

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

**ФРОЛОВА ЛІЛІА АНАТОЛІЇВНА**

УДК 66.08+549.731.11+541.182: 546.302

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ГІДРОФАЗНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ  
ШПІНІЛЬНИХ ФЕРИТІВ 3d-МЕТАЛІВ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Дніпро – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий  
консультант:**

доктор технічних наук, професор  
**Сухий Костянтин Михайлович**, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», ректор Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор  
**Савенков Анатолій Сергійович**, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри хімічної технології, каталізу та екології

доктор технічних наук, професор  
**Знак Зеновій Орестович**, Національний університет «Львівська політехніка», завідувач кафедрою хімії і технології неорганічних речовин

доктор технічних наук, професор  
**Суворін Олександр Вікторович**, Східно-український національний університет ім. В. Даля, завідувач кафедрою хімічної інженерії та екології

Захист відбудеться « 06 » травня 2021 року о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, ауд. 132.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий « 31 » березня 2021 року.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02

Н.П. Макарченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Складні оксидні системи на основі феритів 3d-металів зі структурою шпінелі займають провідне місце в сучасній промисловості. Це перш за все зумовлене надзвичайно широким спектром використання цих матеріалів, що охоплює такі галузі застосування як машинобудування, приладобудування, медицина, природоохоронні технології, аерокосмічний та військово-промисловий комплекси. Зростаючий інтерес до таких матеріалів обумовлений унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей. Існуюча проблема регулювання складу шпінелевих феритів ускладнює можливість ефективного їх використання. Варіювання природи і співвідношення катіонів дозволяє змінювати магнітні властивості феритів, їх кольорову гаму, каталітичну активність. Практично необмежені можливості регулювання властивостей пов'язані зі здатністю шпінельних феритів до ізоморфних заміщень катіонів у кристалічній решітці.

У зв'язку з цим в технології шпінельних феритів в останні роки сформувалося декілька основних тенденцій. По-перше, це фундаментальні дослідження, що стосуються вивчення структури феритів, пояснення їх властивостей, і спрямовані на отримання матеріалів з заданими властивостями. По-друге, рівень розвитку сучасних техніки і технологій вимагає створення матеріалів з підвищеними магнітними властивостями. В цьому відношенні феритні системи складу  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) зі структурою шпінелі є унікальним об'єктом вивчення. Традиційно, консолідовані ферити 3d-металів використовуються саме в якості магнітних матеріалів, дисперсні магнітні матеріали досліджені значно менше. Третя тенденція – це отримання феритів з новими властивостями. І ще один основний напрямок – це удосконалення існуючих і розробка нових технологій синтезу феритів. Розробляються нові технології одержання феритів з метою отримання високоякісних матеріалів та забезпечення ресурсозбереження. Саме нанодисперсні порошки феритів з більш високою ефективністю використовуються у вихідних сумішах для процесу одержання консолідованих феритних матеріалів, тому розробка високоефективних технологій одержання феритів на основі встановлення взаємозв'язків між методом синтезу та мікроструктурою продовжується.

У зв'язку з цим дослідження, спрямовані на створення фізико-хімічних основ гідрофазних технологій отримання феритів зі зменшенням тривалості та температури процесу, є важливими.

На даний час не існує універсального наукового підходу до синтезу нанодисперсних феритів із заданими властивостями. Це пов'язано перш за все зі складною структурою шпінелевих феритів, полівалентністю катіонів, що входять до їх складу. Синтез феритів за класичною технологією, що широко використовується, є емпіричним, погано керованим і призводить до утворення крупнодисперсних агломерованих порошків нестабільного складу.

Вирішення даної наукової та технологічної проблеми ускладнюється відсутністю методології гідрофазного одержання феритів із заданим складом, магнітними властивостями. На теперішній час практично відсутня

систематизована інформація щодо гідрофазного одержання шпінельних феритів, впливу умов отримання на фазовий, хімічний склад та фізико-хімічні властивості одержаних феритів. У зв'язку із цим виникає необхідність проведення комплексних досліджень з вивчення закономірностей одержання нанодисперсних феритів, визначення закономірностей впливу складу, умов отримання на їх функціональні властивості. Таким чином, виконання даної роботи є необхідним і актуальним.

Розробка фізико-хімічних основ синтезу складних оксидних матеріалів зі структурою шпінелі дозволить впровадити ресурсозберігаючі технології у виробництво феритів поліфункціонального призначення та розширити можливості випуску конкурентоздатної вітчизняної продукції, що створить передумови прискореного розвитку даної галузі хімічної технології.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин та екології відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», згідно із завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розробка теоретичних основ керованого гідрофазного синтезу нанорозмірних оксидних сполук та металів у фізичних полях», номер держреєстрації 0110U002896 (2010-2012 рр.); «Розробка технологій на основі контактної нерівноважної низькотемпературної плазми в хімічній та природоохоронній галузі», номер держреєстрації 0112U002064 (2012-2013 рр.); «Одержання нанорозмірних неорганічних сполук з водних розчинів під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми», номер держреєстрації 0114U002487 (2014-2015 рр.); «Одержання новітніх композиційних матеріалів на основі плазмохімічно синтезованих нанорозмірних металовмісних сполук», номер держреєстрації 0117U001162 (2017-2018 рр.); «Одержання нанодисперсних металічних, металоксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі природоохоронного призначення», номер держреєстрації 0119U002242 (2019-2021 рр.).

**Мета і завдання дослідження. Мета роботи:** розробка фізико-хімічних основ гідрофазної технології отримання складних феритних систем зі структурою шпінелі, що містять катіони 3d-металів, з керованими магнітними та фотокаталітичними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **задачі**:

- встановити основні закономірності співосадження гетерополі-гідроксокомплексів феруму(II) та кобальту(II), нікелю(II), цинку, мангану(II), купрум(II);
- встановити основні закономірності процесу феритизації під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) в системах  $MFe_2O_4$  ( $M = Zn, Ni, Fe, Co$ );
- встановити взаємозв'язок між магнітними властивостями та структурними особливостями феритів 3d-металів, а також визначити фактори, що впливають на хімічний і фазовий склад одержаних феритів;
- встановити вплив складу феритів в системах, одержаних під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, на магнітні

властивості феритів. На основі аналізу структурних особливостей феритів 3d-металів визначити склади з найбільшими магнітними властивостями;

- виявити характер впливу складу і фізико-хімічних властивостей феритів на закономірності деструкції органічних сполук різної природи;
- на основі експериментальних досліджень розробити принципову технологічну схему одержання феритів 3d-металів за комбінованою технологією співосадження і оброблення КНП;
- здійснити виробничі та дослідно-промислові випробування фотокаталітичних властивостей одержаних феритів.

*Об'єкт дослідження* – фізико-хімічні процеси, що перебігають при гідрофазному синтезі шпінельних феритів 3d-металів.

*Предмет дослідження* – закономірності формування феритів, склад, структура та фізико-хімічні властивості одержаних дисперсних феритів.

*Методи дослідження* – для дослідження процесів співосадження гідроксидів в роботі використовували метод залишкових концентрацій, потенціометричного титрування, вимірювання електропровідності та оптичної густини, циклічної вольтамперометрії. Процес феритизації досліджували за допомогою рН-метрії. Для визначення властивостей феритів використовували методи термогравіметрії і диференційного термічного аналізу (TG-DTA), рентенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, просвічуючу та скануючу електронну мікроскопію, ЕПР-спектроскопію, вібраційну магнітометрію, спектрофотометрію в УФ і видимій ділянках спектра (визначення фотокаталітичних властивостей), ІЧ-спектроскопію, стаціонарну вольтамперометрію (для визначення антикорозійних властивостей), аналітичні методи, методи математичного моделювання.

Математичну обробку результатів експериментальних досліджень здійснювали із застосуванням програмних модулів STATISTICA 10, COMSOL Multiphysics 5.3, MS Excel.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

В роботі вперше:

- розроблено теоретичні основи синтезу феритів кобальту(II), нікелю(II), мангану(II), цинку методом співосадження з подальшою обробкою контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою, що дозволяє отримувати матеріали зі структурою шпінелі з поліпшеними експлуатаційними характеристиками;
- розроблено науковий підхід для регулювання магнітних та фотокаталітичних властивостей феритів 3d-металів шляхом варіювання катіонного складу та розподілу катіонів по тетраедричних і октаедричних підгратках;
- поглиблено наукові уявлення про процес співосадження гетерополігідроксидів та встановлено чинники, які сприяють співосадженню і утворенню передструктури феритів. З'ясовано, що механізм спільного осадження для 3d-металів визначається природою катіону. Для таких 3d-металів як Zn, Ni, Co відбувається співосадження з

утворенням біядерних полігідроксокомплексів; співосадження манган(II) гідроксиду та ферум(II) гідроксиду не відбувається внаслідок утворення нестійких гетерополігідроксокомплексів; в процесі сумісного осадження купрум(II) гідроксиду та ферум(II) гідроксиду проміжні сполуки не утворюються, а гідроксиди осаджуються окремо;

- за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів (потенціометричне титрування, метод залишкових концентрацій, рентгенофазовий аналіз (РФА), скануюча електронна мікроскопія, вібраційна магнітометрія, ЕПР спектроскопія, оптична спектроскопія, ІЧ спектроскопія) доведено перспективність використання КНП для формування шпінельної структури феритів;
- розширено уявлення про механізм синтезу феритів 3d-металів зі структурою шпінелі в ході плазмової обробки, який полягає в використанні плазмового розряду як джерела активних окислювачів і радикалів та регулюванні швидкості формування проміжної сполуки;
- запропоновані кристалохімічні моделі для феритів  $M_xFe_{3-x}O_4$  ( $M = Co, Ni$ ), що дали змогу визначити ступінь оберненості структури феритів, одержаних під дією контактної нерівноважної плазми, для різного мольного співвідношення катіонів, встановити залежність магнітних характеристик від розподілу катіонів за підґратками та ступенем оберненості структури феритів. Встановлено, що зі збільшенням концентрації катіона-замісника ступінь оберненості структури шпінелі зростає, а магнітні характеристики змінюються екстремально, максимальні значення магнітних властивостей відповідають  $x=0,75$ ;
- науково обґрунтовано і експериментально підтверджено залежність магнітних і фотокаталітичних властивостей феритів, що містять катіони 3d-металів в потрійних та подвійних системах  $Co_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ,  $Co_xNi_yMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ,  $Co_xZn_yMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ,  $Ni_yZn_xMn_{1-x-y}Fe_2O_4$  (де  $0 < x < 1$  та  $0 < y < 1$ ), від складу;
- на підставі вивчення фізичних і хімічних властивостей дисперсних матеріалів сформульовані умови вибору феритів 3d-елементів зі структурою шпінелі з підвищеною фотокаталітичною активністю в реакціях деструкції органічних речовин (4-нітрофенол, метиленовий синій, диклофенак натрію, стрептоцид, тетрациклін та ін.) у водних розчинах. Встановлено, що малоактивними фотокаталізаторами є одинарні ферити, максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу  $Mn_{0,67}M_{0,33}^I Fe_2O_4$  та  $Zn_{0,67}M_{0,33}^I Fe_2O_4$ , де  $M^I = Co, Ni$ .

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

1. Розроблені технологічні основи отримання феритів зі структурою шпінелі різного складу під дією КНП, що дозволяє отримувати цільовий продукт за температури 30-40°C прискореним способом, а саме: знизити температуру феритизації, знизити тривалість обробки в 3-10 разів.

2. Визначені оптимальні технологічні параметри одержання нанорозмірних шпінельних феритів під дією КНП. Отримані зразки виявляють високу

фотокаталітичну активність і можуть бути використані в якості фотокаталізаторів.

3. На основі вивчення процесу формування фаз в системах NiO-CoO-MnO, NiO-CoO-ZnO, MnO-CoO-ZnO, MnO-NiO-ZnO під дією КНП показана принципова можливість синтезу шпінелей із заданими структурними параметрами. Для досягнення такого результату вперше запропоновано використовувати контактну нерівноважну низькотемпературну плазму. Встановлено, що під дією КНП феритизація відбувається з утворенням шпінельної структури. Отримані результати використані для виробництва каталітично активних матеріалів на основі феритів 3d-металів зі структурою шпінелі.

4. На підставі аналізу даних теоретичного та практичного дослідження феритизації визначені технологічні режими отримання зразків шпінелей з високими магнітними та фотокаталітичними властивостями. При цьому, на відміну від відомих аналогів, був зроблений акцент на умовах проведення реакцій співосадження та феритизації. Встановлено, що найбільш істотним фактором, який сприяє формуванню шпінельної структури, є рН феритизації. Оптимальне значення залежить від стійкості утворених гетерополігідроксокомплексів.

5. Матеріали, отримані за розробленою технологією, пройшли випробування:

- у лабораторії фізико-хімічних вимірювань Інституту проблем природокористування та екології НАН України для визначення фотокаталітичної активності феритових каталізаторів (Додаток Б);
- на ТОВ «ЛЕКОПРО» для очищення стічних вод, що вміщують синтетичні барвники на локальній ділянці очищення стічних вод (Додаток В);
- на ТОВ «КПД» для використання в системах очищення стічних вод від органічних сполук (Додаток Г);
- на ПрАТ «ІНТЕРКОРН КОРН ПРОСЕССІНГ ІНДАСТРІ» для очищення стічних вод, що вміщують синтетичні та натуральні барвники (Додаток Д);
- на КП «Дніпроводоканал» для очищення стічних вод від органічних домішок (Додаток Е).

