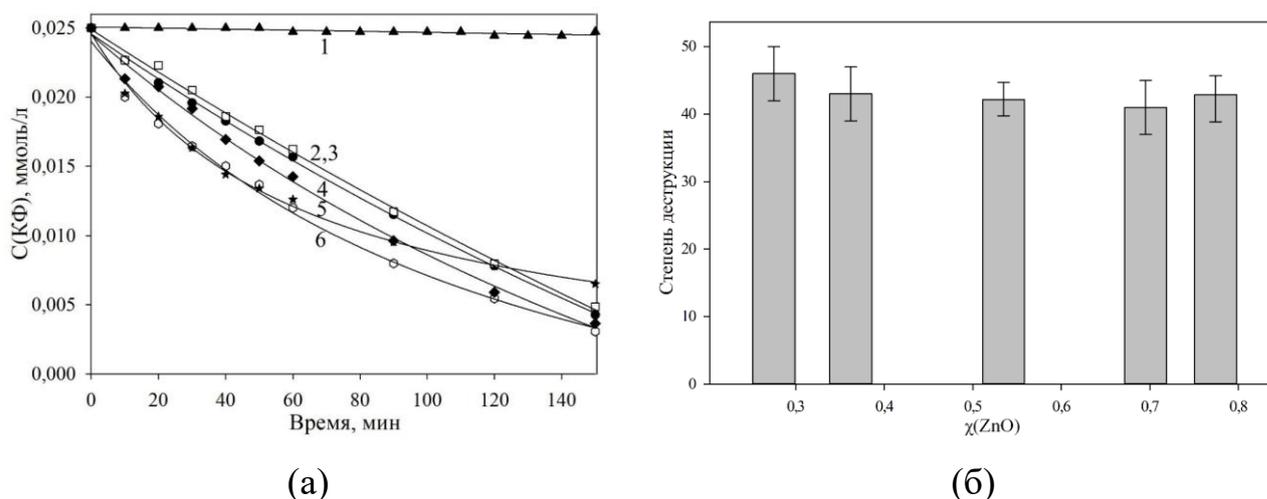


Рисунок 56 – Кинетические кривые фотокаталитического разложения кристаллического фиолетового (а): 1 – Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄, 2 – Ф1/ZnO₄, 3 – Ф1/ZnO₃, 4 – Ф1/ZnO₂, 5 – Ф1/ZnO₅, 6 – Ф1/ZnO₁ и зависимость степени деструкции красителя от мольной доли ZnO в образце ($m = 50$ мг, $\tau = 60$ мин)

$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ так же, как и феррит никеля, не показывает фотокаталитической активности в условиях эксперимента. В случае гибридных частиц вследствие гетеропереходов между полупроводниками время жизни и скорость переноса фотогенерированных носителей заряда заметно возрастают, что приводит к снижению количества рекомбинаций.

Зависимость фотокаталитической активности ($\tau = 1$ ч) гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ от мольной доли оксида цинка представлена на Рисунке 56б. Незначительное снижение активности при переходе от образца Ф1/ $\text{ZnO}1$ к Ф1/ $\text{ZnO}2$ можно объяснить уменьшением количества фазы оксида цинка в композите (от 5,3 до 1,8 мол. %) вследствие внедрения ионов цинка в структуру феррита (Таблица 3б). Дальнейший рост содержания оксида цинка до 61,1 мол.% в пределах ошибки не сказывается на степени деструкции кристаллического фиолетового, что может быть связано с изменением поверхностных свойств гибридного материала в ходе его прокаливании и требует дополнительного систематического изучения.

Для дальнейшего исследования реакции процесса фотокаталитического разложения красителя использовали образец Ф1/ $\text{ZnO}1$, поскольку он содержит минимальное исходное количество оксида цинка (Таблица 35) и демонстрирует высокую активность. Из кинетических кривых процесса фотокаталитического разложения КФ (Рисунок 56а) видно, что в интервале от 0 мин до 60 мин реакция протекает с постоянной (максимальной) скоростью, поэтому в дальнейших опытах использовали время 60 мин.

Степень деструкции кристаллического фиолетового в присутствии образца Ф1/ $\text{ZnO}1$ (Рисунок 57) в пределах ошибки не зависит от массы используемого композита в интервале 30–70 мг, что говорит о нулевом порядке реакции по данному реагенту.

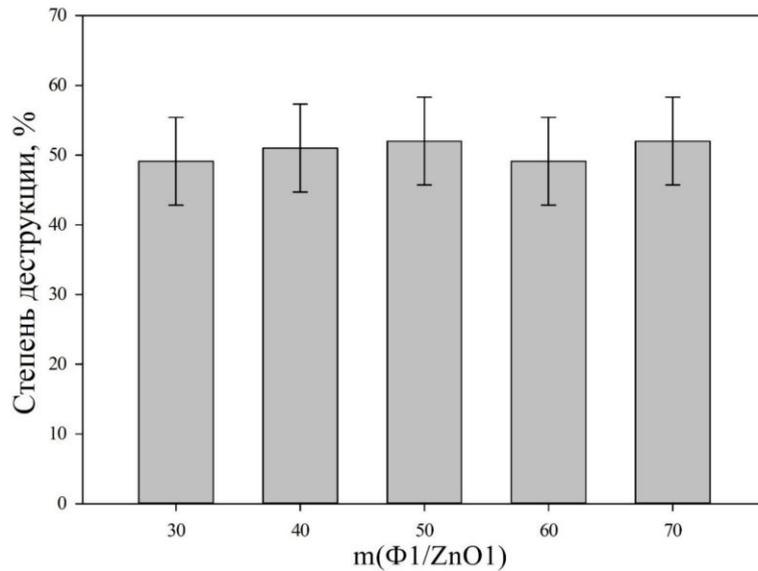


Рисунок 57 – Влияние массы фотокатализатора ($\Phi 1/\text{ZnO}1$) на степень деструкции кристаллического фиолетового (60 мин)

Для определения порядка реакции по красителю была изучена скорость процесса (Рисунок 58) при различных концентрациях кристаллического фиолетового (0,010–0,025 ммоль/л). Определенные экспериментально значения времени полуреакции, приведенные в Таблице 37, совпадают в пределах ошибки, что свидетельствует о первом порядке реакции.

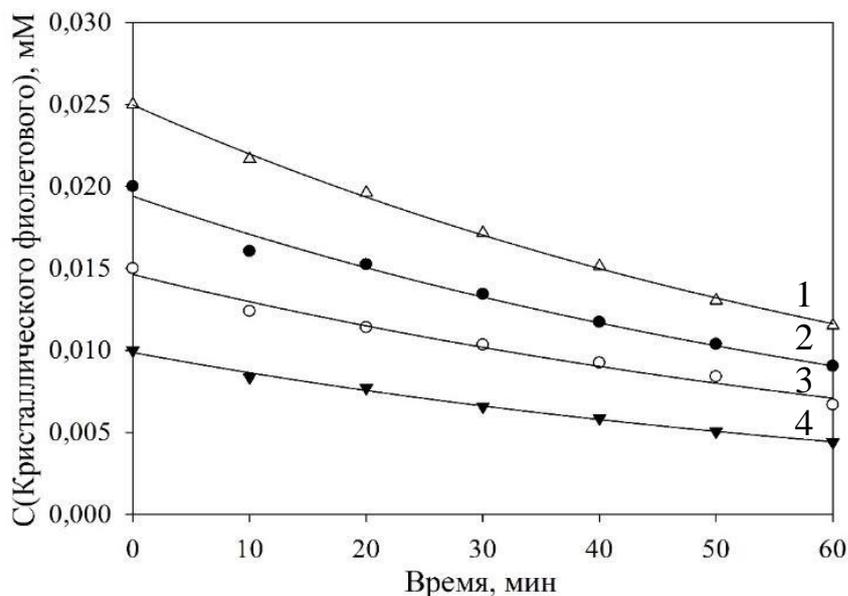


Рисунок 58 – Кинетические кривые фотокаталитического разложения красителя. C_0 , ммоль/л: 1 – 0,025, 2 – 0,020, 3 – 0,015, 4 – 0,010

Таблица 37 – Параметры уравнения скорости реакции фотокатализа

С(КФ), мМ	0,010	0,015	0,020	0,025
$T_{1/2}$, мин	$52,6 \pm 2,2$	$56,1 \pm 2,5$	$50,6 \pm 2,1$	$53,6 \pm 2,2$
Константа скорости, мин ⁻¹	$0,0132 \pm 0,0006$	$0,0124 \pm 0,0005$	$0,0137 \pm 0,0007$	$0,0129 \pm 0,0005$

В Таблице 37 представлены рассчитанные нами значения констант скорости процесса фотодеградациии красителя. Найденное уравнение скорости:

$$v = (0,0130 \pm 0,0007) * C(КФ). \quad (42)$$

Расчёт по уравнению (42) показывает, что для достижения 90 % степени деструкции кристаллического фиолетового необходимо 180 мин, что совпадает с полученными нами экспериментальными данными.

Как показано в литературном обзоре, наибольший интерес для фотокаталитических процессов привлекают полностью твердофазные Z-схемные гетеропереходы, представляющие собой переходы зарядов непосредственно через границу раздела фаз двух полупроводников n-типа, усиленные присутствием электронных проводников (Ag или Au) вследствие более эффективного разделения фотогенерированных зарядов. Такие схемы значительно повышают эффективность фотокатализа [143]. Кроме того, такой плазмонно-усиленный фотокатализ дает дополнительные преимущества, связанные с повышенным поглощением света за пределами запрещенной зоны полупроводников (в видимой области) [236].

Для реализации Z-схемы были получены гибридные структуры NiFe₂O₄/ZnO/Au (п. 2.2.3.4). Как видно из результатов сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 59), никель, железо и цинк локализованы в одной области пространства, в то время как частицы золота равномерно распределены на поверхности гибридных частиц Ф1/ZnO1/Au.

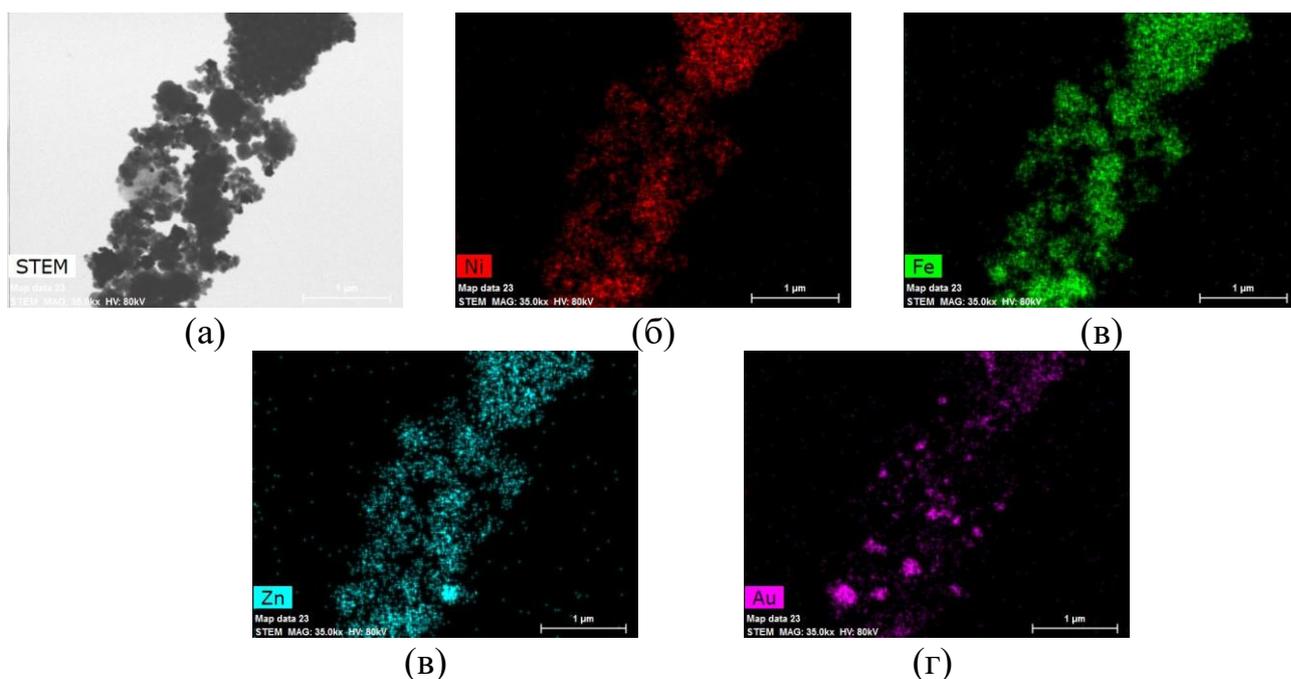
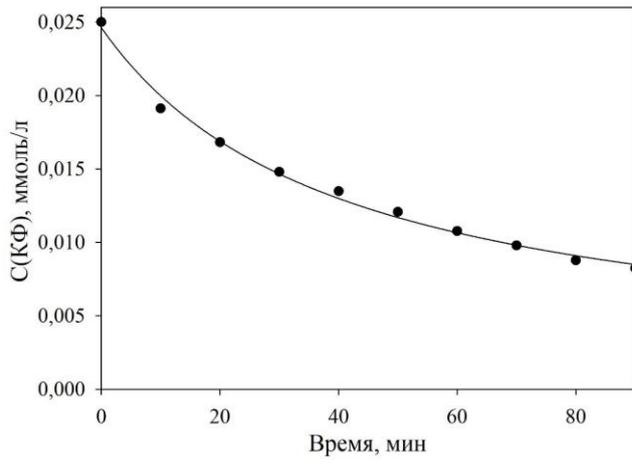