Науково-технічна новизна розробок підтверджена патентами України.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати експериментальних досліджень, представлених у дисертаційній роботі, наведено у наукових працях, поданих у списку публікацій [1–86]. Наукові роботи [1, 3, 6-10, 12-14, 16-18, 21, 25, 29, 32, 41, 80, 86] опубліковані одноосібно.

Постановка мети і завдань дисертації, вибір об'єктів дослідження, обробка, аналіз та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, узагальнення інформації та формулювання висновків є особистим внеском здобувача. Здобувач брав безпосередню участь у дослідних та дослідно-промислових випробуваннях розроблених феритних фотокаталізаторів.

Експериментальні дані були одержані разом зі співавторами публікацій: д.т.н., проф. Півоваровим О.А., к.ф.-м. н., доц. Кушнерьовим О.І., к.ф.-м. н., доц. Хмеленко О.В., к.ф.-м.н. Баскевичем О.С., к.х.н., доц. Бутиріною Т.Є. Принципові положення, що винесені на захист та висновки до роботи сформульовані здобувачем особисто. У колективних публікаціях внесок автора є переважаючим.

Визначення завдань та обговорення результатів досліджень виконано спільно з науковим консультантом, д.т.н., професором Сухим К.М.

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на таких конференціях: NATO Advanced Research Workshop “Environmental security for southeast Europe and Ukraine” (Dnepropetrovsk, 2011); NATO ATCourse “Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods” (Huelva, SPAIN, 2011); I Всеукраїнська науково-технічна конференція «Хімічна технологія: наука та виробництво» (Шостка, 2011); VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України», (Запоріжжя, 2011); Науково-технічна конференція «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» (Дніпропетровськ, 2013); II Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (Шостка, 2014); VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015); The 3rd International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2015 (Lviv, Ukraine 2015); VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Дніпропетровськ, 2015); III International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» (Varna, Bulgaria); Всеукраїнська студентська конференція «Наукова Україна» (Дніпропетровськ, 2015); The 4rd International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2016 (Lviv, Ukraine 2016); 9th International Conference IEEE Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017) (Odesa, 2017); The 5rd International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017 (Chernivtsi, Ukraine, 2017); IEEE XXII International Seminar/Workshop «Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory» (DIPED) (Dnipro, 2017); IEEE International Young Scientists Forum Applied Physics (YSF-2017) (Lviv, 2017); 5th International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2017) (Lviv, 2017); VIII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2017); The 8th International Conference IEEE Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2018) (Odesa, 2018); The II International Conference «Applied Biotechnology in Mining» (Dnipro, 2018); XX Ukrainian conference on inorganic chemistry (Dnipro, 2018); VI Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2019); The 3rd International Scientific-Technical Conference «Water Supply and Wastewater Disposal designing, construction, operation and monitoring» (Lviv, 2019); 9th Conference IEEE Nanomaterials: Application &



Properties (NAP-2019) (Odesa, 2019); The 7rd International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 2019); The IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Kyiv, 2019); E3S Web of Conferences «Essays of Mining Science and Practice» (Dnipro, 2019); The IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Kyiv, 2020); V симпозиум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії» (Київ, 2020); E3S Web of Conferences «Essays of Mining Science and Practice» (Dnipro, 2020); II Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики» (Київ, 2020).

**Публікації.** За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 86 наукових праць, у тому числі: 47 статей у наукових фахових виданнях (з яких 24 – у фахових виданнях України, 24 входять до наукометричної бази даних Scopus, 18 статей опубліковано одноосібно); 5 патентів України на корисну модель; 1 патент України на винахід, 3 глави у колективних монографіях, 30 тез і текстів доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях (з яких 7 входять до наукометричної бази даних Scopus).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 405 сторінок друкованого тексту, основного тексту – 303 сторінки, містить 130 рисунків, 35 таблиць, список використаних джерел із 551 найменування, 8 додатків на 41 сторінці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і завдання дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

**Перший розділ** присвячений аналізу науково-технічної літератури. Розглянуто основні області застосування шпінельних феритів, обґрунтовано використання феритів у природоохоронних технологіях. Проаналізовано вплив хімічного складу, дефектності кристалічної ґратки, розміру, форми частинок та характеру їх взаємодії між собою на магнітні властивості феритів. Особлива увага приділена висвітленню впливу катіонного складу та методів синтезу феритів на їх фізико-хімічні властивості.

Виконаний критичний огляд публікацій провідних вчених в області розробки та вдосконалення технологій одержання феритів. Зроблено висновок, що актуальним залишається розробка гідрофазних методів синтезу феритів з оптимальними магнітними параметрами.

Аналіз наукової літератури показав, що недостатньо вивчені фотокаталітичні властивості феритів перехідних металів, відсутні систематичні дослідження потрібних феритних систем 3d-металів, які одержуються з водних розчинів солей. Переважна більшість робіт присвячена вивченню закономірностей перебігу реакції феритоутворення за високих температур, тисків,

у присутності органічних сполук. На теперішній час при значній кількості робіт, що присвячені розробці технологій отримання феритів, не існує універсального механізму феритизації, який описує утворення шпінелей в різних умовах.

За результатами аналізу літератури була сформульована наукова проблема і запропоновані шляхи її розв'язання.

Синтезу складних оксидів та їх дослідженню присвячені праці таких науковців: Астреліна І.М., Убизьського С.Б., Савенкова А.С., Знака З.О., Василечка Л.О., Вахули Я.І., Верещака В.Г., Рагулі А.В., Горбика П.П., Якушка С.І., Яремія І.П.

**В другому розділі** наводяться методи і методики проведення експериментів, описуються використані лабораторні установки. Дослідження процесів співосадження гідроксидів в роботі виконували за допомогою методу залишкових концентрацій, потенціометричного титрування, вимірювання електропровідності та оптичної густини, циклічної вольтамперометрії. Циклічні вольтамперограми та поляризаційні криві отримували на установці, що складається з потенціостату Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 3000 (Gamry Instruments, Inc.), що підключена до персонального комп'ютеру із застосуванням програм Gamry Framework. Процес феритизації досліджували з використанням рН-метру рН-150МІ та іономіру 160МІ. Структуру і морфологію отриманих зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою електронного мікроскопа РЕМ 106І, SELMI (Україна) та методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) за допомогою електронного мікроскопа ПЕМ-100-01, SELMI (Україна). Рентгенофазовий аналіз виконувався на дифрактометрі ДРОН-2. Термогравіметричний аналіз виконувався на приладі Derivatograph Q-1500D системи Паулік-Паулік-Ердей в інтервалі температур 20-800°C. ЕПР спектри отримували за допомогою спектрометра Radiopan SE/X-2543 (Польща). Фотокаталітичну активність феритів в реакціях деструкції органічних сполук визначали на спектрофотометрі UV 5800PC (Китай). Оптичні властивості феритних наночастинок досліджували за допомогою спектроскопії дифузного відбиття в ультрафіолетовій та видимій частині електромагнітного спектру та ІЧ-спектроскопії (Thermo Nicolet Nexus FTIR, Thermo Fisher Scientific). Оптико-колориметричні характеристики феритів отримували на компараторі кольору КЦ-3 з використанням колірної графіки Міжнародної комісії з освітлення.

**У третьому розділі** представлено результати теоретичних та експериментальних досліджень спільного осадження гідроксидів в системах  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ . Використано оригінальну комплексну методику дослідження процесу співосадження, що вміщує потенціометричне титрування, метод залишкових концентрацій, циклічну вольтамперометрію, математичне моделювання. З використанням ступінчастих констант утворення гідроксокомплексів, значення добутку розчинності гідроксидів і іонного добутку води було розраховано рівноважний розподіл іонів та гідроксокомплексів в обраних системах в залежності від рН. На рис. 1 наведені результати термодинамічних розрахунків для індивідуальних гідроксидів феруму(ІІ), кобальту(ІІ), нікелю(ІІ), купрум(ІІ), мангану(ІІ) і цинку.

Збільшення рН середовища приводить до зміщення рівноваги реакцій взаємодії відповідних солей металів у напрямку утворення гідроксокомплексів металів. Співставлення значень рН осадження показує, що для кобальт(II) гідроксиду, ферум(II) гідроксиду та нікель(II) гідроксиду вони мають подібні значення. Це пояснює можливість утворення в даному випадку передструктури – гетерополігідроксокомплексів ферум(II) і кобальт(II), ферум(II) і нікель(II). Процес співосадження гідроксокомплексів ферум(II) і манган(II) та ферум(II) і купрум(II) ускладнюється значно відмінними значеннями рН осадження. Манган(II) гідроксид утворюється за рН=11,2, купрум(II) гідроксид – за рН=7,2-7,8. З рис. 1 видно, що залишкова концентрація ферум-іонів складає  $10^{-9}$  моль/л при значенні рН близько 8,7. Залишкова концентрація іонів цинку  $10^{-5}$  моль/л при значеннях рН в діапазоні 9-10,5. Крім того, залишкова концентрація катіонів кобальту і нікелю становить менше  $10^{-5}$  моль/л при значенні рН в діапазон 10,5-11,0, катіонів купруму  $10^{-6}$  моль/л при рН=7-12. Особливістю осадження гідроксидів цинку є досить вузький діапазон рН його існування 9,2-10,3. Подальше збільшення рН призводить до утворення розчинних гідроксоформ  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$  і  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

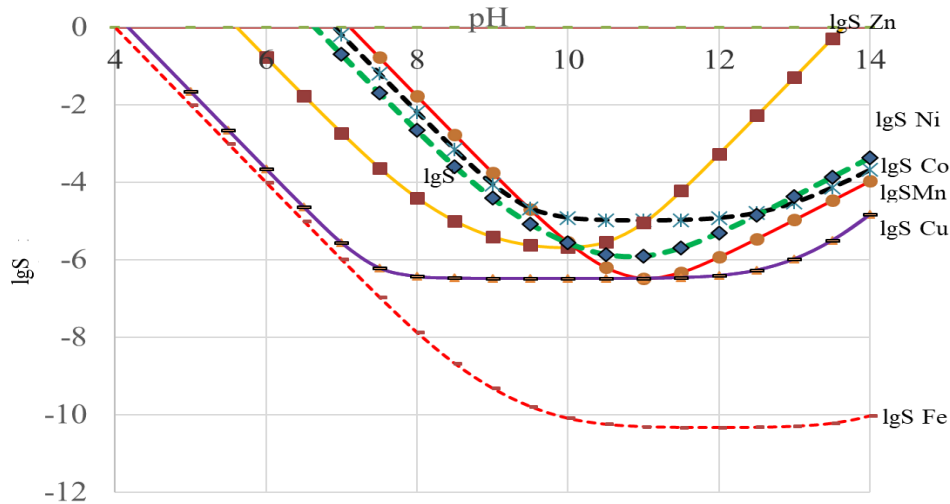


Рисунок 1- Залежність логарифму розчинності гідроксидів від рН розчину ( $t=25^{\circ}\text{C}$ )

Отримані результати розрахунків показали, що враховуючи близькі значення рН осадження, можливе повне співосадження гідроксидів ферум(II) і цинк, ферум(II) і кобальт(II), ферум(II) і нікель(II) в діапазоні рН = 10-10,2, при більш високих значеннях рН відбувається розчинення амфотерного  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

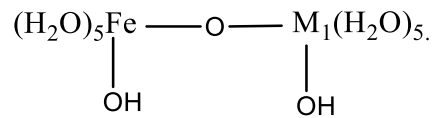
Згідно з отриманими кривими розчинності гідроксидів ферум(II) та манган(II) спільне осадження доцільно вести за рН=9,8-10,4 для максимального переведення всіх форм гідроксокомплексів в нерозчинну форму.

У той же час, на перебіг співосадження в реальних умовах може впливати утворення гетерополігідроксокомплексів ферум(II) та М(II), тобто може змінюватися як значення рН осадження сполук, так і добуток розчинності сполук в реальних розчинах. Тому оптимальне значення рН слід визначати і контролювати більш точно експериментальними методами.

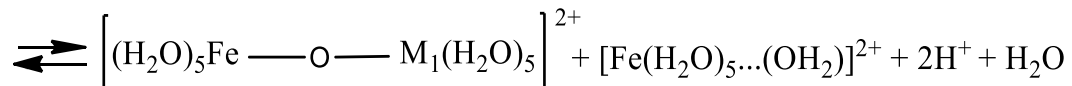
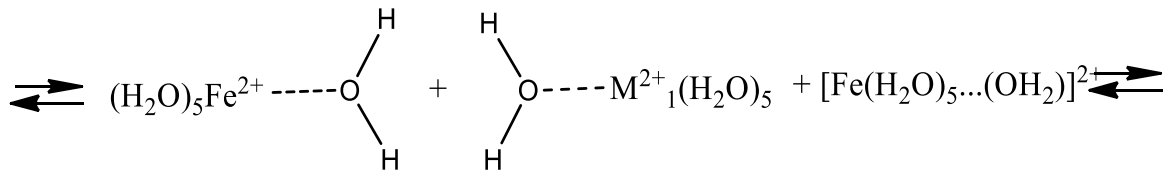
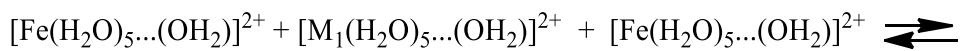
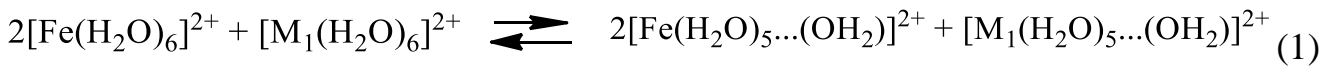
Співставлення даних потенціометричного титрування, залежностей залишкових концентрацій катіонів металів у розчині та циклічних вольтамперограм, отриманих на Pt електроді, показало, що значний вплив на процес співосадження чинить склад і стійкість утворених гетерополігідроксокомплексів (рис. 2, 3).

Можна припустити, що в системах  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  на початкових стадіях осадження утворюються аквакомплекси, при подальшому збільшенні рН відбувається утворення проміжних сполук. Кінцевим продуктом осадження є стійкі гетерополігідроксокомплекси. Тобто гідратовані катіони  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{M}_1$ ) утворюють несиметричні аквакомплекси з оксигеновим місточком  $[\text{M}_1(\text{H}_2\text{O})_5\text{-O-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

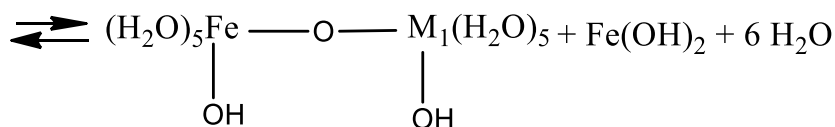
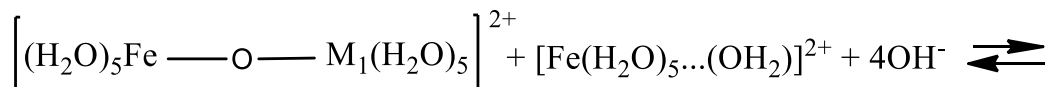
Зі збільшенням рН утворюються біядерні гідроксокомплекси з оксигеновим зв'язком:



При подальшому додаванні лугу можливе утворення стійкої проміжної сполуки. Тобто в розчині відбуваються наступні взаємодії:



(2)



(3)



Додаткове використання циклічних вольтамперограм (ЦВА) для дослідження системи  $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  дозволило визначити, що різний вигляд ЦВА для співвідношень  $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=0$  та  $[\text{OH}^-/\text{M}^{2+}]=1$  пов'язаний з перебігом низки реакцій між гідратованими катіонами та поверхнею електроду.

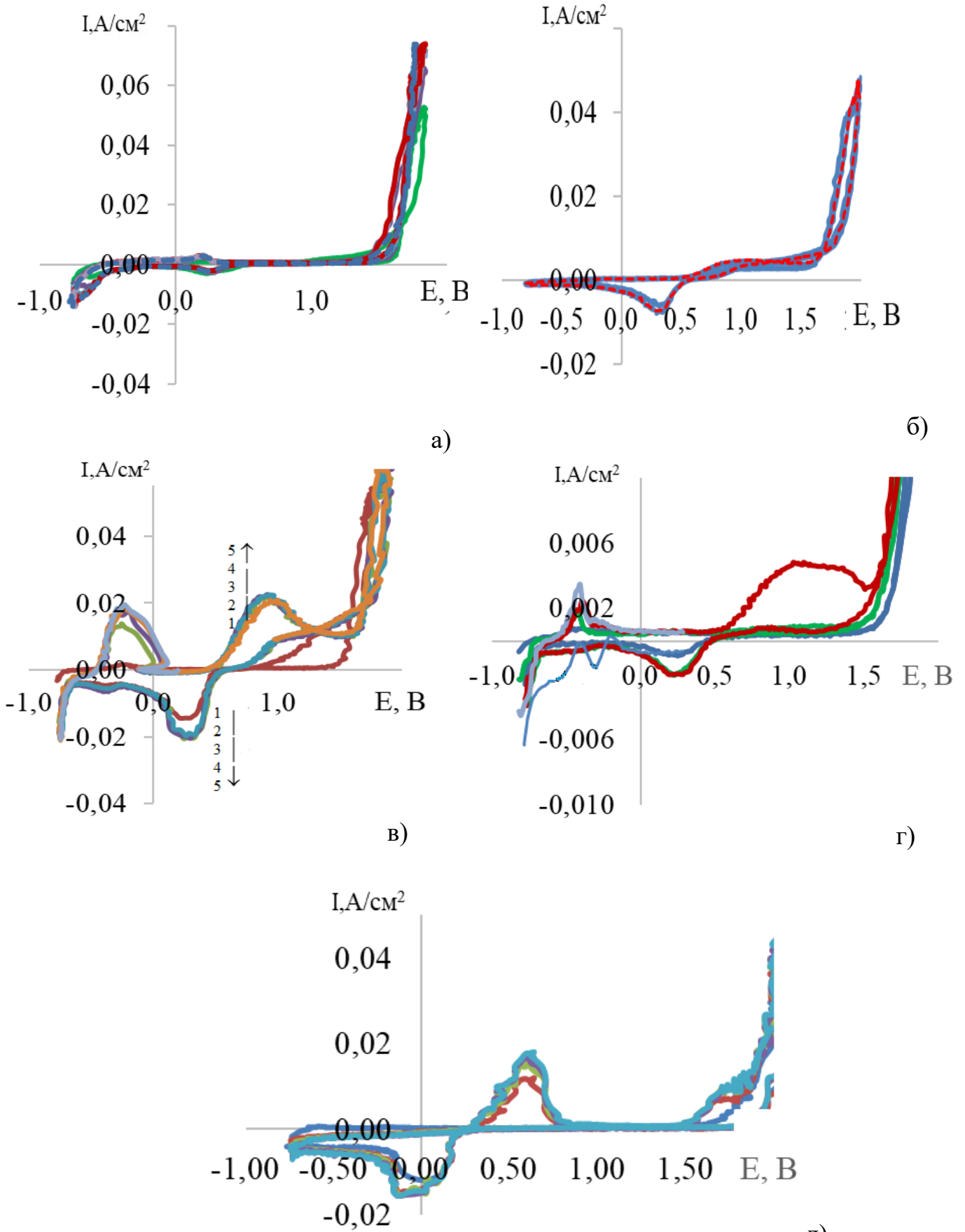
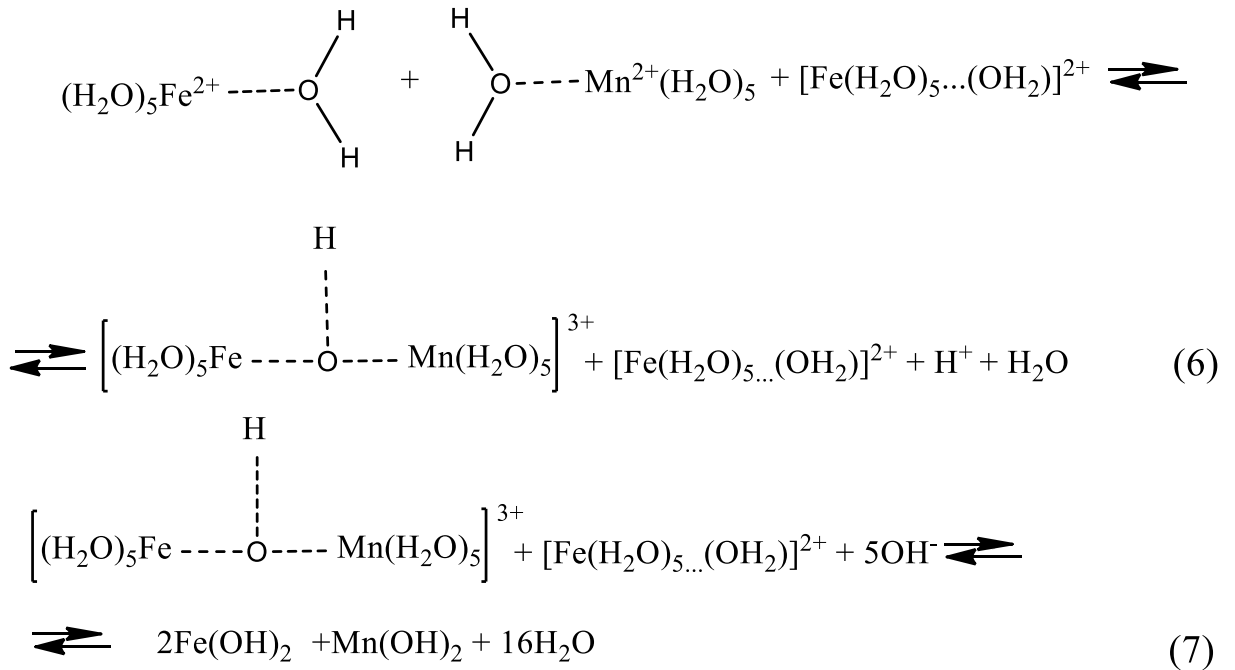
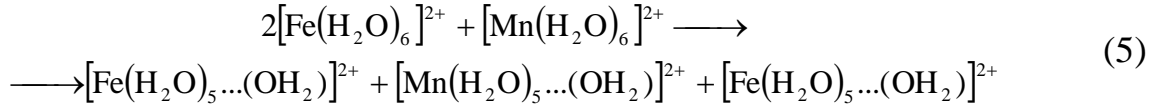


Рисунок 2 – ЦВА на Pt електроді в системах: а –  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ , б –  $Zn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ , в –  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ , г –  $Mn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ , д –  $Cu^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$  ( $C_o = 0,5$  моль/л,  $t = 25^\circ C$ ,  $[OH^-/Me^{2+}] = 1$ )

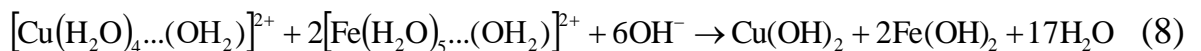
Для системи  $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  на ЦВА кривих спостерігаються послідовні процеси окиснення та відновлення разом з іонами  $\text{Fe}^{2+}$  іонів  $\text{Mn}^{2+}$ , які також можуть утворюватися в результаті руйнування комплексних сполук. Оскільки на початковій стадії гідролізу гетероядерні аквакомплекси нестійкі, за час сканування потенціалу при циклуванні відбувається перехід частини іонів мангану і феруму в розчин з наступним їх окисненням внаслідок анодної реакції.

Тобто перебіг реакцій спільного осадження наступний:



Розгляд системи  $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  показав, що сумісне осадження гетерополігідроксидів купруму та феруму не відбувається. Криві потенціометричного титрування та ЦВА криві на Pt-електроді показують послідовне утворення гідроксисполук. Збіг ЦВА кривих для систем  $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  та  $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  вказує на домінуючу участь у реакціях іонів феруму. На кривих потенціометричного титрування також не фіксується утворення проміжної сполуки, що вказує на послідовне формування гідроксидів.

Це дає змогу запропонувати наступну схему:



Можна припустити, що співосадження не буде відбуватися, гідроксиди осаджуються окремо.