Рисунок 59 – Карты распределения элементов Ni, Fe, Zn и Au в образце $\Phi 1/\text{ZnO}1/\text{Au}$

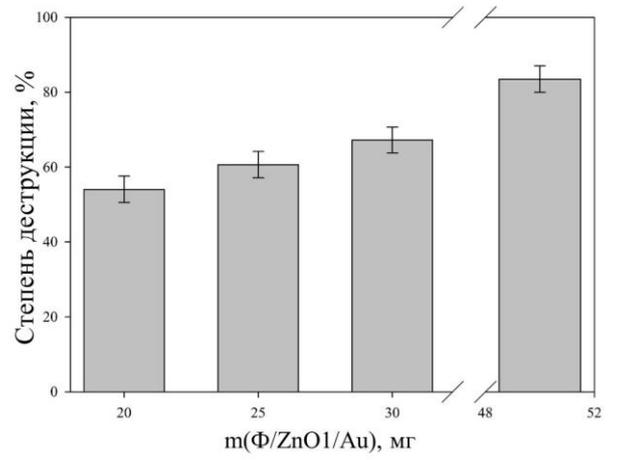
При использовании образца $\Phi 1/\text{ZnO}1/\text{Au}$ в качестве фотокатализатора (Рисунок 60а) концентрация красителя в «темновой» фазе практически не изменяется, а скорость его фотодеградации заметно выше, чем у композита $\Phi 1/\text{ZnO}1$ без золота, и не зависит от массы $\Phi 1/\text{ZnO}1/\text{Au}$ в интервале 7–35 мг ($\tau = 60$ мин, Рисунок 60б). Изменение концентрации красителя подчиняется экспоненциальному закону, что характерно для химической реакции первого порядка. Полученное нами выражение для скорости разложения красителя представлено в уравнении (43).

$$v = (0,0168 \pm 0,0007) * C(\text{КФ}). \quad (43)$$

Значение константы скорости разложения красителя в присутствии $\Phi 1/\text{ZnO}1/\text{Au}$ в 1,3 раза больше, чем при использовании $\Phi 1/\text{ZnO}1$, что говорит о большей эффективности образца, содержащего золото. Рассчитанное по уравнению (41) время деструкции 90 % красителя, составляет 150 мин, что совпадает с полученными нами экспериментальными данными.



(а)



(б)

Рисунок 60 – Кинетическая кривая фотокаталитического разложения красителя в присутствии Ф/ZnO1/Au (а) и влияние массы Ф/ZnO1/Au на степень его деструкции (1 ч)

ВЫВОДЫ

1. Методом математического планирования и обработки результатов эксперимента (ДФЭ 2^{7-4}) 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 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Au$ 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 УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ВЗ – валентная зона;
- ВМС – высокомолекулярные соединения;
- ВФ – восстановительный фотокатализатор;
- ВЭП – внутреннее электрическое поле;
- ДРС – динамическое рассеяние света;
- ЗП – зона проводимости;
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;
- КФ – кристаллический фиолетовый;
- МКД – магнитный круговой дихроизм;
- МРТ – магнитно-резонансная томография;
- НК – нанокompозит;
- нч – наночастицы;
- ОКР – область когерентного рассеяния;
- ОФ – окислительный фотокатализатор;
- ПАВ – поверхностно-активное вещество;
- ПАК – полиакриловая кислота;
- ПОЕ – полная обменная емкость;
- ППР – поверхностный плазмонный резонанс;
- ПЭИ – полиэтиленимин;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- СВЧ – сверхвысокие частоты;
- СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- УФ – ультрафиолет;
- ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмония;
- ЭДТА – этилендиаминяцетат натрия;
- ЭСП – электронные спектры поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литюк, Л.М. Химия и технология ферритов: Учебное пособие для вузов / Л.М. Литюк, Г.И. Журавлев – Л.: Химия, 1983. – 256 с.
2. Шаскольская, М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская – М.: Высшая школа, 1976. – 391 с.
3. Боков, В. А. Физика магнетиков: Учебное пособие / В.А. Боков – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2002. – 256 с.
4. Вест, А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1 / А. Вест – М.: Мир, 1998. – 558 с.
5. Nathani, H. Magnetic Behavior of Nanocrystalline Nickel Ferrite: Part I. The Effect of Surface Roughness / H. Nathani, S. Gubbala, R.D.K. Misra // Mater. Sci. Eng., B. – 2005. – Vol. 121, № 1. – P. 126–136.
6. Kodama, R. H. Surface Spin Disorder in NiFe_2O_4 Nanoparticles. / R.H. Kodama, A.E. Berkowitz., Jr.E.J. McNiff, S. Foner // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77., № 2. – P. 394–397.
7. Chinnasamy, C. N. Magnetic properties of nanostructured ferrimagnetic zinc ferrite. / C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12., № 35. – P. 7795–7805.
8. Porto, P.S. da S. Applications of Fourier Transform Infrared and X-Ray Techniques to Analyze Nickel Ferrite Nanoparticles Produced / Porto P.S. da S., Proveti J.R.C., Muniz E.P. et al. // Materials Science Forum. – 2012. – Vol. 727–728. – P. 884–887.
9. Sherstyuk, D.P. Correlation between chemical composition and curie temperature of a nickel-cobalt ferrite / D.P. Sherstyuk, V.E. Zhivulin, A.Y. Starikov et al. // Journal of Structural Chemistry. – 2023. – Vol. 64, № 9. – P. 1743–1750.
10. Soni, H. Structural, Magnetic, and Catalytic traits of Nickel Ferrite: A review / H. Soni, R. Acevedo, S. Obad, B. Kumar // E3S Web of Conferences. – 2024. – Vol. 588, № 2012. – P. 1–19.

11. Han, Y. Evaluation of magnetic materials for very high frequency power applications / Y. Han, G. Cheung, An Li et al. // 2008 IEEE Power Electronics Specialists Conference. – Rhodes: IEEE, 2008. – P. 4270–4276.
12. Hong, Y.K. Ferrites for RF Passive Devices / Y.K. Hong, J. Lee // Solid State Physics – Advances in Research and Applications. – 2013. – Vol. 64. – P. 237–329.
13. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники / Пасынков В.В., Сорокин В.С. – М.: Высшая школа, 1986. – 367 с.
14. Богородецкий, Н.П. Электротехнические материалы / Богородецкий Н.П., Пасынков В. В., Тареев Б. М. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
15. Elwell, D. Electrical conduction in nickel ferrite / D. Elwell, B.A. Griffiths, R. Parker // British Journal of Applied Physics. – 1966. – Vol. 17, № 5. – P. 587–593.
16. Schmid G. Nanoparticles: From Theory to Application: Second Edition / G. Schmid – Wiley, 2010. – 434 p.
17. Ashoori, R.C. Electrons in artificial atoms / R.C. Ashoori // Nature. – 1996. – Vol. 379, № 6564. – P. 413–419.
18. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Vol. 74, № 6. – P. 539–574.
19. Alarifi, A. Structural, morphological and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles / A. Alarifi, N.M. Deraz, S. Shaban // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 486, № 1–2. – P. 501–506.
20. Ушаков, М.В. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита: Дис. ... канд. хим. наук: 01.04.07 / М.В. Ушаков. – Екатеринбург, 2015. – 148 с.
21. Сайкова, С.В. Определение оптимальных условий синтеза суперпарамагнитных наночастиц феррита никеля без стадии прокаливания / С.В. Сайкова, Д.И. Немкова, А.Е. Кроликов, А.С. Самойло // Журнал СФУ. Химия. – 2024. – Vol. 17, № 1. – P. 151–161.

22. Maaz, K. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route / K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321, № 12. – P. 1838–1842.
23. George, M. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe_2O_4 powders / M. George, A. Mary John, S.S. Nair et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 302, № 1. – P. 190–195.
24. Немкова, Д.И. Влияние реакционных параметров щелочного осаждения на свойства магнитных терапевтических наночастиц NiFe_2O_4 / Д.И. Немкова, С.В. Сайкова, А.Е. Кроликов, А.А. Марченко // *Журнал СФУ*. – 2025. – Vol. 18, № 1. – P. 147–157.
25. Tomitaka, A. Magnetization and self-heating temperature of NiFe_2O_4 nanoparticles measured by applying ac magnetic field / A. Tomitaka, H. Kobayashi, T. Yamada et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – Vol. 200, № 12. – P. 122010.
26. Nawale, A.B. Magnetic properties of thermal plasma synthesized nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4) / A.B. Nawale, N.S. Kanhe, K.R. Patil et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, № 12. – P. 4404–4413.
27. Sivakumar, P. Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles / P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – Vol. 46., № 12. – P. 2208–2211.
28. Vigneswari, T. Structural and magnetic properties of lead doped nickel ferrite nanoparticles using co-precipitation method / T. Vigneswari, P. Raji // *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. – 2019. – Vol. 49, № 10. – P. 354–362.
29. Tien, V.M. Exploiting the effect of inversion degree, phase, and size in nickel ferrite nanoparticles: Implications for electrochemical behaviors and magnetic hyperthermia properties / V.M. Tien, T.N. Pham, V.H. Ong et al. // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2023. – Vol. 359. – P. 114511.
30. Cullity, B.D. *Introduction to Magnetic Materials* / B.D. Cullity – London : Addison-Wesley Publishing Co. Inc. v. Reading, 1972. – 686 p.
31. Chikazumi, S. *Physics of Magnetism* / Chikazumi S. – New York : Wiley, 1959. – 554 p.