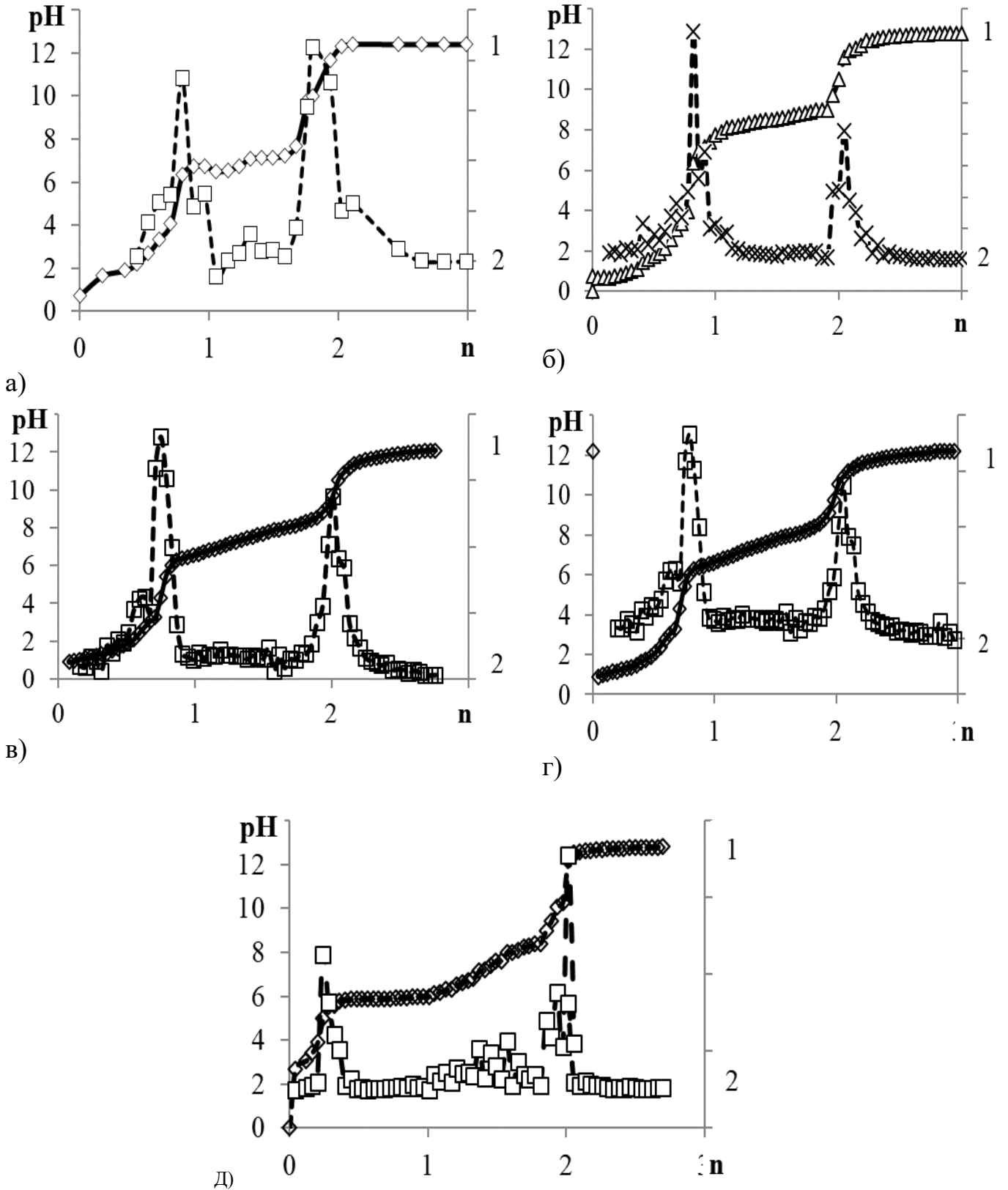


Рисунок 3 – Криві потенціометричного титрування для систем:  
 а –  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH$ , б –  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH$ , в –  $Mn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH$ ,  
 г –  $Zn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH$ , д –  $Cu^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH$   
 (1-інтегральна крива, 2- диференційна крива,  
 $C_o=0,5$  моль/л,  $t=25^\circ C$ )

Таким чином, було встановлено, що розглянуті 3d-метали можна поділити на підгрупи. Перша, ті, що утворюють стійкі проміжні гетерополігідроксокомплекси – цинк і ферум(II), кобальт(II) і ферум(II), нікель(II) і ферум(II), друга – манган(II) і ферум(II), які утворюють комплексні гідроксидні сполуки, що пов'язані досить слабким оловим зв'язком, які легко руйнуються, і третя – ферум(II)-купрум(II) – проміжні гетерополігідроксокомплекси не утворюються і осадження відбувається окремо. Ступінь співосадження гідроксидів зменшується відповідно до наступного порядку:  $Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$ .

У **четвертому розділі** розглянуто процес феритизації під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми. Теоретичні і експериментальні дослідження проводили для систем  $Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Mn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Zn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ .

Побудовані діаграми Пурбе для досліджених систем показали, що в ряду катіонів  $Fe^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$  область існування складних оксидних сполук відповідно зменшується. Оскільки кристалічна структура феритних частинок формується не відразу, а через певний час внаслідок перебігу гетерогенних реакцій, були проведені експериментальні дослідження процесу феритизації під дією КНП в досліджених системах.

Було встановлено, що фазовий склад одержаних кристалічних частинок залежить не тільки від умов утворення зародків і зростання аморфних частинок, але і від умов їх кристалізації. Кінетичні залежності показали, що процес феритизації складається з двох основних частин, і вміщує: перший етап – утворення проміжного продукту, і другий – формування шпінельної структури (рН=11-12), гетитоподібної структури (рН=7-8), або суміші гідроксидів. Отже, значення рН середовища є визначальним фактором, перш за все, за рахунок можливості регулювання швидкості окиснення. Для встановлення умов утворення шпінельних феритів були виконані додаткові експерименти з використанням комплексу незалежних методів (потенціометричного титрування, залишкових концентрацій, вимірювання електропровідності і оптичної густини). Більш детально було розглянуто феритизацію в системі  $FeSO_4-NiSO_4-NaOH-H_2O$ .

Аналізуючи рис. 4, можна припустити, що в обох випадках на початкових стадіях процесу утворюються гетерополігідроксокомплекси, і при подальшому збільшенні рН відбувається гетерополярне осадження. Кінцевим продуктом при використанні КНП є гідроферит, без оброблення – гетерополігідроксокомплекси феруму(II) і нікелю(II).

Дані потенціометричного титрування підтверджують це припущення (рис. 5). На кривій 1 при  $n=0,5$ ,  $n=1,8$  і  $n=2,0$ , а на кривій 2 при  $n = 1,3$  і  $n = 2,2$  спостерігаються чіткі піки. Тобто при осадженні без оброблення КНП можливе формування основних сульфатів ( $n=1,8$ ) і гетерополігідроксокомплексів ( $n=2,0$ ). При обробленні КНП при  $n=1,3$  утворюється ферум(III) оксигідроксид при  $n = 2,2$  – ферит нікелю.



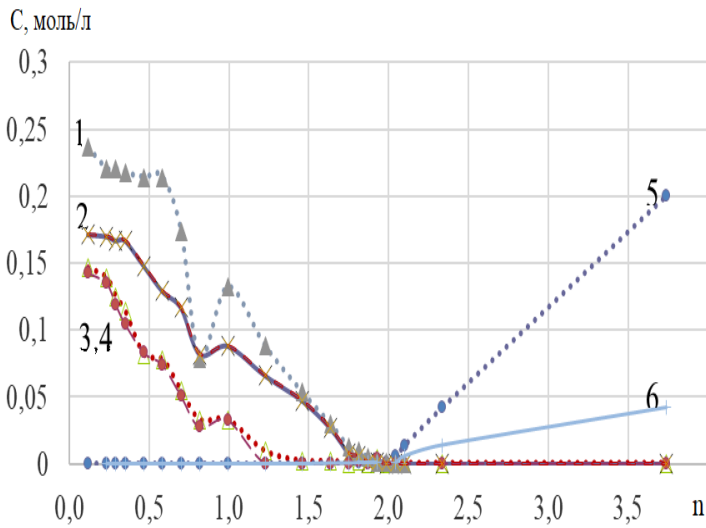


Рисунок 4 – Залежність залишкових концентрацій від мольного співвідношення  $n=[OH^-/Me^{2+}]$  в системі  $FeSO_4-NiSO_4-NaOH-H_2O$ : 1,3,5 – без додаткової обробки; 2, 4, 6 – при обробленні КНП

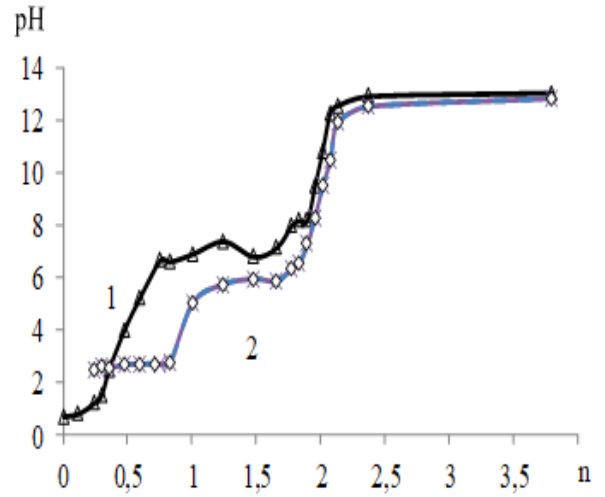
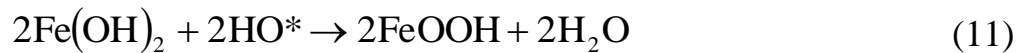
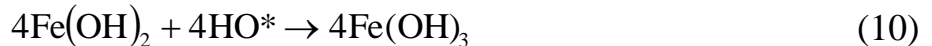
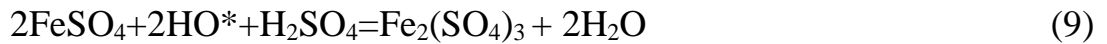


Рисунок 5 – Залежність pH від мольного співвідношення  $n=[OH^-/Me^{2+}]$  в системі  $FeSO_4-NiSO_4-NaOH-H_2O$ : 1 – без додаткової обробки; 2 – при обробленні КНП

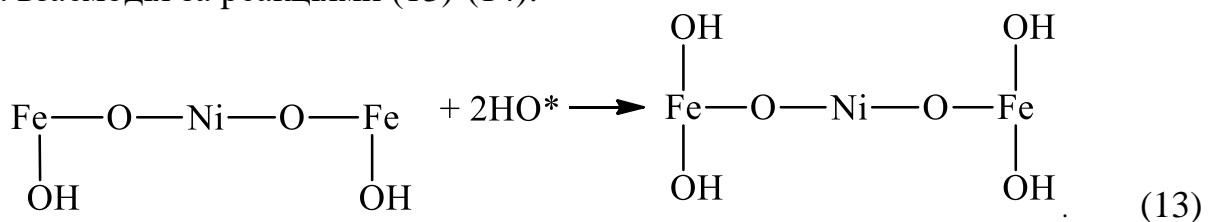


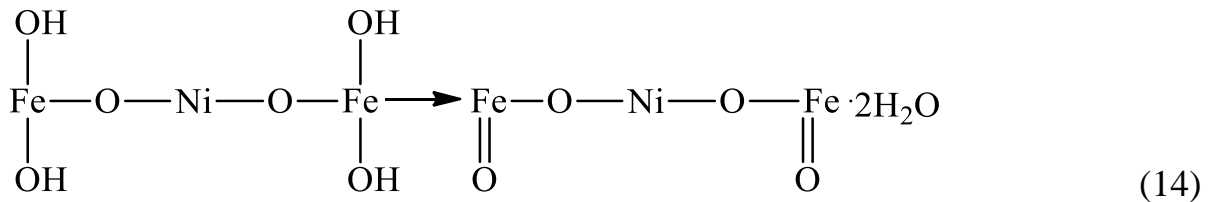
Зниження pH на ділянці 1,0–1,3 при використанні КНП пояснюється тим, що електроліз води проходить по анодному механізму відповідно до реакції:



Крім того, обробка КНП ініціює процеси окиснення  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , які призводять до зниження кислотності середовища.

Оскільки в процесі осадження іони нікелю і феруму взаємодіють з лугом з утворенням сполуки  $OH-Fe-O-Me-O-Fe-OH$ , то при феритизації відбувається наступна взаємодія за реакціями (13)-(14).





При обробленні КНП можливе також утворення ферум(III) сульфату по реакції (9), гетитоподібної структури (реакція 11) за низьких рН і фериту нікелю за реакцією (14), що пояснюється перебігом хімічних реакцій, які сприяють утворенню окислюючих агентів ініційованих КНП при рН = 10-12. При високих значеннях рН можна припустити переважний перебіг реакції (14). Швидкість перебігу реакції (13) визначає можливість утворення фериту нікелю, оскільки лімітуючою в представленій схемі є стадія окиснення двовалентних сполук феруму.

Для визначення найбільш впливових факторів були виконані експерименти з вивчення феритизації в системах  $\text{FeSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-NaOH}$ ,  $\text{FeSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-NaOH}$ ,  $\text{FeSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-NaOH}$  за допомогою повного трифакторного експерименту.

Розглянутий взаємозв'язок між магнітними властивостями в системах  $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  та  $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  показав, що намагніченість насичення і коерцитивна сила максимальні для магнітожорстких кобальтових феритів. Головними факторами впливу є вихідне рН суспензії, температура, час оброблення КНП внаслідок впливу на швидкість окислення.

Результати експериментальних досліджень показують, що магнітні властивості варіюються в основному в залежності від вихідного рН, для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при рН=8 –  $M_s=8,1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , при рН=12 –  $M_s=118,1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  намагніченість насичення змінюється від 10,12  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  (рН=8) до 108  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  (рН=11) та 51,25  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  (рН=12). Тобто для утворення шпінельної структури необхідне гальмування швидкості окиснення на першому етапі формування проміжної сполуки.

**П'ятий розділ** дисертаційної роботи присвячений визначенню впливу катіонного складу в подвійних системах  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  на магнітні характеристики феритів. Була досліджена специфічна дія плазмохімічної обробки на катіонний розподіл по підґратках фериту.

В системі  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  для діапазону зміни  $x$  в межах  $0 < x < 1$  і  $1 < x < 2$  були використані структурні формули, які узгоджуються із загальним розподілом катіонів:

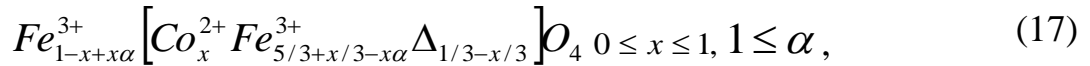
$$[\text{Co}^{2+}_\alpha \text{Fe}^{3+}_i]_A [\text{Co}^{2+}_{x-\alpha} \text{Fe}^{2+}_{1-x} \text{Fe}^{3+}_{2-i}]_B \text{O}^{2-}_4 \quad i + \alpha = 1 \quad x < 1; \quad (15)$$

$$[\text{Fe}^{3+}_{1-\alpha} \text{Co}^{2+}_\alpha]_A [\text{Fe}^{3+}_{2-x+\alpha} \text{Co}^{2+}_{1-\alpha} \text{Co}^{3+}_{x-1}]_B \text{O}^{2-}_4 \quad 1 \leq x \leq 2, \alpha \leq 1. \quad (16)$$

Для продуктів, що утворюються в обраному діапазоні складів, використання запропонованих структурних формул (15), (16) не дало

позитивного результату. Внаслідок цього було зроблено припущення, що тетраедричний вплив іонів  $Co^{2+}$  не потрібно враховувати через значні октаедричні переваги цих іонів. Крім того, визначені з даних рентгенофазового аналізу, значення параметра решітки нижче (табл. 2), наведених в літературі для феритів кобальту.

Це дає підставу припустити, що утворені в системі шпінелі мають дефектну структуру, що вміщує вакансії. Використовуючи цей підхід, був запропонований катіонний розподіл, для  $x$  менше 1, у вигляді такої структурної формули:



де  $\alpha$  – ступінь оберненості;  $\Delta$  – вакансії в кристалічній решітці.

Були визначені середні відстані між катіоном та аніоном в тетраедричних та октаедричних позиціях за рівнянням:

$$a = 2,0995d_{Td} + [5,8182(d_{Oh})^2 - 1,4107d_{Td}^2]^{1/2}, \quad (18)$$

де  $d_{Td}$  і  $d_{Oh}$  – середні відстані між катіоном та аніоном в тетраедричних і октаедричних позиціях, відповідно (табл. 2), нм;  $a$  – стала решітки, нм.

Розраховані за дифрактограмами залежності катіонного розподілу і кристалохімічних параметрів феритів кобальту від вмісту кобальту в зразках представлені в табл. 3.

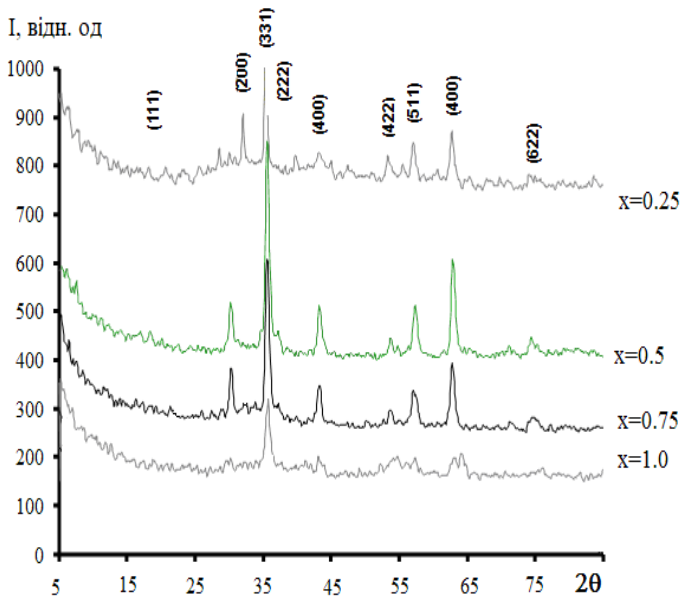
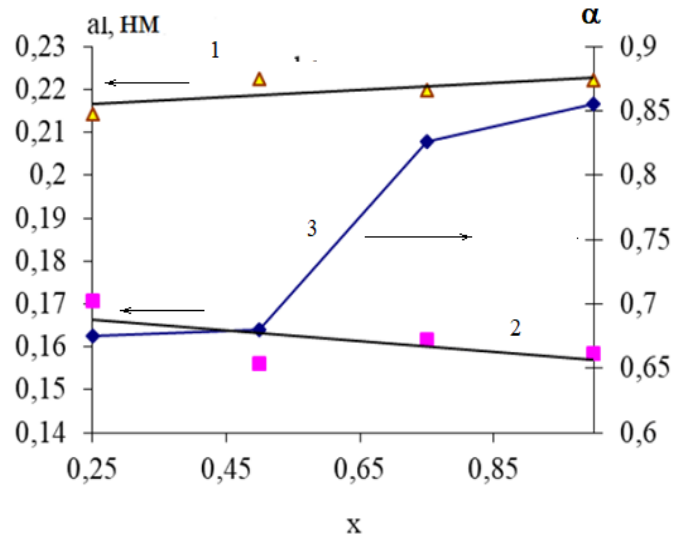
Таблиця 2 – Основні кристалохімічні показники феритів  $Co_xFe_{3-x}O_4$

x	a, А	L, А	M, %	$N_d, \text{см}^{-2}$
0,25	8,3373	418	$4,66 \cdot 10^{-4}$	$40,55 \cdot 10^{10}$
0,5	8,3154	481	$526 \cdot 10^{-4}$	$30,5 \cdot 10^{10}$
0,75	8,3382	460	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$33,3 \cdot 10^{10}$
1,0	8,3401	350	$8,64 \cdot 10^{-4}$	$8,64 \cdot 10^{10}$
Примітка: a – параметр решітки, А; L – розмір кристалітів, А; M – ступінь мікронапруженості, %; $N_d$ – густина дислокацій, $\text{см}^{-2}$				

Оскільки іонно-атомні тетраедричні і октаедричні відстані відносять до фіктивного катіона і він є середньозваженим значенням іонно-атомних відстаней катіонів, що містяться в певних позиціях, визначення розподілу катіонів за підгратками здійснювалось мінімізацією різниці між експериментальними і теоретично обчисленими сталої решітки за рівнянням (18).

Таблиця 3 – Розрахований розподіл катіонів в феритах  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 

Катіонний розподіл в фериті	x	$\alpha$	$d_{Td}$ , нм	$d_{Oh}$ , нм
$\text{Fe}_{0,919}^{3+}[\text{Co}_{0,25}^{2+}\text{Fe}_{1,581}^{3+}\Delta_{0,25}]O_4$	0,25	0,675	0,17070	0,21424
$\text{Fe}_{0,84}^{3+}[\text{Co}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{1,49}^{3+}\Delta_{0,16}]O_4$	0,5	0,68	0,15618	0,22250
$\text{Fe}_{0,869}^{3+}[\text{Co}_{0,75}^{2+}\text{Fe}_{1,297}^{3+}\Delta_{0,083}]O_4$	0,75	0,826	0,16155	0,2199
$\text{Fe}_{0,855}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}_{1,145}^{3+}]O_4$	1,0	0,855	0,15833	0,22207

Рисунок 6 – Рентгенівські дифрактограми зразків  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  отриманих за різних xРисунок 7 – Залежність ступеня оберненості шпінелі (3), октаедричних (1) і тетраедричних (2) відстаней від значення x в формулі  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 

Рентгенограми зразків ( $x=0,25-1,0$ ) мають дифракційні піки відповідні шпінелевим оксидним системам фериту кобальту (рис. 6). Встановлено, що постійна решітки синтезованої шпінелі займає проміжне місце між нормальною та оберненою і змінюється нелінійно, що пов'язано з особливостями розподілу іонів за підґратками і дефектністю структури фериту (рис. 7). Міжатомні відстані змінюються протилежно: тетраедричні відстані зменшуються, оскільки відбувається зменшення вмісту катіонів феруму, а октаедричні відстані збільшуються за рахунок зменшення кількості вакансій, крім того радіус кобальту(II) становить 0,82 А, а феруму(III) 0,64 А. Магнітні властивості характеризуються високими значеннями коерцитивної сили, що обумовлено високою магнітною анізотропією фериту кобальту (для  $x = 1$ ). З підвищенням вмісту катіонів феруму намагніченість насичення збільшується, а максимальне значення коерцитивної сили відповідає  $x=0,7-1,0$  (рис.8).

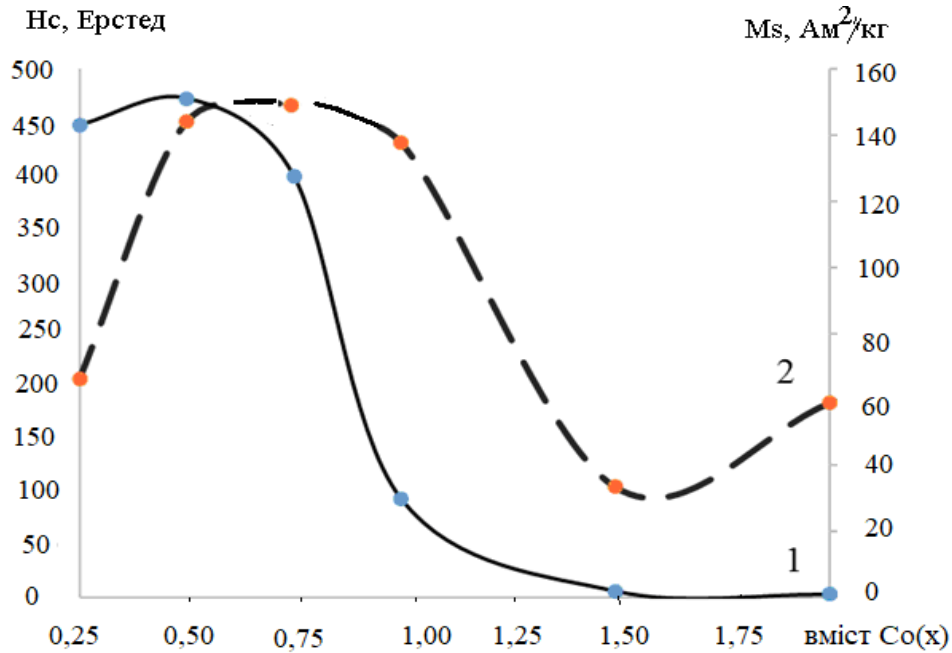


Рисунок 8 – Залежність магнітних характеристик феритів  $Co_xFe_{3-x}O_4$  від значення  $x$ : 1 – намагніченість насичення, 2 – коерцитивна сила

Було досліджено також зразки нікелевого фериту з різними співвідношеннями компонентів  $Ni_xFe_{3-x}O_4$  ( $x=0,25, 0,5, 0,75, 1,5$ ), що були отримані співсадженням гетерополігидрокомплексів та обробкою КНП. Кристалічні наночастинки  $Ni_xFe_{3-x}O_4$  зі структурою типу шпінелі утворюються у випадку, коли значення  $x$  становило від 0,25 до 1,0. Аморфні сполуки утворюються зі збільшенням значення  $x$  до 1,5. Дифракційні піки однофазного шпінельного фериту  $NiFe_2O_4$  відповідали зразкам 1-5.

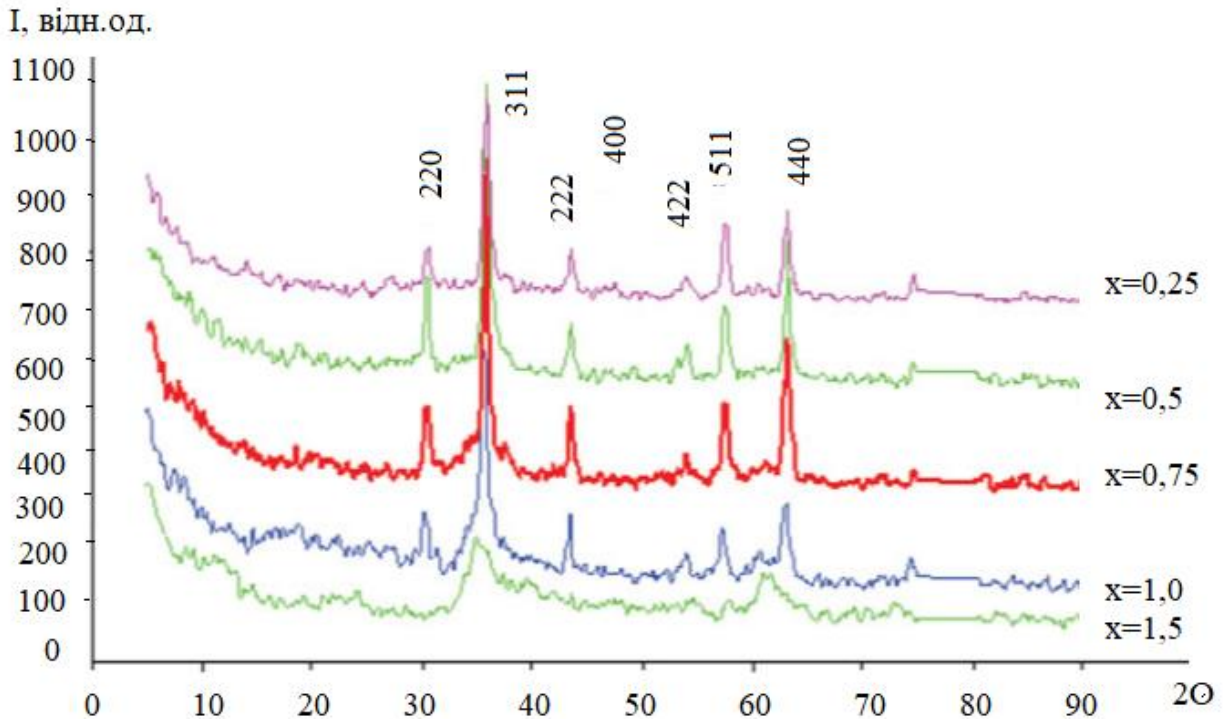


Рисунок 9 – Рентгенівські дифрактограми зразків  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ , отриманих за різних значень  $x$

Інтенсивні та широкі лінії в трьох зразках вказують на наявність високодисперсних частинок та високу кристалічність синтезованих феритних матеріалів. Середній розмір частинок, параметр решітки досліджених зразків, розрахований за допомогою рівняння Шеррера, наведено в табл. 4. Розмір кристалітів, розрахований за методом апроксимації та за рівнянням Шеррера, становив 30–60 нм.