32. Бушкова В.С. Низкотемпературные магнитные свойства ферритов $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ / Бушкова В.С. // Физика низких температур . – 2017. – Т. 43, № 12. – С. 1724–1732.
33. Sezer, N. Superparamagnetic nanoarchitectures: Multimodal functionalities and applications / N. Sezer, İ. Arı, Y. Biçer, M. Koç // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 538. – P. 168300.
34. Peña, M.A. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides / M.A. Peña, J.L.G. Fierro // Chemical Reviews. – 2001. – Vol. 101, № 7. – P. 1981–2018.
35. Темников, А. Н. Магнитооптический преобразователь на основе суспензии суперпарамагнитных наночастиц для ввода информации в ЭВМ / А. Н. Темников // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 12. – P. 159–163.
36. Chee, C.F. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for drug delivery / C.F. Chee, B.F. Leo, C.W. Lai // Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery. – 2018. – P. 861–903.
37. Salmanpour, Z. Magnetic nanoparticles and their hybrid biomaterials for drug delivery and theranostic applications in cardiovascular diseases / Z. Salmanpour, S.S. Abolmaali, G. Farahavar et al. // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2024. – Vol. 96. – P. 105676.
38. Lapusan, R. Advancing MRI with magnetic nanoparticles: a comprehensive review of translational research and clinical trials / R. Lapusan, R. Borlan, M. Focsan // Nanoscale Advances. – 2024. – Vol. 6., № 9. – P. 2234–2259.
39. Yunasfi, A. Synthesis of $\text{NiCe}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,05$) as Microwave Absorbing Materials via Solid-State Reaction Method / A. Yunasfi, A. Mulyawan, Mashad // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 532. – P. 167985.
40. Paladino, A.E. Fine-Grain Nickel Ferrite for Microwave Applications at High Peak-Power Levels / A.E. Paladino, J.S. Waugh, J.J. Green, A.E. Booth // Journal of Applied Physics. – 1966. – Vol. 37, № 9. – P. 3371–3377.
41. Athika, M. Ni/NiFe₂O₄@carbon nanocomposite involving synergistic effect for high-energy density and high-power density supercapattery / M. Athika, A. Prasath, A.S. Sharma // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6, № 9. – P. 095503.

42. Kumar, P.R. Nickel ferrite as a stable, high capacity and high-rate anode for Li-ion battery applications / P.R. Kumar, S. Mitra // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3, № 47. – P. 25058.
43. Viet Thieu, Q.Q. Spinel Ni-ferrite advanced high-capacity anode for Li-ion batteries prepared via coprecipitation route / Q.Q. Viet Thieu, W.G. Kidanu, H.D. Nguyen et al. // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, № 21. – P. 31470–31477.
44. Jacob, J. Microwave dielectric properties of nanostructured nickel ferrite / J. Jacob, M.A. Khadar, A. Lonappan, K.T. Mathew // Bulletin of Materials Science. – 2008. – Vol. 31, № 6. – P. 847–851.
45. Kumar Chakradhary, V. Absorption properties of CNF mixed cobalt nickel ferrite nanocomposite for radar and stealth applications / V. Kumar Chakradhary, M.J. Akhtar // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 525. – P. 167592.
46. Karimi, A. Experimental investigation on thermal conductivity of water based nickel ferrite nanofluids / A. Karimi, M.A.A. Sadatlu, B. Saberi // Advanced Powder Technology. – 2015. – Vol. 26, № 6. – P. 1529–1536.
47. Patra, J. Nickel ferrite: Advances in the synthesis methods, properties and its applications / J. Patra, V.K. Verma // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2025. – Vol. 42. – P. 101458.
48. Chetia, T. A comprehensive review on magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles: Synthesis approaches and catalytic proficiency in various coupling reactions / T. Chetia, A. Suleman, B. Chetia // Tetrahedron. – 2024. – Vol. 164. – P. 134172.
49. Cherpin, C. Study of the Solid-State Synthesis of Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman Spectroscopy / C. Cherpin, D. Lister, F. Dacquit, L. Liu // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 10. – P. 2557.
50. Yang, H. Formation of NiFe₂O₄ nanoparticles by mechanochemical reaction / H. Yang, X. Zhang, W. Ao, G. Qiu // Materials Research Bulletin. – 2004. – Vol. 39, № 6. – P. 833–837.

51. Azizi, A. Effects of annealing on phase evolution, microstructure and magnetic properties of mechanically synthesized nickel-ferrite / A. Azizi, S.K. Sadrnezhad // *Ceramics International*. – 2010. – Vol. 36, № 7. – P. 2241–2245.
52. Кузнецов, М.В. Левитационно-струйный синтез наночастиц феррита никеля / М.В. Кузнецов, Ю.Г. Морозов, О.В. Белоусова // *Неорганические материалы*. – 2012. – Т. 48. – № 10. – С. 1172–1180.
53. Hernandez, P.T. Application of levitation-jet synthesized nickel-based nanoparticles for gas sensing / P.T. Hernandez, M.V. Kuznetsov, I.G. Morozov, I.P. Parkin // *Materials Science and Engineering B*. – 2019. – № 244. – P.81–92.
54. Bogart, L.K. 57 Fe Mössbauer study of NiFe₂O₄ nanoparticles produced by the levitation-jet aerosol technique / L.K. Bogart, I.G. Morozov, I.P. Parkin, M.V. Kuznetsov // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29, № 16. – P. 14347–14352.
55. Shafi, K.V.P.M. Sonochemical Preparation of Nanosized Amorphous NiFe₂O₄ Particles / K.V.P.M. Shafi, Y. Koltypin, A. Gedanken // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101, № 33. – P. 6409–6414.
56. Amulya, M.A.S. Sonochemical synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles: characterization and their photocatalytic and electrochemical applications / M.A.S. Amulya, H.P. Nagaswarupa, M.R.A. Kumar // *Applied Surface Science Advances*. – 2020. – Vol. 1. – P. 100023.
57. Ilosvai, A.M. Sonochemical Combined Synthesis of Nickel Ferrite and Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in Glycan Analysis / A.M. Ilosvai, D. Dojcsak, C. Váradi et al. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23, № 9. – P. 5081.
58. Adewinbi, S.A. Facile synthesis, enhanced annealing-structural investigation and supercapacitive potentials of NiFe₂O₄ spinel nanopowder / S.A. Adewinbi, V.M. Maphiri, L.O. Animasahun et al. // *Surfaces and Interfaces*. – 2024. – Vol. 51. – P. 104737.

59. Mhaske, A. K. NiFe₂O₄ Nanoparticles: An Efficient Catalyst for One-Pot Three Component Synthesis of Acridinediones Derivatives / A.K. Mhaske, D.V. Vikhe, A.G. Gadhave, B.K. Uphade // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2024. – P. 1–17.
60. Majeed, U. Synthesis, physical and electrochemical characterization of NiFe₂O₄/ZnO nanocomposite for OER application / U. Majeed, H.A. Alyousef, B.M. Alotaibi et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 325. – P. 129682.
61. Mana, R. Physical Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles at different annealing temperature Prepared by Sol-Gel Technique / R. Mana, T. Raguram, K.S. Rajni // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 18. – P. 1753–1759.
62. Chen, D.-H. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method / D.-H. Chen, X.-R. He // Materials Research Bulletin. – 2001. – Vol. 36, № 7-8. – P. 1369–1377.
63. Mapossa, A.B. Catalytic performance of NiFe₂O₄ and Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe₂O₄ magnetic nanoparticles during biodiesel production / A.B. Mapossa, J. Dantas, M.R. Silva // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 13, № 2. – P. 4462–4476.
64. Bala, M. Tailoring the characteristics of nickel ferrite based composite for tuning the microwave absorption performance / M. Bala, V.D. Shivling, S. Tyagi // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 312. – P. 128630.
65. Ganesh, A. Structural and magnetic properties of sol-gel autocombustion and microwave synthesized nickel ferrite nanoparticles and their photocatalytic and anti-microbial applications / A. Ganesh, M. Kurian, N. John, S. Thankachan // Materials Today: Proceedings. – 2023. – №12. – P. 1–4.
66. Xian, G. Magnetic nickel ferrite for efficient persulfate activation to remove aqueous refractory organics: Synthesis, advantages, mechanism, and environmental implications / G. Xian, Z. Long, B. Qin et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 12, № 2. – P. 111934.
67. Fang, J. Ultrafine NiFe₂O₄ powder fabricated from reverse microemulsion process / J. Fang, N. Shama, L.D. Tung et al. // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93, № 10. – P. 7483–7485.

68. Rodriguez-Rodriguez, A.A. Spinel-type ferrite nanoparticles: Synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation / A.A. Rodriguez-Rodriguez, M.B. Moreno-Trejo, M.J. Melendez-Zaragoza, V. Collins-Martinez, A. Lopez-Ortiz, E. Martinez-Guerra, M. Sanchez-Dominguez // *International journal of hydrogen energy*. – 2018. – №30. – P.1–9.
69. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
70. Hosni, N. Synthesis of (2D) MNPs nanosheets of nickel ferrite using a low-cost coprecipitation process / N. Hosni, K. Zehani, R.P. Brazuna et al. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2018. – Vol. 232–235. – P. 48–54.
71. Sivakumar, P. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles and nanorods / P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 563. – P. 6–11.
72. Joshi, S. Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by coprecipitation method / S. Joshi, M. Kumar, S. Chhoker et al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2014. – Vol. 1076. – P. 55–62.
73. Zhu, Z. Porous “brick-like” NiFe₂O₄ nanocrystals loaded with Ag species towards effective degradation of toluene / Z. Zhu, X. Li, Q. Zhao et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 165, № 1. – P. 64–70.
74. Bilovol, V. Effect of sintering temperature on structural, elastic, and hyperfine features of nickel ferrite nanoparticles / V. Bilovol, J. Żukrowski, M. Sikora et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2024. – Vol. 591. – P. 171744.
75. Mushtaq, M.W. Synthesis of surfactant-assisted nickel ferrite nanoparticles (NFNPs@surfactant) to amplify their application as an advanced electrode material for high-performance supercapacitors / M.W. Mushtaq, M. Shahbaz, R. Naeem, S. Bashir, S. Sharif, K. Ali, N.A. Dogar // *RSC Adv.* – 2024. – №14. – P. 20230–20239.
76. Hassan, A. Nanocrystalline Co_{0,5}Ni_{0,5}Fe₂O₄ ferrites: Fabrication via coprecipitation route with enhanced magnetic and electrical properties / A. Hassan, M. Azhar Khan, M. Shahid et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 393. – P. 56–61.

77. Velmurugan, K. Synthesis of nickel zinc iron nanoparticles by coprecipitation technique / K. Velmurugan, V.S.K. Venkatachalapathy, S. Sendhilnathan // *Materials Research*. – 2010. – Vol. 13, № 3. – P. 299–303.
78. Gadkari, A.B. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Mg–Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method / A.B. Gadkari, T.J. Shinde, P.N. Vasambekar // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2010. – Vol. 21, № 1. – P. 96–103.
79. Egizbek, K. Stability and cytotoxicity study of NiFe₂O₄ nanocomposites synthesized by co-precipitation and subsequent thermal annealing / K. Egizbek, A.L. Kozlovskiy, K. Ludzik et al. // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, № 10. – P. 16548–16555.
80. Kazi, S. Simple Co-precipitation synthesis and characterization of magnetic spinel NiFe₂O₄ nanoparticles / S. Kazi, S. Inamdar, Y. sarnikar et al. // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – Vol. 73. – P. 448–454.
81. Sulemana, H. Synthesis and characterization of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanocatalyst films for ciprofloxacin degradation / H. Sulemana, C. Yi, M.I. Nawaz et al. // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51, № 7. – P. 8376–8387.
82. Zhang, S. Highly-sensitivity acetone sensors based on spinel-type oxide (NiFe₂O₄) through optimization of porous structure / S. Zhang, W. Jiang, Y. Li et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Vol. 291. – P. 266–274.
83. Nejati, K. Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method / K. Nejati, R. Zabihi // *Chemistry Central Journal*. – 2012. – Vol. 6, № 1. – P. 23.
84. Morelos-Santos, O. NiFe₂O₄ nanocatalyst for heavy crude oil upgrading in low hydrogen/feedstock ratio / O. Morelos-Santos, A.I. Reyes de la Torre, P. Schacht-Hernández et al. // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 360. – P. 20–26.
85. Fatima, U. The synthesis of nickel ferrite NiFe₂O₄/Ti₃C₂ MXene composite for the photocatalytic evolution of hydrogen / U. Fatima, M.B. Tahir, M. Sagir, M. Arif // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 74. – P. 316–321.

86. Wang, G. Mulberry-like NiFe_2O_4 nanospheres for smart magnetic fluid: Facile synthesis, magneto-responsive performances and sedimentation stability study / G. Wang, S. Xing, Z. Zhang et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 399. – P. 124418.
87. Трофимова, Т.В. Анионообменный синтез порошков феррита меди / Т.В. Трофимова, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева // *Стекло и керамика*. – 2018. – Vol. 91, № 2. – P. 38–44.
88. Saikova, S. V. Effect of Polysaccharide Additions on the Anion-Exchange Deposition of Cobalt Ferrite Nanoparticles / S.V. Saikova, T.V. Trofimova, A.Yu. Pavlikov, A.S. Samoilo // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 65, № 3. – P. 291–298.
89. Сайкова, С.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов: монография / С. В. Сайкова, Г. Л. Пашков, М. В. Пантелеева // Сиб. федер. ун-т, ин-т цвет. металлов и материаловедения. – Красноярск: СФУ, 2018. – 197 с.
90. Pashkov, G.L. Reactive ion exchange processes of nonferrous metal leaching and dispersion material synthesis / G.L. Pashkov, S.V. Saikova, M.V. Panteleeva // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 50, № 4. – P. 575–581.
91. Сайкова, С.В. Получение железо-гадолиниевого граната с применением анионообменного осаждения / С.В. Сайкова, Е.А. Киршнева, М.В. Пантелеева et al. // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Vol. 64, № 10. – P. 1013–1019.
92. Saikova, S.V. Preparation of Iron Ytterbium Garnet by Anion-Exchange Resin Precipitation / S.V. Saikova, E.A. Kirshneva, N.P. Fadeeva et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 67, № 2. – P. 158–165.
93. Шариков, Ф. Ю. Криохимический синтез высокодисперсных оксидных порошков с использованием процессов ионного обмена: автореферат дис. ... канд.хим. наук: 02.00.01 / Шариков Феликс Юрьевич. – Москва, 1991. – 26 с.
94. Павликов, А.Ю., Евсевская Н.П. Анионообменный синтез феррит-граната состава $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.4}\text{In}_{0.6}\text{O}_{12}$ с использованием анионита АВ-17-8 // Сб. тез. докладов

- Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективныи Свободныи-2016», 15–25 апреля 2016 г., г. Красноярск. – С. 78–81.
95. Сайкова, С.В. Изучение влияния добавок полисахаридов на синтез наночастиц феррита кобальта методом анионообменного осаждения / С.В. Сайкова, Т.В. Трофимова, А.Ю. Павликов, А.С. Самойло // Журнал неорганической химии. – 2020. – Vol. 65, № 3. – P. 287–295.
96. Mishra, R. Nanocomposites / R. Mishra, J. Militky // Nanotechnology in Textiles. – Elsevier, 2019. – Vol. 6. – P. 263–310.
97. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы / М. Л. Кербер. – Санкт-Петербург: Профессия, 1988. – 560 с.
98. Abualnaja, K.M. Development of photo-induced Ag⁰/TiO₂ nanocomposite coating for photocatalysis, self-cleaning and antimicrobial polyester fabric / K.M. Abualnaja, M.R. El Aassar, R.Y. Ghareeb, A.A. Ibrahim, N.R. Abdelsalam // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 15. – P. 1513–1523.
99. Zhang, S. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167, Issue 2. – P. 113–119.
100. Hao, R. Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles / R. Hao, R. Xing, Z.Xu, Y. Hou, S. Gao, S. Sun // Adv. Mater. – 2010. – Vol. 22. – P. 2729–2742.
101. Stoeva, S. I. Three-Layer Composite Magnetic Nanoparticle Probes for DNA / S.I. Stoeva, F. Huo, J.-S. Lee, C.A. Mirkin // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V.127, №44. – P.15362–15363.
102. Kharazi, P. Copper ferrite-polyaniline nanocomposite: Structural, thermal, magnetic and dye adsorption properties / P. Kharazi, R. Rahimi, M. Rabbani // Solid State Sciences. – 2019. – Vol. 93. – P. 95–100.
103. Dong, T. Synthesis of magnetic Ag₃PO₄/Ag/NiFe₂O₄ composites towards super photocatalysis and magnetic separation / T. Dong, P. Wang, P. Yang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43, Issue 45. – P. 20607–20615.

104. Palanivel, B. Inverse spinel NiFe_2O_4 deposited g- C_3N_4 nanosheet for enhanced visible light photocatalytic activity / B. Palanivel, C. Ayappan, V. Jayaraman, S. Chidambaram, R. Maheswaran, A. Mani // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – Vol. 100. – P. 87–97.
105. Meledandri, C. J. Hierarchical Gold-Decorated Magnetic Nanoparticle Clusters with Controlled Size / C. J. Meledandri, J. K. Stolarczyk, D.F. Brougham // *ACS Nano*. – 2011. – №5. – P.1747–1755.
106. An, P. A bio-inspired polydopamine approach to preparation of gold-coated Fe_3O_4 core-shell nanoparticles: synthesis, characterization and mechanism / P. An // *Chinese Academy of Sciences Chengdu*. – 2013. – V.8, №6. – P. 1350061-1–1350061-13.
107. Stoeva, S. I. Three-Layer Composite Magnetic Nanoparticle Probes for DNA / S. I. Stoeva, F. Huo, J.-S. Lee, C. A. Mirkin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V.127, №44. – P.15362–15363.
108. Ahmandi, N. Effect of gold plasmonic shell on nonlinear optical characteristics and structure of iron based nanoparticles / N. Ahmadi, R. Poursalehi, A. Kirilyuk, M. K. Moravvej-Farshi // *Applied Surface Science*. – 2019. – V.479. – P. 114–118.
109. Nguyen, T.P. Adsorptive removal of oxytetracycline antibiotics on magnetic nanoparticles $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$: Characteristics, mechanism and theoretical calculations / T.P. Nguyen, Q.K. Nguyen, R. Shanmugam, S. Sharma, et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – Vol. 323. – 2024. – P. 129672.
110. Mikalauskaite, A. Gold-Coated Cobalt Ferrite Nanoparticles via Methionine-Induced Reduction / A. Mikalauskaite, R. Kondrotas, G. Niaura, A. Jagminas // *J. Phys. Chem.* – 2015. – V.119, №30. – P.17398–17407.
111. Amauryde, A.B. Novel synthesis of superparamagnetic plasmonic core-shell iron oxide-gold nanoparticles / A.B. Amauryde, C. Johanna, K.J. Margriet, J.Van, B.J. Billend, W. Seoe, W. Brullota, G. Koeckelberg, T. Verbiest // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – V.560. – P. 85–90.
112. Yuntao, Li. Biocompatibility of $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ composite magnetic nanoparticles in vitro and in vivo / Li Yuntao, L. Jing, Z. Yuejiao, Z. Jia, W. Ziyu, W. Li, A. Yanli, L. Mei, G. Zhiqiang, Z. Dongsheng // *Int J Nanomedicine*. – 2011. – V.6. – P.2805–2819.

113. Smith, M.K. Synthesis, transfer, and characterization of core-shell gold-coated magnetic nanoparticles / M. Smith, M.M. Maria, C.D. Rosa // *MethodsX*. – 2019. – V.6. – P.333–354.
114. Fan, Z. Multifunctional Plasmonic Shell–Magnetic Core Nanoparticles for Targeted Diagnostics, Isolation, and Photothermal Destruction of Tumor Cells / Z. Fan, M. Shelton, A. Kumar, S. Dulal, S. Sadia, A. Khan, P. C. Ray // *ACS Nano*. – 2012. – V.6, №2. – P. 1065–1073.
115. Jagminas, A. Functionalization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Vitamin C-Assisted Covering with Gold / K.Mažeika, R.Kondrotas, M.Kurtinaitiene, A. Jagminiene, A. Mikalauskaite // *Nanomater. Nanotechnol.* – 2014. – V.4, №1. – P. 11–19.
116. Zhao, H. Facile sol-gel method derived Au nanoparticles decoration nickel ferrites thin films: Effect on optical and magnetic properties / H. Zhao, X. Ning, H. Yao, A. Hao, M. Ismail // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 265. – P. 124480.
117. Yu, H. Dumbbell-like functional Au–Fe₃O₄ Nanoparticles / H. Yu., M. Chen, P.M. Rice, S.X. Wang, R.L.White, S. Sun // *Nano Lett.* – 2005. – V.5, №2. – P.379–382.
118. Prucek, R. The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles / R. Prucek, J. Tucek, M. Kilianova, A. Panacek, L. Kvítek, J. Filip, M. Kolár, K. Tománkova, R. Zboril // *Biomaterials*. – 2011. – Vol. 32, Issue 21. – P. 4704–4713.
119. Masoud, M. Synthesis of Ag/NiFe₂O₄ doped multiwalled carbon nanotube for antibiotic removal from water / M. Masoud, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi // *Diamond and Related Materials*. – 2024. – Vol.146. – P. 111188.
120. Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Synthesis of NiFe₂O₄/Ag nanoparticles immobilized on mesoporous g-C₃N₄ sheets and application for degradation of antibiotics / S.A. Hassanzadeh-Tabrizi // *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. – 2021. – Vol. 418. – P. 113398.
121. Amitender, S. ZnO-Cu/NiFe₂O₄ magnetic nanocomposite with boosted photocatalytic and antibacterial activity against / S. Amitender, Y. Kavita, K. Rakesh,

- S. Yassine, A.C. Sun, A. Thakur // Nano-Structures and Nano-Objects. – 2024. – Vol. 3, № 5. – P. 291–298.
122. Singh, A. Investigating morphological, optical and magnetic properties of blended novel ZnO-Ag/NiFe₂O₄ nanocomposite / A. Singh, S. Kharbanda, F. Wan, B. Ravelo, A. Sharma, Y. Slimani, K. Yadav, P. Thakur, A. Thakur // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – Vol. 163, № 12. – P. 112357.
123. Pawan, S. NiFe₂O₄/ZnO nanocomposites for degradation of MB dye with their local electrical behavior / S. Pawan // Journal of Molecular Structure. – 2023. – Vol. 23, № 45. – P. 182–185.
124. J.T. Adeleke, Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe₂O₄ nanoparticles / J.T. Adeleke, T. Theivasanthi, M. Thirupathi, M. Swaminathan, T. Akomolafe, A.B. Alabi // J. Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 455, P. 195–200.
125. Ihsan, A. NiFe₂O₄/ZnO nanoparticles and its composite with flat 2D rGO sheets for efficient degradation of colored and colorless effluents photocatalytically / A. Ihsan, A. Irshad // Optical Materials. – 2022. – №134. – P. 113213.
126. Abdi, Z. Visible-light-driven photocatalytic activity of NiFe₂O₄/Ti-doped ZnO magnetically separable nanoparticles anchored on N-doped rGO nanosheets / Z. Abdi, A. M. Khachatourian, A. Nematii // Diamond & Related Materials. – 2023. – Vol. 135, № 7. – 109839 p.
127. Chen, X. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation / X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao // Chemical Reviews. – 2010. – Vol. 110, Issue 11. – P. 6503–6570.
128. Li, Z. In₂Se₃/CdS nanocomposites as high efficiency photocatalysts for hydrogen production under visible light irradiation / Z. Li, T. Ma, X. Zhang, Z. Wang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, Issue 29. – P. 15539–15549.
129. Zhang, K. Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd_{1-x}Zn_xS photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method / K. Zhang, D. Jing, C. Xing, L. Guo // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, Issue 18. – P. 4685–4691.