Таблиця 4 – Хімічний склад, параметр решітки і розмір кристалітів дисперсних феритів нікелю

№ зразка	x	Хімічний склад	a, Å	L <sub>1</sub> (100), Å	L <sub>2</sub> (440), Å	L, Å	M, %
1	0,25	Ni <sub>0.25</sub> Fe <sub>2.75</sub> O <sub>4</sub>	8,3403	287	620	335	5,23 10 <sup>-4</sup>
2	0,5	Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	8,3350	390	595	457	1,01 10 <sup>-3</sup>
3	0,75	Ni <sub>0.75</sub> Fe <sub>2.25</sub> O <sub>4</sub>	8,3403	431	507	505	5,23 10 <sup>-4</sup>
4	1,0	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,3410	287	620	335	2,48 10 <sup>-3</sup>
5	1,5	Ni <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	аморфна				

Різницю в значеннях розмірів кристалітів можна пояснити шляхом переходу від кубічної до тетрагональної структури. Загально прийнятою структурою для феритів нікелю є обернена шпінель виду  $[[Fe^{3+}]_A[Fe^{3+}Ni^{2+}]_B]O_4$ . Однак розподіл катіонів виявляється чутливим до багатьох чинників. Було виявлено, що одержані під дією КНП ферити Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> є шпінеллю зі змішаною структурою. Кристалохімічна модель змішаної структури шпінелі для частинок нанодисперсного стехіометричного фериту, коли деякі іони двовалентного металу займають ділянки А, витискуючі іони Fe<sup>3+</sup> до В-підґратки має вид  $[Fe_{\alpha}^{3+}Ni_{1-\alpha}^{2+}]_A[Fe_{2-\alpha}^{3+}Ni_{\alpha}^{2+}]_B]O_4$ . Оскільки значення x змінюється в діапазоні 0 < x < 1, можливий перерозподіл як катіонів Ni<sup>2+</sup>, так і Fe<sup>2+</sup>.

Параметри решітки, що отримані експериментально і розраховані теоретично, змінюються зі збільшенням кількості катіонів нікелю в системі, що пов'язано з більшим значенням іонного радіусу Ni<sup>2+</sup> (0,69 Å) та Fe<sup>2+</sup> (0,74 Å) у порівнянні з катіоном Fe<sup>3+</sup> (0,64 Å) (табл. 4). Детальний аналіз дифрактограм дав можливість встановити розподіл катіонів нікелю по октаедричних та тетраедричних підґратках на основі зміни інтенсивностей площин (220) та (440).

На рис. 9 показана зміна інтенсивності площини (220) та (440) наночастинок Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (x=0,25; 0,5; 0,75; 1,0). У всіх зразках інтенсивність площини (440) більша, ніж площини (220). Розміщення катіонів двовалентних металів в октаедричних вузлах призводить до зменшення інтенсивності площини (220), що обумовлено меншим іонним радіусом катіонів Fe<sup>3+</sup>, які розташовані в тетрапозиціях. Співвідношення інтенсивностей показує, що зі збільшенням значення x, співвідношення I<sub>440</sub>/I<sub>220</sub> збільшується, тобто вміст двовалентних іонів в тетраедричних вузлах зменшується зі збільшенням концентрації нікелю.

Це підтверджує утворення змішаної структури шпінелі наночастинок Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>. Оскільки для обчислення ступеня інверсії шпінельної структури феритів Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> неможливе використання кристалохімічної формули

$[Fe_{\alpha}^{3+}Ni_{1-\alpha}^{2+}]_A[Fe_{2-\alpha}^{3+}Ni_{\alpha}^{2+}]_BO_4$ , була запропонована формула шпінелі виду  $[Fe_{\alpha}^{3+}Fe_{1-\alpha}^{2+}]_A[Ni_x^{2+}Fe_{2-\alpha-x}^{3+}Fe_{\alpha-x}^{2+}]_BO_4$  ( $\alpha < 1$ ,  $0 < x < 1$ ), яка передбачає наявність катіонів  $Fe^{2+}$  в октаедричних і тетраедричних підгратках та утворення структури змішаної шпінелі.

Встановлено, що ступінь інверсії шпінелі, обчисленої шляхом мінімізації різниці між теоретичними та експериментально отриманими значеннями параметра решітки, збільшується зі збільшенням вмісту нікелю (табл. 5).

Магнітні вимірювання показали петлі гістерезису для всіх зразків  $Ni_xFe_{3-x}O_4$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5$ ). Магнітні параметри, такі як намагніченість насичення ( $M_s$ ), магнітний момент ( $nB$ ), коерцитивна сила ( $H_c$ ) та анізотропія ( $K$ ), наведені в табл. 5.

Таблиця 5 – Основні магнітні характеристики зразків феритів  $Ni_xFe_{3-x}O_4$

x	$\alpha$	Кристалохімічна формула	$H_c$ , Ерстед	$M_s$ , А м <sup>2</sup> /кг	K	nB
0,25	0,26	$Fe_{0,26}^{3+}Fe_{0,74}^{2+}[Ni_{0,25}^{2+}Fe_{1,74}^{3+}]O_4$	189	97	18707	4,093
0,5	0,51	$Fe_{0,51}^{3+}Fe_{0,49}^{2+}[Ni_{0,5}^{2+}Fe_{1,5}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}]O_4$	105	90	9642,9	3,774
0,75	0,76	$Fe_{0,76}^{3+}Fe_{0,24}^{2+}[Ni_{0,75}^{2+}Fe_{1,24}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}]O_4$	110	100	11224,5	4,181
1,0	1,0	$Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$	51	51,5	2680,1	2,146
1,5	-	аморфний	5,2	6,8	36,08	0,282

Оскільки магнітні властивості безпосередньо пов'язані з розподілом катіонів за тетраедричними та октаедричними підгратками, спостерігалось збільшення намагніченості насичення, константи анізотропії (що прямо пропорційна величині магнітної насиченості та коерцитивної сили) зі збільшенням вмісту феруму.

Відомо, що дослідження магнітної структури і властивостей манган феритів виду  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  ускладнюється різноманітними варіантами розташування іонів феруму і мангану по підграткам, а також їх полівалентністю. Для дослідження були синтезовані зразки за рН=11,5 і рН=12,5. Результати розгляду отриманих зразків можна сформулювати наступним чином. Перша серія показала низькі магнітні характеристики (табл. 6), внаслідок формування структури типу магнетиту. Всі зразки включали в себе хімічно зв'язану воду в різній кількості. В обох серіях максимальна кількість води припадає на  $x = 0,4; 1,1; 1,3$ . Як видно з табл. 6, спостерігається значна відмінність в значенні намагніченості насичення в двох серіях. У серії 1 найвище значення відповідає співвідношенню 1,1 (загальна формула  $Mn_{1,0}Fe_{0,9}Mn_{0,1}O_4$ ). Найбільше значення досягалося при рН = 12,5 і співвідношенні  $x = 0,8$  ( $Mn_{0,8}Fe_{0,2}Fe_2O_4$ ). Це співвідношення відрізняється від стехіометричного співвідношення в фериті мангану. Оцінюючи намагніченість насичення можна сказати, що зразки № 1, 2, 3, 8 мають більш низькі значення намагніченості насичення внаслідок їх аморфності, а також присутності немагнітних фаз.

Таблиця 6 – Залежність основних характеристик феритів  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  від складу

№	x	Склад зразка	a, А	Розмір кристалітів, нм	T <sub>c</sub> , °C	Втрата ваги, %	I серія		II серія	
							H <sub>c</sub> , Ерстед	M <sub>s</sub> , Ам <sup>2</sup> /кг	H <sub>c</sub> , Ерстед	M <sub>s</sub> , Ам <sup>2</sup> /кг
1	1,3	Mn <sub>1.3</sub> Fe <sub>1.7</sub> O <sub>4</sub>	аморфна	–	315	11,5	36	1,300	13,0	29,62
2	1,2	Mn <sub>1.2</sub> Fe <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	аморфна	–	315	19,6	60	2,139	10,0	2,139
3	1,1	Mn <sub>1.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	аморфна	–	305	16,4	78	1,825	36,0	1,825
4	1	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,4184	48,8	320	13,4	70	1,322	41,0	37,725
5	0,9	Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>2.1</sub> O <sub>4</sub>	8,4148	52,3	280	6,7	55	1,524	3,5	64,622
6	0,8	Mn <sub>0.8</sub> Fe <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	8,4148	60,9	315	7,2	53	1,117	37,5	107,94
7	0,6	Mn <sub>0.6</sub> Fe <sub>2.4</sub> O <sub>4</sub>	8,4313	66,1	315	5,3	55	1,145	45,0	96,72
8	0,4	Mn <sub>0.4</sub> Fe <sub>2.6</sub> O <sub>4</sub>	аморфна	–	320	15,4	42	4,001	35,0	4,2
9	0,2	Mn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	8,4075	66,3	580	6,2	12,5	3,871	75,0	116,2

Примітка. T<sub>c</sub>- температура Кюрі, °C

Рентгенівські дифрактограми можна розділити на дві групи – перша зразки  $x=0,6-0,2$ , що мають однофазну кристалічну структуру, яка відповідає шпінельній фазі фериту. На рентгенограмах зразків спостерігались досить вузькі і інтенсивні характерні лінії шпінельної фази фериту. Лінії, які відносяться до додаткових фаз оксидів  $Fe_2O_3$ , і  $MnO_x$ , на рентгенограмах відсутні.

Друга група – менш кристалічні, в ній присутні кілька фаз, на рентгенограмах зразків, отриманих при більшому значенні  $x$ , лінії трохи розширені, що може свідчити про зміни в структурі фериту в порівнянні зі стехіометричним зразком. Методом РФА виявлено присутність додаткових фаз в разі підвищеного вмісту Мангану у складах. На рентгенограмах спостерігаються широкі піки, які можуть бути віднесені до відбиття від площин з індексом (311) шпінельної фази фериту. В області кутів, які відповідають положенню найбільш інтенсивних ліній для фаз  $Fe_2O_3$  ( $38,690^\circ$ ) і  $Mn_2O_3$  ( $38,399^\circ$ ), спостерігається гало малої інтенсивності, яке може свідчити про присутність в зразку фаз цих оксидів. Спостерігається також чітка кореляція магнітних характеристик і ступеня кристалічності і однорідності фериту. З огляду на те, що катіони  $Mn^{2+}$  найбільші з усіх, можна припустити, що при збільшенні значення  $x$  можливе збільшення параметра решітки.

Аналіз рентгенограм показує, що розрахований параметр кристалічної решітки  $a=8,4196$  А менше наведеного в літературних даних (для стехіометричного фериту мангану  $MnFe_2O_4$   $a = 8,511$  А, JCPDS 074–2403), що можна пояснити утворенням фериту мангану при  $pH = 12,5$  за механізмом формування магнетиту.

При окисленні  $Mn^{2+}$  утворюються вакансії, що сприяють зменшенню параметра решітки. У другій серії формувалася шпінельна структура, а поступове заміщення катіонів феруму катіонами мангану призводить до зменшення магнітних показників для співвідношення 0,4 і далі 1–1,1, що відповідає нестехіометричному фериту мангану. Аналіз зразків  $x=0,2;0,6$  дає можливість встановити, що формування сполук в другій серії відбувалося за механізмом



формування магнетиту. Викладене припущення додатково підтвердили за допомогою дериватографічного аналізу, ІЧ спектроскопії.

На ІЧ-спектрах шпінельних структур II серії існують дві основні групи характеристичних ліній, які дозволяють оцінювати тонкі структурні відмінності. Це лінії, які стосуються коливань зв'язків М-О і М-О-Н. При введенні в кристалічну структуру ферум оксиду іонів інших металів, що викликають спотворення симетрії координаційного оточення  $Fe^{3+}$  або зміну силової постійної зв'язку Fe–O, відбувається розщеплення та зміна форми ліній характеристичних коливань зв'язку Fe–O. В разі рівномірного розподілу різнорідних іонів в кристалічній решітці шпінелі спостерігається тільки зміщення максимумів смуг поглинання характеристичних коливань, що характерно для феритів в діапазоні  $x=0,2-0,8$ .