130. Isha, A. Insights into photocatalytic CO₂ reduction reaction pathway: Catalytic modification for enhanced solar fuel production / A. Isha, G. Seema, S. Andras, P. I. Pravin, C. Amrish // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024. – Vol. 137. – P. 1–28.
131. Navalon, S. Photocatalytic CO₂ reduction using non-titanium metal oxides and sulfides / S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia // *ChemSusChem*. – 2013. – Vol. 6, Issue 4. – P. 562–577.
132. Wang, Y. Insight on reaction pathways of photocatalytic CO₂ conversion // Y. Wang, E. Chen, J. Tang // *ACS Catalysis*. – 2022. – Vol. 12, Issue 6. – P. 7300–7316.
133. Bhardwaj, K. Bio-waste and natural resource mediated eco-friendly synthesis of zinc oxide nanoparticles and their photocatalytic application against dyes contaminated water / K. Bhardwaj, Arun K. Singh // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2023. – Vol. 16. – P. 100536.
134. Ohtani, B. Photocatalysis by inorganic solid materials: revisiting its definition, concepts, and experimental procedures / B. Ohtani // *J. Inorganic photochemistry*. – 2011. – Vol. 63. – P. 395–430.
135. Pan, Y. Active sites in heterogeneous catalytic reaction on metal and metal oxide: theory and practice / Y. Pan, L. Yao, A. Bentalib // *J. Catalysts*. – 2018. – Vol. 8, Issue 10. – P. 478–498.
136. Soto-Arreola, A. Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of MFe₂O₄ (M = Cu, Ni) prepared by three different methods / A. Soto-Arreola, A. M. Huerta-Flores, J. M. Mora-Hernandez, L. M. Torres-Martinez // *Journal of photochemistry and photobiology*. – 2018. – Vol. 357, Issue 15. – P. 20–29.
137. Ong, C. B. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications / C. B. Ong, L. Y. Ng, A. W. Mohammad // *J. Renewable and sustainable energy reviews*. – 2018. – Vol. 81, Issue 1. – P. 536–551.
138. Preethi, V. Photocatalytic hydrogen production / V. Preethi, S. Kanmani // *J. Materials science in semiconductor processing*. – 2016. – Vol. 16, Issue 3. – P. 561–575.

139. Dominguez-Aruvizu, J. L. Study of NiFe₂O₄/Cu₂O p-n heterojunctions for hydrogen production by photocatalytic water splitting with visible light / J. L. Dominguez-Aruvizu, J. A. Jimenez-Miramontes, B. C. Hernandez-Majalca, G. E. Valenzuela-Castro, F. A. Gaxiola-Cebereros, et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 21. – P. 4184–4199.
140. Wageh, S. A new heterojunction in photocatalysis: S-scheme heterojunction / S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, R. Jafer, X. Li, P. Zhang // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 42. – P. 667–669.
141. Cho, S. Design Optimization of a Type-I Heterojunction Tunneling Field-Effect Transistor (I-HTFET) for High Performance Logic Technology / S. Cho, M. Sun, G. Kim, T. Kamis, B. Park, J. S. Harris // *Journal of semiconductors technology and science*. – 2011. – Vol. 11, Issue 3. – P. 182–190.
142. Schumacher, L. Recent advances in semiconductor heterojunctions and Z-Schemes for photocatalytic hydrogen generation / L. Schumacher, R. Marschall // *J. Topics in Current Chemistry*. – 2022. – Vol. 380, № 53. – P. 1–42.
143. Li, J. Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: A review / J. Li, H. Yuan, W. Zhang, B. Jin, Q. Feng, J. Huang, Z. Juao // *J. Carbon Energy*. – 2021. – Vol. 4. – P. 294–331.
144. Deng, A. Internal electric field in carbon nitride-based heterojunctions for photocatalysis / A. Deng, Y. Sun, Z. Gao, S. Yang, Y. Liu, H. He, J. Zhang, S. Liu, H. Sun, S. Wang // *J. Nano Energy*. – 2023. – Vol. 108. – P. 108228.
145. Dong, F. In situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis / F. Dong, Z. Zhao, T. Xiong, Z. Ni, W. Zhang, Y. Sun, W.K. Ho // *J. Applied materials and interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – P. 11392–11401.
146. Li, J. A novel type-II–II heterojunction for photocatalytic degradation of LEV based on the built-in electric field: carrier transfer mechanism and DFT calculation / J. Li, P. Tu, Q. Yang, Y. Cui, C. Gao, H. Zhou, J. Lu, H. Bian // *J. Scientific reports*. – 2024. – Vol. 14, №10643. – P. 1–16.

147. Ahmad, I. Novel Type-II Heterojunction Binary Composite (CdS/AgI) with Outstanding Visible Light-Driven Photocatalytic Performances toward Methyl Orange and Tetracycline Hydrochloride // I. Ahmad, M. Muneer, A. S. Khder, S. A. Ahmed // *J. ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8. – P. 22708–22720.
148. Hu, S. Simultaneous nanostructure and heterojunction engineering of graphitic carbon nitride via in situ Ag doping for enhanced photoelectrochemical activity / S. Hua, L.W. Yanga, Y. Tiana, X.L. Wei, J.W. Dinga, J.X. Zhonga, P.K. Chu // *J. Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 163. – P. 611–622.
149. Shafafi, S. Impressive visible-light photocatalytic performance of TiO₂ by integration with Bi₂SiO₅ nanoparticles: Binary TiO₂/Bi₂SiO₅ photocatalysts with n-n heterojunction / S. Shafafi, A. Habibi-Yangjeh, S. Feizpoor, H. Chand, V. Krishnan, C. Wang // *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 629, № 127392. – P. 1–12.
150. Afroz, K. A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials / K. Afroz, M. Moniruddin, N. Bakaranov, S. Kudaibergenov, N. Nuraje // *Journal of materials chemistry A*. – 2018. – №6, Issue 44. – P. 21696–21718.
151. Nishiro, R. Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting / R. Nishiro, S. Tanaka, A. Kudo // *J. Applied Catalysis B-Environmental*. – 2014. – Vol. 150. – P. 187–196.
152. Yu, S. Photocatalytic water splitting and hydrogenation of CO₂ in a novel twin photoreactor with IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator / S. Yu, C. Chiu, Y. Wu, C. Liao, V. Nguyen, J. Wu // *J. Applied catalysis a-general*. – 2016. – Vol. 518. – P. 158–166.
153. Li, J. A redox shuttle accelerates O₂ evolution of photocatalysts formed in situ under visible light / J. Li, Y. Chen, X. Li, X. Gao, B. Chen, C. Tung, L. Wu // *J. Advanced Materials*. – Vol. 29, Issue 17. – P. 1–6.
154. Tada, H. All-Solid-State Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system / H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka // *J. Nature materials*. – 2006. – Vol. 5, Issue 10. – P. 782–786.

155. Kumari, P. Engineering Schottky-like and heterojunction materials for enhanced photocatalysis performance – a review / P. Kumari, N. Bahadur, L. Kong, L. A. O'Dell, A. Merenda, L. F. Dumeé // *J. Materials Advances*. – 2022. – Vol. 3. – P. 2309–2323.
156. Wu, X. Carbon dots as solid-state electron mediator for BiVO₄/CDs/CdS Z-scheme photocatalyst working under visible light / X. Wu, J. Zhao, L. Wang, M. Han, M. Zhang, H. Wang, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang // *J. Applied catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 206. – P. 501–509.
157. Miao, X. Fabrication of an all solid Z-scheme photocatalyst g-C₃N₄/GO/AgBr with enhanced visible light photocatalytic activity / X. Miao, X. Shen, J. Wu, J. Ji, J. Wang, L. Kong, M.M. Liu, C. Song // *J. Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 539. – P. 104–113.
158. Xu, Q. S-scheme heterojunction photocatalyst / Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu // *J. Chemistry*. – 2020. Vol. 6. – P. 1543–1559.
159. Сайкова, С.В. Синтез железо-иттербиевого граната с применением анионообменного осаждения / С.В. Сайкова, Е.А. Киршнева, Н.П. Фадеева, М.В. Пантелеева, Е.В. Пикурова, А.С. Самойло // *Журн. неорг. Химии*. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 158.
160. Amauryde, A.B. Novel synthesis of superparamagnetic plasmonic core-shell iron oxide-gold nanoparticles / A.B. Amauryde, C. Johanna, K.J. Margriet, J. Van, B.J. Billend, W. Seoe, W. Brullota, G. Koeckelberg, T. Verbiest // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – Vol. 560. – P. 85–90.
161. Goon, I. Y. Fabrication and Dispersion of Gold-Shell-Protected Magnetite Nanoparticles: Systematic Control Using Polyethyleneimine / I.Y. Goon Ian, L. M. H. Lai, M. Lim, P. Munroe, J. J. Gooding, R. Amal // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21, № 4. – P. 673–681.
162. Патент 2481591 РФ. Великанов Д. А. Магнитометр со сверхпроводящим квантовым интерферометрическим датчиком. Опубл. 22.11.2011.
163. Rouquerol, J. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications / J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn. – Marseille: Academic press, 2013. – 646 p.

164. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
165. Реброва, И.А. Планирование эксперимента: учебное пособие / И.А. Реброва. – Омск: СибАДИ, 2010. – 105 с.
166. Davies, L. Efficiency in Research, Development, and Production, The Statistical Design and Analysis of Chemical Experiments / L. Davies. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993. – 180 p.
167. Berger, P. Experimental Design: With Applications in Management, Engineering, and the Science / P. Berger, R.E. Maurer, G.B. Celli. – New York: Springer, 2018. – 639 p.
168. Trofimova, T. V. Synthesis of gold nanoparticles with anisotropy properties / T. V. Trofimova, S. V. Saykova, D.I. Saykova, D.I. Chistyakov // Journal of the Siberian Federal University. Series: chemistry. – 2016. – Vol. 9, Issue 4. – P. 496–503.
169. Roy, S. Tetraetaenite-ordered FeNi, a new mineral in meteorites / S. Roy, J. Clarke / American Mineralogist. – 1980. – Vol 65. – P 624–630.
170. Kaszuba, M., Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering / M. Kaszuba, D. McKnight, M. T. Connah, F.K. McNeil-Watson, U. Nobbmann // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – Vol. 10, № 5. P. 823.
171. Laurent, S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.V. Elst, R.N. Muller // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108, № 6. – P. 2064.
172. Liano-Sepulveda, S. In situ and post-synthesis polymer stabilization of ferromagnetic nanoparticles synthesized by a membrane or conventional reactor / S. Liano-Sepulveda, Y. Sanchez-Rios, J. Fontalvo // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2024. – Vol. 202. – P. 109866.
173. Muthukumaran, T. A review on synthesis, capping and applications of superparamagnetic magnetic nanoparticles / T. Muthukumaran, J. Philip // Adv. Colloid Interface Sci. – 2024. – Vol. 334. – P. 103314.

174. Ribeiro, C.A.S. Polyethylenimine as a versatile simultaneous reducing and stabilizing agent enabling one-pot synthesis of transition-metal nanoparticles: fundamental aspects and practical implications / C.A.S. Ribeiro, K. Panico, T.J. Handajevsky, et al. // *Langmuir* 2023. – Vol. 39, № 48. – P. 17353.
175. Yeap, S.P. Electrosteric Stabilization and Its Role in Cooperative Magnetophoresis of Colloidal Magnetic Nanoparticles / S.P. Yeap, A. L. Ahmad, B.S. Ooi, L. Jitkang // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28, № 42. – P. 14878.
176. Ramírez, F.J. Amino acid chemistry in solution: structural properties and vibrational dynamics of serine using density functional theory and a continuum solvent model / F.J. Ramírez, I. Tuñón, E. Silla // *Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 303, №1–2. – P. 85–96.
177. Wiercigroch, E., Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: a review / E. Wiercigroch, E. Szafraniec, K. Czamara, M.Z. Pacia, K. Majzner, K. Kochan, A. Kaczor, M. Baranska, K. Malek // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2017. – Vol. 185. – P. 317.
178. Balakrishnan, G. Detection and Identification of the Vibrational Markers for the quantification of Methionine Oxidation in Therapeutic Proteins / G. Balakrishnan, G.V. Barnett, S.R. Kar, T.K. Das // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90, № 11. – P. 6959.
179. Mikalauskaite, A. Designing red-fluorescent superparamagnetic nanoparticles by conjugation with gold clusters / A. Mikalauskaite, R. Kondrotas, G. Niaura, G. Grinciene, V. Karabanovas, A. Jagminas // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2015. – Vol. 119, № 30. – P. 17398.
180. Li, L. Atomic and Molecular Low- n Rydberg States in Near Critical Point Fluids / L. Li, X. Shi, M. Cherice, L. Evans, L. Gary. // *Adv. Asp. Spectrosc.* – 2012. – Vol. 16. – P. 450–482.
181. Meinert, M. Electronic structure and optical band gap determination of NiFe_2O_4 / M. Meinert, G. Reiss // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2014. – Vol. 26. – P. 1–4.

182. Патент 2771498. Способ получения наноразмерного порошка феррита никеля / С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, Д.И. Немкова. – МПК В22F9/24; Заявлено 22.11.2021; Опубл. 05.05.2022. – Бюл. 13.
183. Патент 2801852. Способ получения суперпарамагнитных наночастиц феррита никеля / С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, Д.И. Немкова, Д.В. Карпов. – МПК С01G53/00; Заявлено 23.11.2022; Опубл. 24.01.2024. – Бюл. 03.
184. Оленин, А.Ю. Изменение спектральных свойств водных зольей серебра под влиянием комплексообразования на поверхности наночастиц / А.Ю. Оленин // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т.65, №4. – С. 542–548.
185. Al-Muhanna, M.K.A. Preparation of stable sols of silver nanoparticles in aqueous pectin solutions and properties of the sols / M.K.A. Al-Muhanna, K.S. Hileuskaya, V.I. Kulikouskaya, A. N. Kraskouski, V.E. Agabekov // Colloid. – 2015. – Vol. 77. – P. 677.
186. Gilb, S. Cavity Ring-down Spectroscopy of Metallic Gold Nanoparticles / S. Gilb, K. Hartl, A. Kartouzian, J. Peter, U. Heiz, H.G. Boyen, P. Ziemann // Eur. Phys. J. – 2007. – Vol. 45. – P. 501–506.
187. Courrol, L.C. Synthesis of Gold Nanoparticles Using Amino Acids by Light Irradiation / L.C. Courrol, R.A. de Matos // Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts. – 2016. – Vol. 4. – P. 83–101.
188. Saikova, S. Hybrid Nanoparticles Based on Cobalt Ferrite and Gold: Preparation and Characterization / S. Saikova, A. Pavlikov, T. Trofimova, Y. Mikhlin, D. Karpov, A. Asanova, Y. Grigoriev, M. Volochaev, A. Samoilo, S. Zharkov, D. Velikanov // Metals. – 2021. – Vol. 11. – P. 705.
189. Kim, G. Methionine oxidation and reduction in proteins / G. Kim, S.J. Weiss, R.L. Levine // Biochimica et Biophysica Acta. – 2014. – Vol. 1840, №2. – P. 901–905.
190. Saykova, D. Synthesis and Characterization of Core–Shell Magnetic Nanoparticles NiFe₂O₄@Au / D. Saykova, S. Saikova, Y. Mikhlin, M. Panteleeva, R. Ivantsov, E. Belova // Metals. – 2020. – Vol. 10. – P. 1075.

191. Radnik, J. On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis / J. Radnik, C. Mohr, P. Claus // *Phys. Chem.* – 2003. – №5. – P. 172–177.
192. Arrii, S. Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution / S. Arrii, F. Morfin, A.J. Renouprez, J.L. Rousset // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – №126. – P. 1199–1205.
193. Kruse, N. XPS Characterization of Au/TiO₂ Catalysts: Binding Energy Assessment and Irradiation Effects / N. Kruse, S. Chenakin // *Appl. Catal. A Gen.* – 2011. – Vol. 391. – P. 367–376.
194. Li, P. Spinel Nickel Ferrite Nanoparticles Strongly Cross-Linked with Multiwalled Carbon Nanotubes as a Bi-Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution / P. Li, R. Ma, Y. Zhou, Y. Chen, Q. Liu, G. Peng, Z. Liang, J. Wang // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 73834–73841.
195. Sangeetha, M. Photocatalytic Activity of Ag Doped CuFe₂O₄ Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide for the Degradation of Organic Dyes under Visible Light Irradiation / M. Sangeetha, S. Ambika, D. Madhan, S. Vadivel // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2024. – Vol. 35. – P. 368.
196. Jain, S. Significance of Interface Barrier at Electrode of Hematite Hydroelectric Cell for Generating Ecopower by Water Splitting / S. Jain, J. Shah, N.S. Negi, C. Sharma, R.K. Kotnala // *Int. J. Energy Res.* – 2019. – Vol. 43. – P. 4743–4755.
197. Lu, X. Oxygen-Deficient Hematite Nanorods as High-Performance and Novel Negative Electrodes for Flexible Asymmetric Supercapacitors / X. Lu, Y. Zeng, M. Yu, T. Zhai, C. Liang, S. Xie, M.-S. Balogun, Y. Tong // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 3148–3155.
198. Gan, J. Oxygen Vacancies Promoting Photoelectrochemical Performance of In₂O₃ Nanocubes / J. Gan, X. Lu, J. Wu, S. Xie, T. Zhai, M. Yu, Z. Zhang, Y. Mao, S.C.I. Wang, Y. Shen, Y. Tong // *Sci. Rep.* – 2013. – Vol. 3. – P. 1021.
199. Zubavichus, Y. Soft X-Ray-Induced Decomposition of Amino Acids: An XPS, Mass Spectrometry, and NEXAFS Study / Y. Zubavichus, O. Fuchs, L. Weinhardt, C.

- Heske, E. Umbach, J. Denlinger, M. Grunze, // *Radiat. Res.* – 2004. – Vol. 161. – P. 346–358.
200. Linn, J. An XPS Study of the Water Adsorption/Desorption Characteristics of Transition Metal Oxide Surfaces: Microelectronic Implications / J. Linn // *Appl. Surf. Sci.* – 1984. – Vol. 20. – P. 154–166.
201. Jayaram, V. Experimental Investigation of Interaction of Shock Heated Test Gases with 7.25 μm Carbon Fibres in a Shock Tube // V. Jayaram, K.S. Rao, R.R. Babu, K.P.J. // Reddy: *Int. Symp.*, Manchester, UK, 17–22 July 2011. – Manchester, 2012. – P. 185–190.
202. Balakrishnan, G. Detection and Identification of the Vibrational Markers for the Quantification of Methionine Oxidation in Therapeutic Proteins / G. Balakrishnan, G. V. Barnett, S.R. Kar, T.K. Das // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90. – P. 6959–6966.
203. Jayaprakash, N. Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Synthesized from Serine / N. Jayaprakash, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, K. Priadharsini, P. Palani, // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2015. – Vol. 49. – P. 316–322.
204. Ramachandran, E. Crystal Growth of Some Amino Acids in Gel: Crystallization of DL-Serine and Its Characterization / E. Ramachandran, S. Natarajan // *Indian J. Pure Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 43. – P. 372–376.
205. Barth, A. The Infrared Absorption of Amino Acid Side Chains / A. Barth // *Prog. Biophys. Mol. Biol.* – 2000. – Vol. 74. – P. 141–173.
206. Jarmelo, S. Low-Temperature Infrared Spectra and Hydrogen Bonding in Polycrystalline DL-Serine and Deuterated Derivatives / S. Jarmelo, I. Reva, M. Rozenberg, P.R. Carey, R. Fausto // *Vib. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 41. – P. 73–82.
207. Jarmelo, S. and Raman Spectroscopic Characterization of the Hydrogen-Bonding Network in L-Serine Crystal / S. Jarmelo, I. Reva, P.R. Carey, R. Fausto // *Infrared Vib. Spectrosc.* – 2007. – Vol. 43. – P. 395–404.
208. Ramírez, F.J. Amino Acid Chemistry in Solution: Structural Properties and Vibrational Dynamics of Serine Using Density Functional Theory and a Continuum Solvent Model / F.J. Ramírez, I. Tuñón, E. Silla // *Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 303. – P. 85–96.

209. Pakiari, A.H. Interaction of Amino Acids with Gold and Silver Clusters / A.H. Pakiari, Z. Jamshidi // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. – P. 4391–4396.
210. Xie, H.J. Intermolecular Interactions between Gold Clusters and Selected Amino Acids Cysteine and Glycine: A DFT Study / H.J. Xie, Q.F. Lei, W.J. Fang, // *J. Mol. Model.* – 2012. – Vol. 18. – P. 645–652.
211. Kim, G. Methionine oxidation and reduction in proteins / G.Kim, S.J. Weiss, R.L. Levine // *Biochimica et Biophysica Acta.* – 2014. – Vol.1840, №2. – P. 901–905.
212. Glišić, B.Đ. Oxidation of methionine residue in Gly-Met dipeptide induced by $[\text{Au}_{(\text{en})}\text{Cl}_2]^+$ and influence of the chelated ligand on the rate of this redox process / B.Đ. Glišić, M.I. Djuran, Z.D. Stanić, S. Rajković // *Gold Bulletin.* – 2014. – Vol.47, №2. – P. 33–40.
213. Khoury, R.A. Monitoring the Seed-Mediated Growth of Gold Nanoparticles Using in Situ Second Harmonic Generation and Extinction Spectroscopy / R.A. Khoury, J.C. Ranasinghe, A.S. Dikkumbura, P. Hamal, R.R. Kumal, T.E. Karam, H.T. Smith, L.H. Haber, // *J. Phys. Chem.* – 2018. – Vol. 122. – P. 24400–24406.
214. Sen, P.K. Kinetics and Mechanism of the Reduction of Gold(III) by Glycine in Acetate Buffer / P.K. Sen, N. Gani, J.K. Midya, B. Pal, // *Transit. Met. Chem.* – 2008. – Vol. 33. – P. 229–236.
215. Zou, J.; Guo, Z.; Parkinson, J.A.; Chen, Y.; Sadler, P.J. Gold(III)-Induced Oxidation of Glycine / J. Zou, Z. Guo, J.A. Parkinson, Y. Chen, P.J. Sadler, // *Chem. Commun.* – 1999. – Vol. 8. – P. 1359–1360.
216. Csapó, E. Influence of PH and Aurate/Amino Acid Ratios on the Tuneable Optical Features of Gold Nanoparticles and Nanoclusters / E. Csapó, D. Ungor, Z. Kele, P. Baranyai, A. Deák, Á. Juhász, L. Janovák, I. Dékány, // *Colloids Surfaces A Physicochem.* – 2017. – Vol. 532. – P. 601–608.
217. Zarabi, M.F. Preparation and Characterization of Gold Nanoparticles with Amino Acids, Examination of Their Stability / M.F. Zarabi, N. Arshadi, A. Farhangi, A. Akbarzadeh, // *Ind. J. Clin. Biochem.* – 2014. – Vol. 29. – P. 306–314.

218. Arrizabalaga, A. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of L-Amino-n-Butyric Acid by Permanganate in Acid Medium / A. Arrizabalaga, F.J. Andrs-Ordax, M.Y. Fernndez-Arnguiz, R. Peche, // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1996. – Vol. 28. – P. 799–805.
219. Hassan, R.M. Kinetics and Mechanism of Oxidation of DL- α -Alanine by Permanganate Ion in Acid Perchlorate Media / R.M. Hassan // *Can. J. Chem.* – 1991. – Vol. 69. – P. 2018–2023.
220. Hassan, R.M. Kinetics and Mechanism of Oxidation of β -Phenylalanine by Permanganate Ion in Aqueous Perchloric Acid / R.M. Hassan, M.A. Mousa, M.H. Wahdan, // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1988. – Vol. 3. – P. 605–609.
221. Hussain, M.Y. Kinetics and Mechanism of Oxidation of DL-Leucine by Acid Permanganate / M.Y. Hussain, F. Ahmad, // *Transit. Met. Chem.* – 1990. – Vol. 15. – P. 185–190.
222. Hernández, B. Tryptophan Tight Binding to Gold Nanoparticles Induces Drastic Changes in Indole Ring Raman Markers / B. Hernández, L. Tinacci, Y.M. Coïc, A. Chenal, R. Cohen, S. Sanchez-Cortes, M. Ghomi, // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – Vol. 122. – P. 13034–13046.
223. Angelova, P. Chemisorbed Monolayers of Corannulene Penta-Thioethers on Gold / P. Angelova, E. Solel, G. Parvari, A. Turchanin, M. Botoshansky, A. Gölzhäuser, E. Keinan, // *Langmuir.* – 2013. – Vol. 29. – P. 2217–2223.
224. Chen, K. Untying Thioether Bond Structure Enabled by “Voltage-Scissors” for Stable Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries / K. Chen, H.J.W. Li, Y. Xu, K. Liu, H. Li, X. Xu, X. Qiu, M. Liu, // *Nanoscale.* – 2019. – Vol. 11. – P. 5967–5973.
225. Bergès, J. The One-Electron Reduction Potential of Methionine-Containing Peptides Depends on the Sequence / J. Bergès, P. de Oliveira, I. Fourré, C. Houée-Levin, // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116. – P. 9352–9362.
226. Mikhlin, Y.L. XPS and DFT studies of the electronic structures of AgAuS and Ag₃AuS₂ / Y.L. Mikhlin, V.A. Nasluzov, A.S. Romanchenko, A.M. Shor, G.A. Pal’yanova, // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 617. P. 314–321.