За даними скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) всі синтезовані методом КНП зразки складаються з агломерованих частинок, розміри яких змінюються від 150 нм до 1,6 мкм (рис. 10).

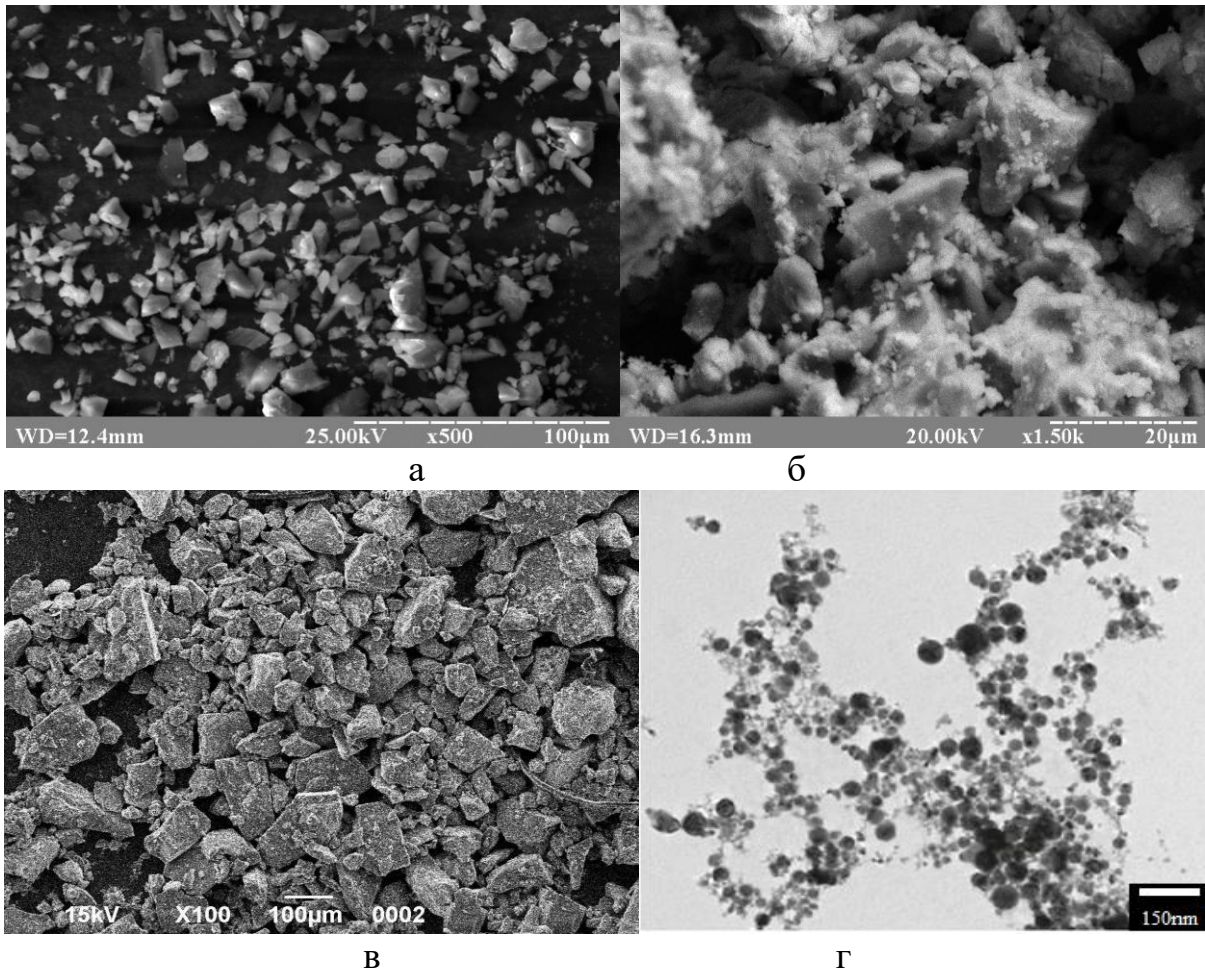


Рисунок 10 – Мікрофотографії зразків: а – ферит мангану, б – ферит нікелю, в,г – ферит кобальту

Як показує ПЕМ мікроскопія, агломерати складаються з правильних сферичних частинок розміром 50-60 нм. Тобто отримані агломеровані частинки фериту складаються з дуже дрібних первинних частинок з розмірами, які відповідають розрахованим областям когерентного розсіювання (ОКР) (табл. 2, 4).

**Шостий розділ** присвячений визначенню впливу складу в трикомпонентних системах  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (де  $0 < x < 1$  та  $0 < y < 1$ ) на магнітні характеристики феритів.

Були побудовані і реалізовані відповідні симплекс решітчасті плани проведення експерименту. У якості функцій відгуку були обрані намагніченість насичення, коерцитивна сила, резонансна індукція магнітного поля, ширина та інтенсивність ЕПР спектру, параметр решітки.

Розгляд трикомпонентних систем  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (де  $0 < x < 1$  та  $0 < y < 1$ ) показав, що  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  проявляє феримагнітну поведінку з широкою петлею гістерезису. Найбільше значення коерцитивної сили 1124 Ерстед відповідає кобальтовим феритам.

Встановлено (рис. 11), що зі збільшенням вмісту цинку намагніченість насичення і коерцитивна сила зменшуються у всіх складах. У системах  $\text{Co-Zn}$  в діапазоні 105,41–3,75  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , для  $\text{Mn-Zn}$ –111,7–3,75  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , для  $\text{Ni-Zn}$  – 26,05–3,75  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ . Збільшення концентрації катіонів  $\text{Zn}^{2+}$  викликає звуження петлі гістерезису. Заміна магнітного катіону  $\text{Co}^{2+}$  (3  $\mu\text{B}$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  (2  $\mu\text{B}$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  (5  $\mu\text{B}$ ) немагнітним катіоном цинку (0  $\mu\text{B}$ ) призводить до зменшення значень намагніченості насичення, оскільки іони  $\text{Zn}^{2+}$ , які переважно займають тетраедричні позиції, переміщуються до октаедричних позицій.

Спостерігається також зменшення

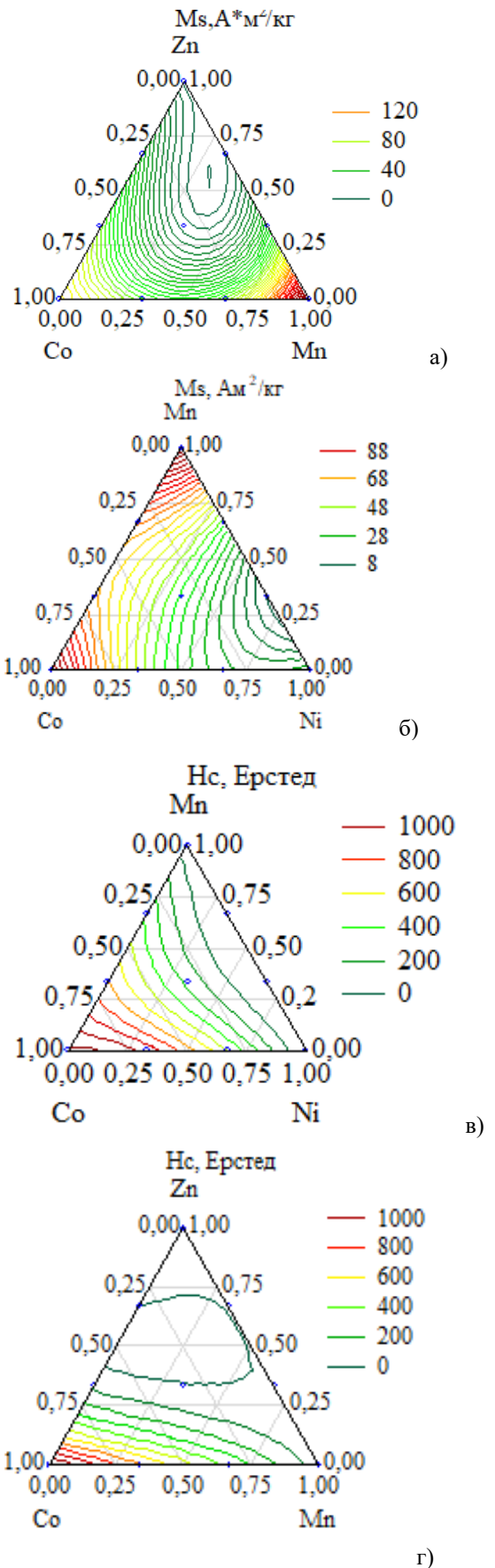


Рисунок 11 – Залежності намагніченості насичення (а,б) та коерцитивної сили (в,г) від складу феритів

розміру кристалітів внаслідок чого інтенсивність піків на рентгенограмах зменшується, тобто ступінь кристалічності феритів зменшується.

Зі збільшенням концентрації іонів мангану значно збільшується намагніченість насичення в нікель-марганцевих феритах (26,0-111,7 А·м<sup>2</sup>/кг), значення коерцитивної сили знаходиться в межах 2-10 Ерстед. Такі ж закономірності спостерігаються для кобальт-манганових феритів. Ms незначно змінюється від 105,4 до 111,7 А·м<sup>2</sup>/кг для кобальт-манганових феритів, для нікель-кобальтових феритів від 26,0 до 105,4 А·м<sup>2</sup>/кг. Оскільки катіонам Co<sup>2+</sup> відповідає більший магнітний момент, ніж катіонам Ni<sup>2+</sup> (3μВ і 2μВ відповідно) за умови, що катіони Co<sup>2+</sup> заміщують катіони Ni<sup>2+</sup> в октаедричних позиціях, спостерігається лінійне збільшення намагніченості насичення до x=0,5 в фериті Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При значенні Co<sup>2+</sup> вище 0,5 спостерігається більш швидке збільшення Ms, що обумовлено розташуванням катіонів Co<sup>2+</sup> у тетраедричних позиціях відповідно до змішаної структури шпінелі.

Для всіх розглянутих систем спостерігається кореляція між виглядом ізоліній для залежності намагніченості насичення та резонансної індукції магнітного поля від складу феритів та залежності коерцитивної сили і інтенсивності піків на ЕПР спектрах від складу. Значення резонансної індукції магнітного поля збільшується зі збільшенням вмісту катіонів кобальту та нікелю у феритах. Зменшення ширини лінії, тобто звуження похідної резонансного сигналу зі збільшенням вмісту Zn<sup>2+</sup> може бути пов'язане із спин-спіноюю взаємодією у Ni-Zn феритах. Для іонів Ni<sup>2+</sup> це може бути викликано їх перерозподілом за підґратками та зменшенням магнітного моменту октаедричної підґратки.

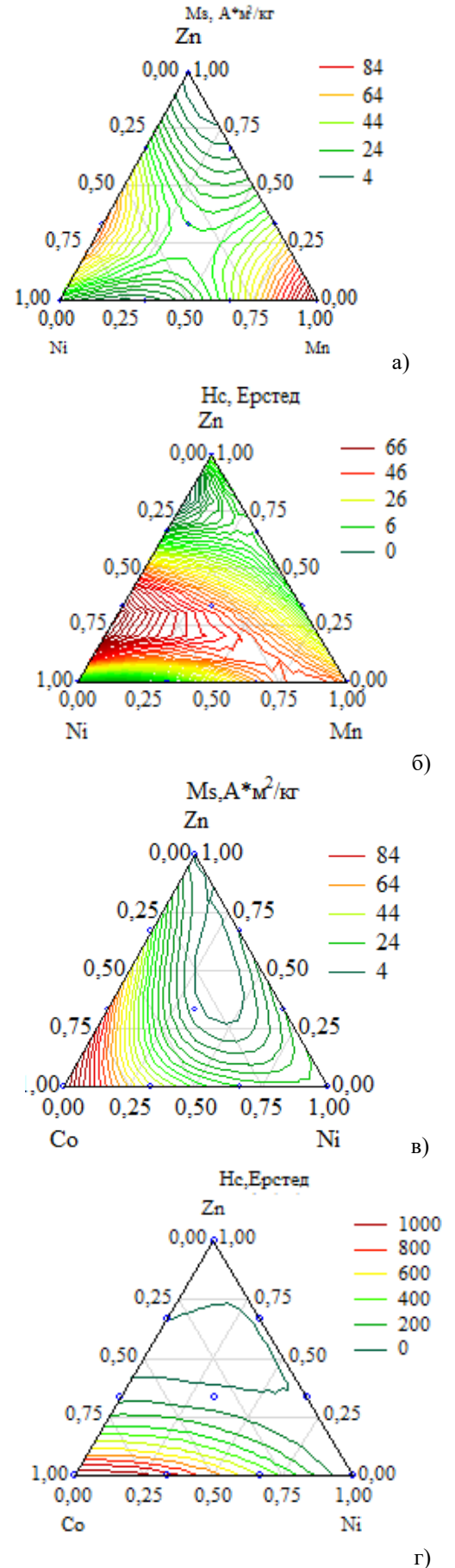


Рисунок 12 – Залежності намагніченості насичення (а,в) та коерцитивної сили (б,г) від складу феритів

В цьому розділі встановлено залежності фотокаталітичних властивостей від складу в потрійних системах, було з'ясовано вплив природи катіона в фериті на фотокаталітичну активність. Більшість наукових груп пояснюють високу каталітичну активність шпінельних феритів їх високою складовою різноманітністю, що викликає значний транспорт електронів, створюючи велику кількість окисно-відновних пар  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ . Однак, якщо виходити зі значень окисно-відновного потенціалу, враховуючи постійний вміст катіонів феруму, можна різницю властивостей пояснити з точки зору вмісту катіонів кобальту, нікелю, мангану, цинку.