227. Palyanova, G. New gold chalcogenides in the Au-Te-Se-S system / G. Palyanova, Y. Mikhlin, V. Zinina, K. Kokh, Y. Seryotkin, T. Zhuravkova, // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2020. – Vol. 136. – P. 109276.
228. Himcinschi, C. Optical and magneto-optical study of nickel and cobalt ferrite epitaxial thin films and submicron structures / C. Himcinschi, I. Vrejolu, G. Salvan, M. Fronk, A. Talkenberger, D. Zahn, D. Rafaja, J. Kortus, // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113. – P. 084101.
229. David, R. L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / R. L. David. – Boca-Raton: CRC Press, 2010. – 2060 p.
230. Palanivel, B. Conversion of a Type-II to a Z-Scheme Heterojunction by Intercalation of a 0D Electron Mediator between the Integrative NiFe₂O₄/g-C₃N₄ Composite Nanoparticles: Boosting the Radical Production for Photo-Fenton Degradation / B. Palanivel, A. Mani // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, № 31. - P. 19747–19759.
231. Chen, C.C. Biodegradation of crystal violet by *Pseudomonas putida* / Chen C.C., Liao H.J., Cheng C.Y., Yen C.Y., Chung Y.C. // *Biotechnol. Lett.* – 2007. – Vol. 29. – P. 391.
232. Chen, K.C. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms / K.C. Chen, J.Y. Wu, C.C. Huang, Y.M. Liang, S.C.J. Hwang // *J. Biotechnol.* – 2003. – Vol. 101. – P. 241.
233. Cho, B.P. Synthesis and Characterization of N-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leucomalachite Green / B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, J.D. Moody, M. Churchwell, F.A. Beland, S. J. Culp // *J. Chem. Res. Toxicol.* – 2003. – Vol. 16. – P. 285.
234. Yusmar, A. Effect of Zn on dielectric properties of Mn-Zn spinel ferrite synthesized by coprecipitation / A. Yusmar, L. Armitasari, E. Suharyadi // *Mater. Today: proceedings*. – 2018. – Vol. 5. – P. 14955.
235. Spasojevic, I. The reaction of methionine with hydroxyl radical: reactive intermediates and methanethiol production // I. Spasojevic, J. Bogdanovic, P. Ljuborag, M. Spasic // *Amino Acids*. – 2012. – Vol. 42. – P. 2439–2445.

236. Sharifi, I. Nanostructural, magnetic and Mössbauer studies of nanosized $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by co-precipitation / I. Sharifi, H. Shokrollani // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – Vol. 324. № 15. – P. 2397.

Таблица Б.1 – Характерные дифракционные пики NiFe₂O₄ [JCPDS, №10-0325]

Угол (2θ)	Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å	h	k	l
18,44	9,58	4,812	1	1	1
30,33	26,55	2,947	2	2	0
35,73	100,00	2,513	3	1	1
37,37	22,51	2,406	2	2	2
43,43	35,24	2,084	4	0	0
53,89	9,10	1,701	4	2	2
57,45	6,60	1,604	3	3	3
57,45	25,49	1,604	5	1	1
63,1	54,99	1,473	4	4	0
66,35	1,36	1,409	5	3	1
71,6	3,40	1,318	6	2	0
74,68	9,30	1,271	5	3	3
75,69	10,95	1,257	6	2	2
79,7	4,70	1,203	4	4	4
87,6	3,83	1,114	6	4	2

Таблица Б.2 – Характерные дифракционные пики Au [JCPDS, №04-0784]

Угол (2θ)	Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å	h	k	l
38,10	100,00	2,362	1	1	1
44,28	47,97	2,046	2	0	0
64,42	28,46	1,446	2	2	0
77,36	31,38	1,234	3	1	1
81,50	8,96	1,181	2	2	2

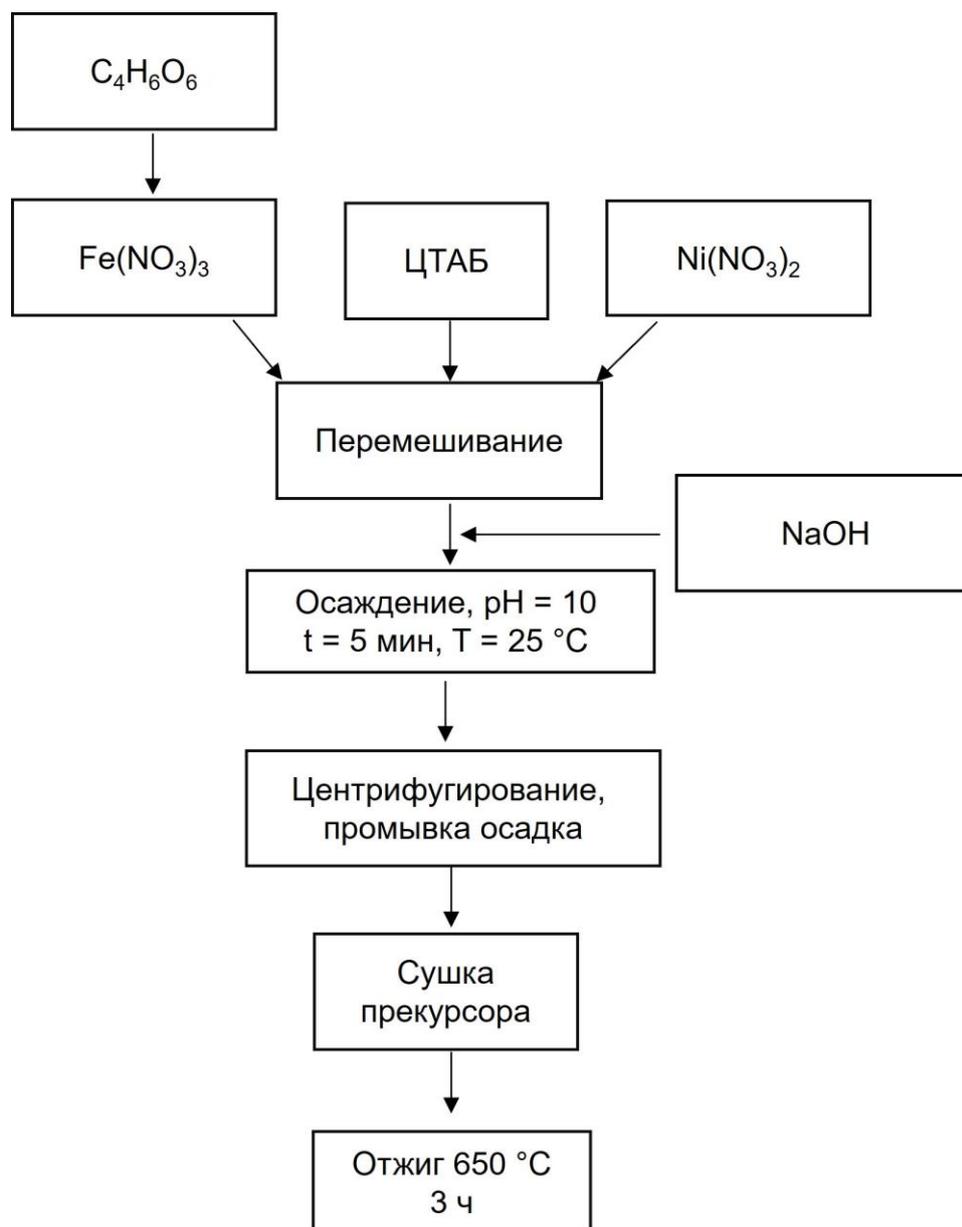


Рисунок В.1 – Упрощенная схема получения наночастиц феррита никеля методом щелочного соосаждения

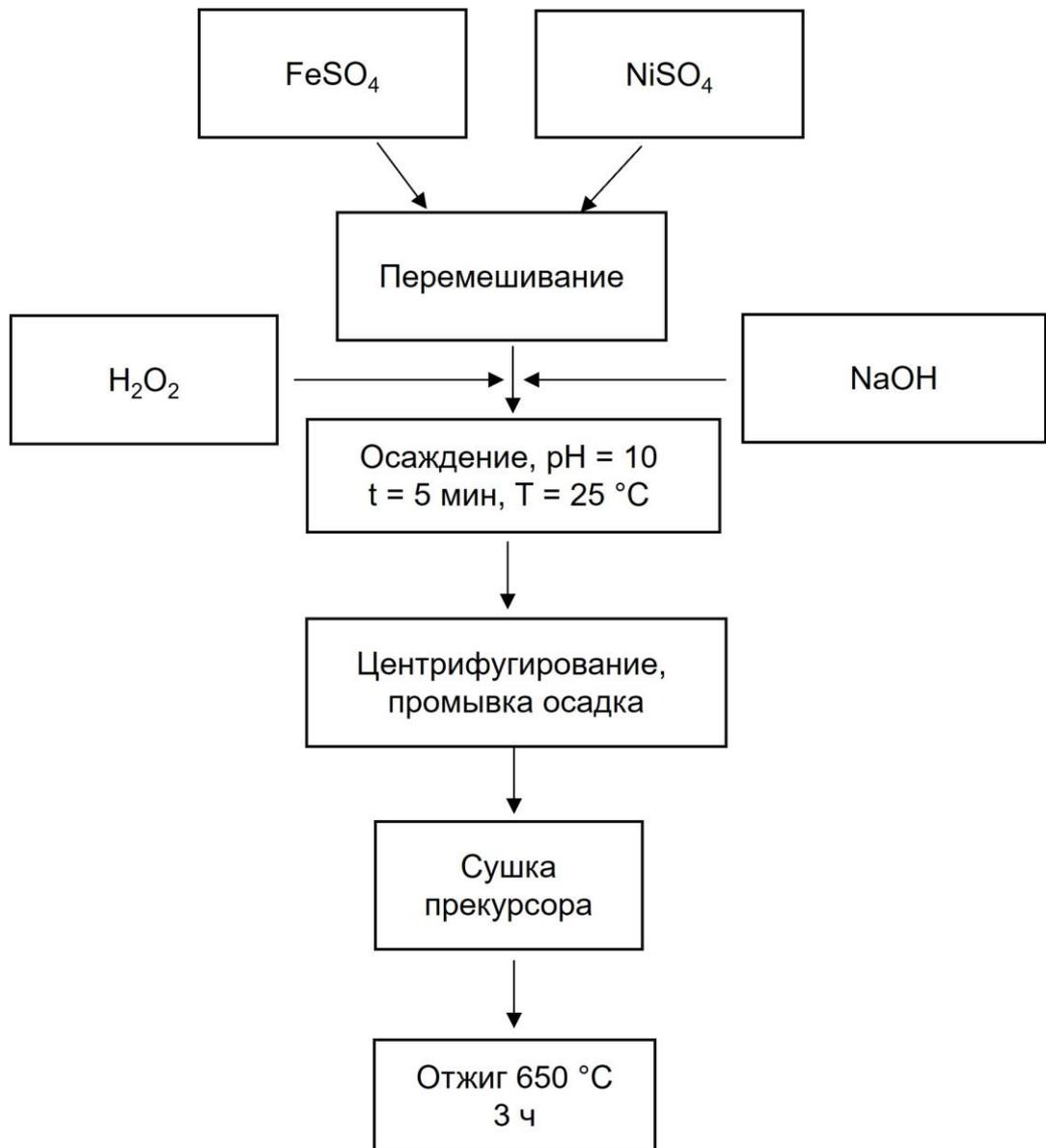


Рисунок В.2 – Упрощенная схема получения наночастиц феррита никеля методом щелочного соосаждения в присутствии окислителя

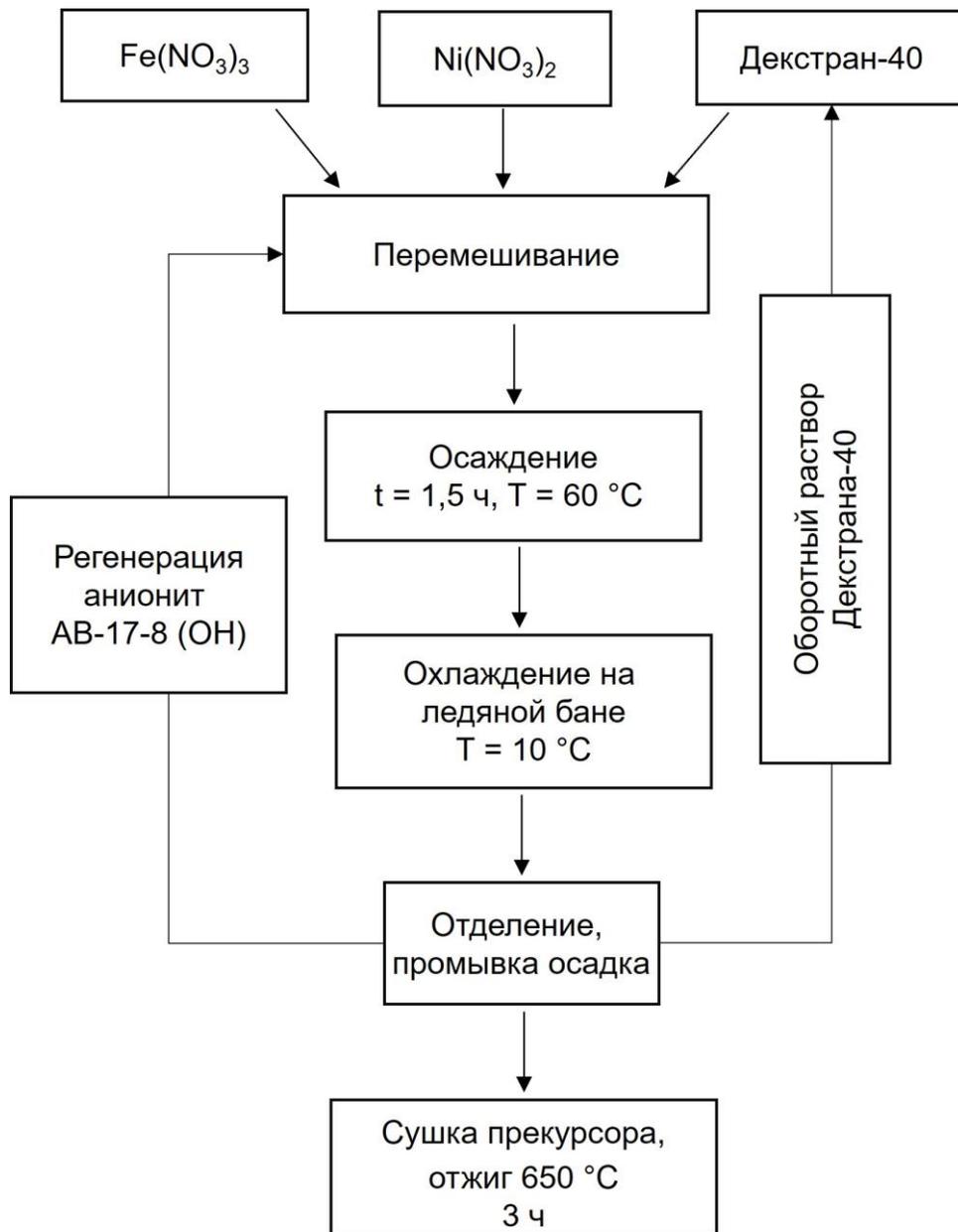


Рисунок В.3 – Упрощенная схема получения наночастиц феррита никеля методом анионообменного осаждения

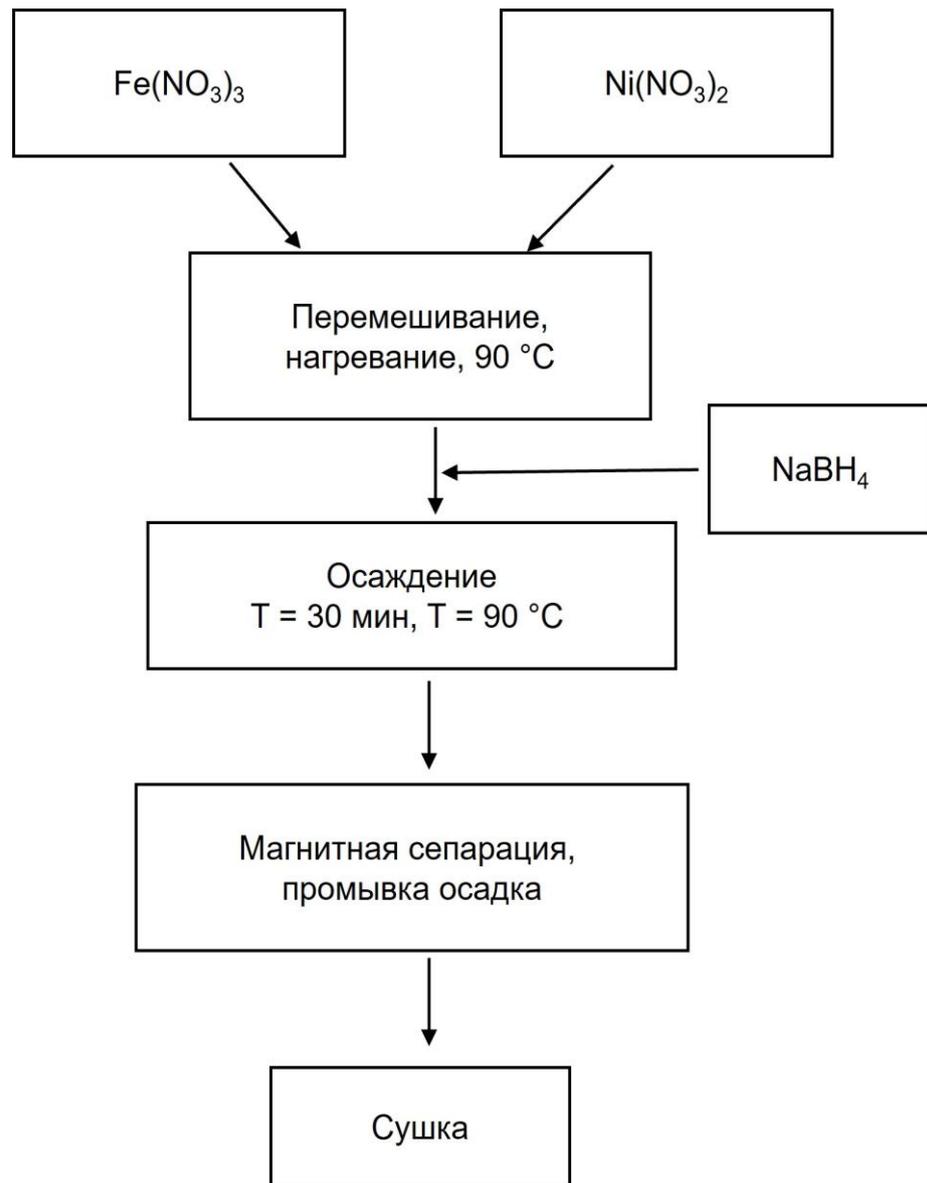


Рисунок В.4 – Упрощенная схема получения наночастиц феррита никеля методом борогидридного осаждения

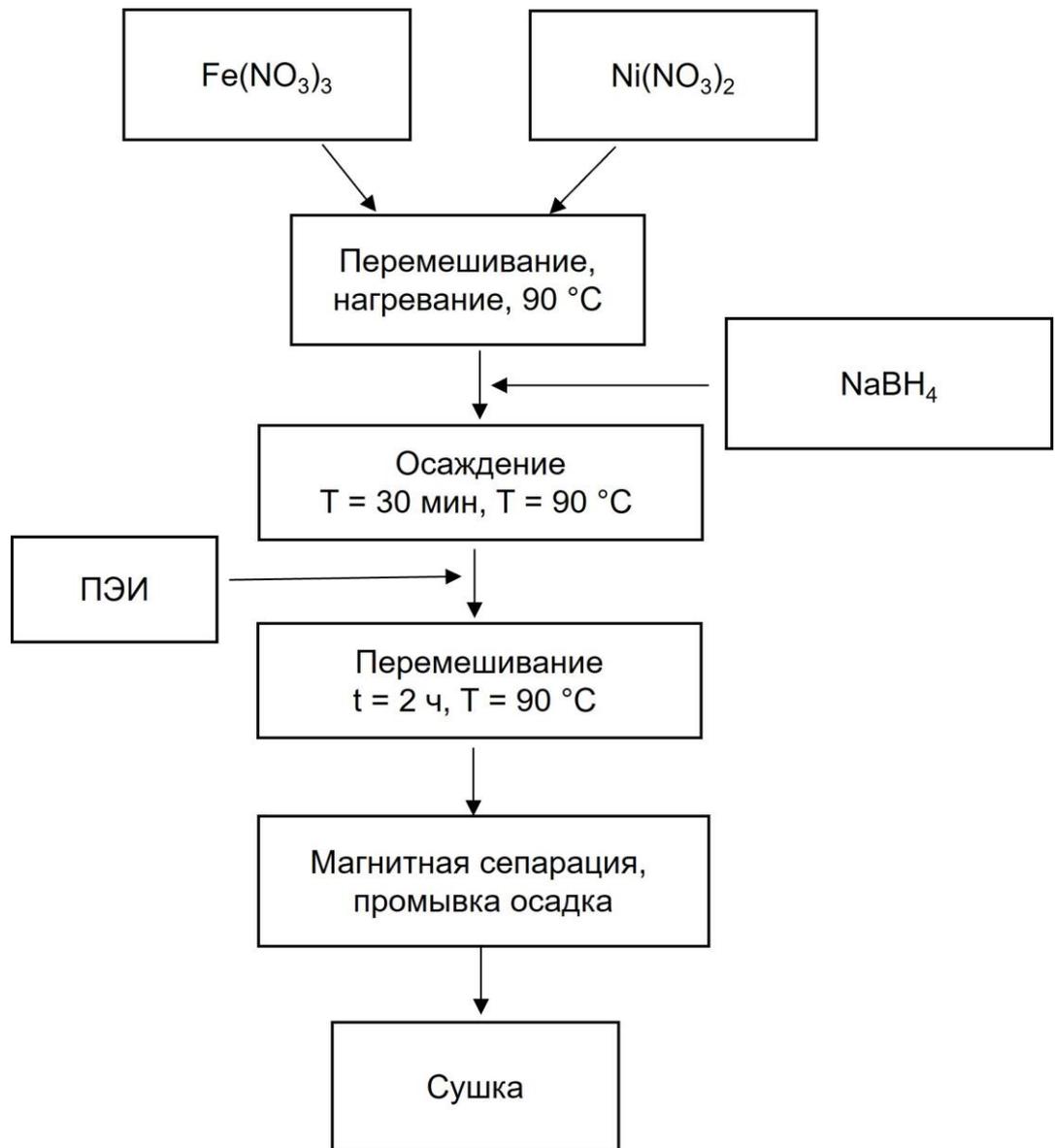


Рисунок В.5 – Упрощенная схема получения наночастиц феррита никеля методом борогидридного осаждения в присутствии ПЭИ