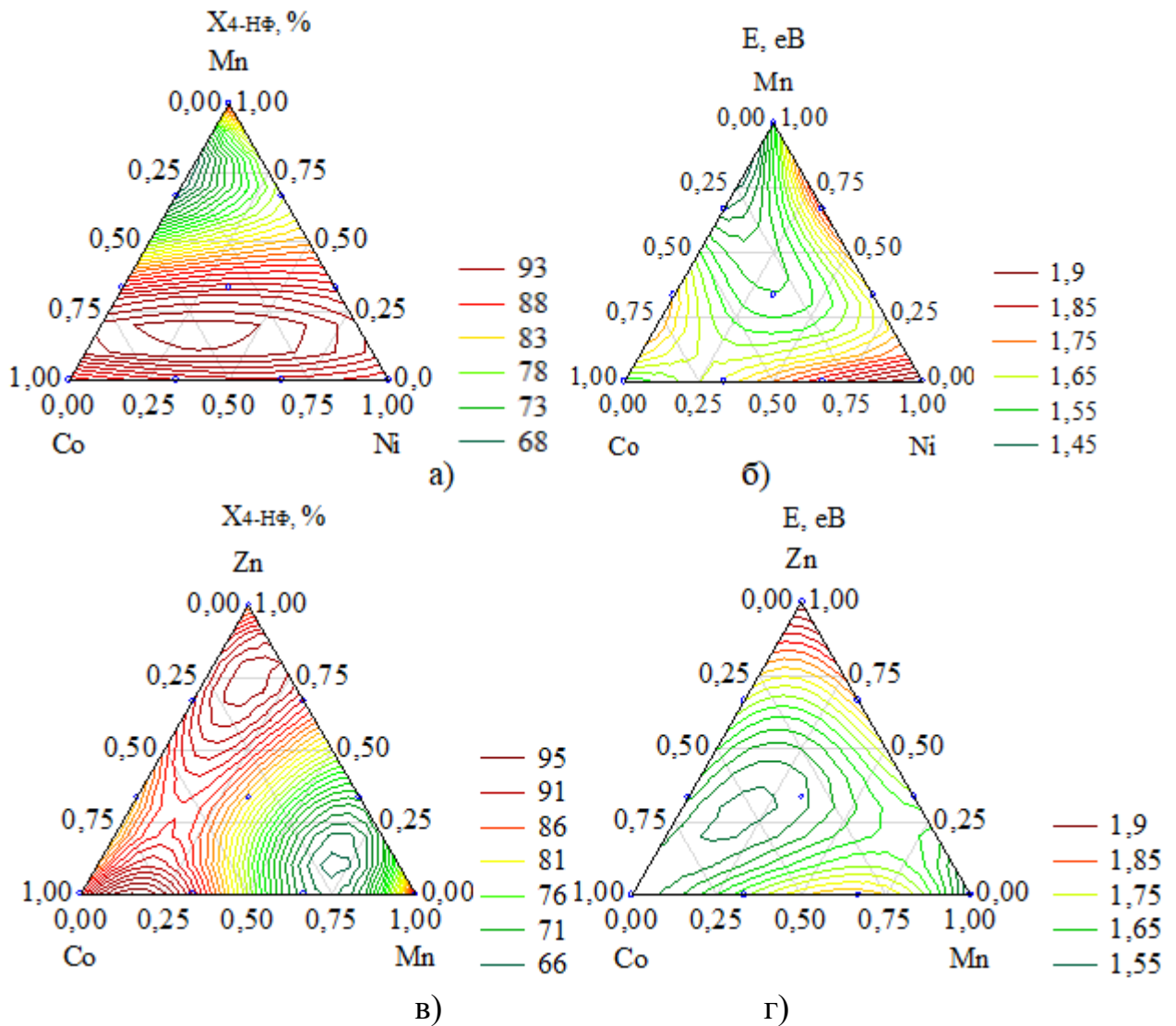
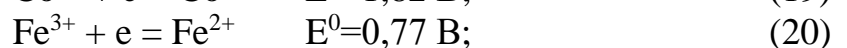
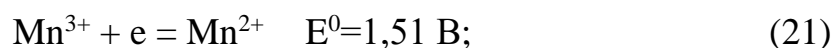


Рисунок 13 – Залежність ступеню деструкції 4-нітрофенолу (а, в) та енергії забороненої зони (б, г) від складу феритів

Наприклад,  $\text{Ni}^{2+}$  стабільний в нейтральному середовищі і складно окислюється до  $\text{Ni}^{3+}$  (реакція 22).  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$  утворюють редокс-пари:





Таким чином, припускають, що найбільшою фотокаталітичною активністю володіють ферити мангану, тому що відновлення  $\text{Mn}^{3+}$  є найбільш термодинамічно вигідним, як показують наступні рівняння:

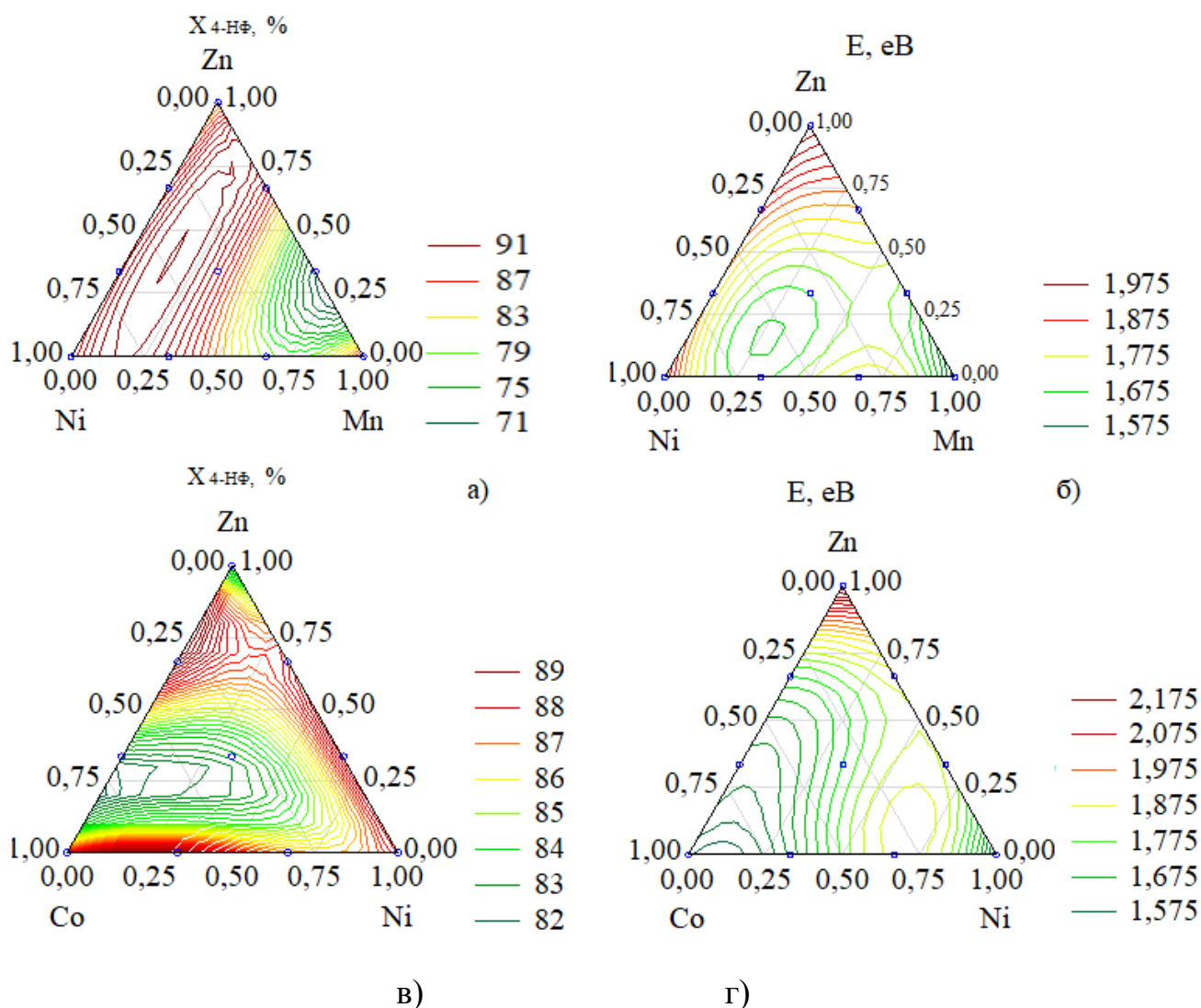
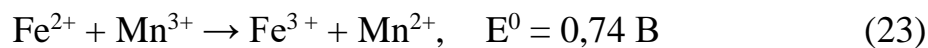
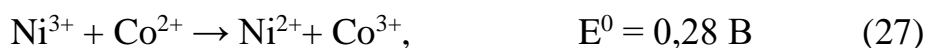


Рисунок 14 Залежність ступеню деградації 4-нітрофенолу (а, в) та енергії забороненої зони (б,г) від складу феритів

Однак, отримані експериментальні дані не узгоджуються з цими припущеннями. Рис. 13, 14 показують, що найбільш ефективними фотокатализаторами є композиції феритів кобальту та нікелю. Ферити мангану демонструють нижчий ступень деградації 4-нітрофенолу (4-НФ). Цей факт добре пояснюється, якщо виходити з перебігу окисно-відновних реакцій (26–28). Таким чином, різницю у властивостях можна пояснити з точки зору вмісту катіонів кобальту, нікелю та мангану в октаедричних підгратках.



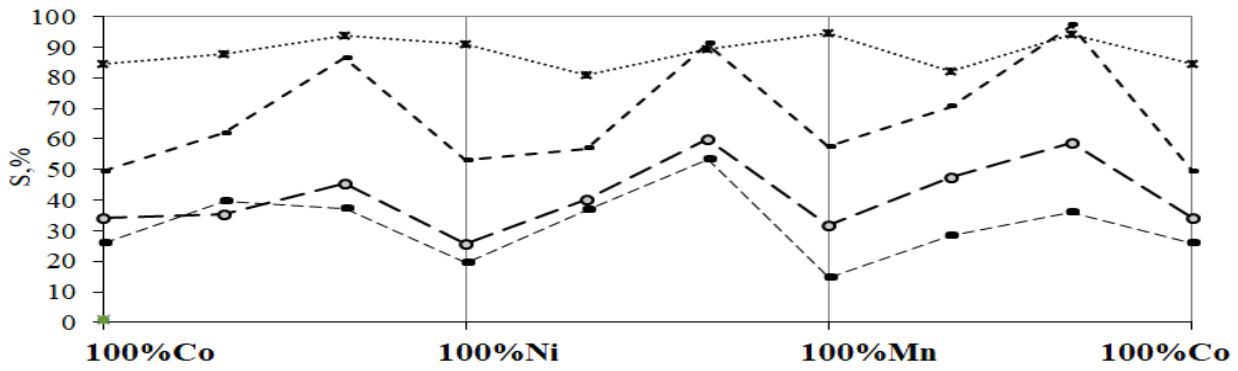
Була виявлена хороша кореляція між фотокаталітичними властивостями та енергією забороненої зони, що розрахована зі спектрів дифузного відбиття феритів (рис. 13,14). Значення ширини забороненої зони для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  становило, відповідно, 1,58 еВ, 1,55 еВ, 1,9 еВ. Зі збільшенням вмісту катіонів  $\text{Zn}^{2+}$  вона збільшується з 1,63 до 1,9 еВ. Найбільш ефективними катализаторами були композитні ферити.

Аналізуючи рис. 15, можна сказати, що для всіх органічних сполук залежності ступеня деструкції від складу мають подібний вигляд. Спостерігаються закономірності в зміні фотокаталітичної активності: низькі значення для фериту виду  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  і значно більші для подвійних і потрійних складів. Для органічних сполук, що розкладаються легше, такі закономірності менше виражені. Максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу  $\text{M}_{0,33}\text{I}\text{M}_{0,67}\text{II}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Граничне значення  $x=0,67$  відповідає максимальним значенням ступеню деструкції забруднюючих речовин, особливо для складів  $\text{M}_{0,33}\text{I}\text{Mn}_{0,67}\text{Fe}_2\text{O}_4$  і  $\text{M}_{0,33}\text{I}\text{Zn}_{0,67}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

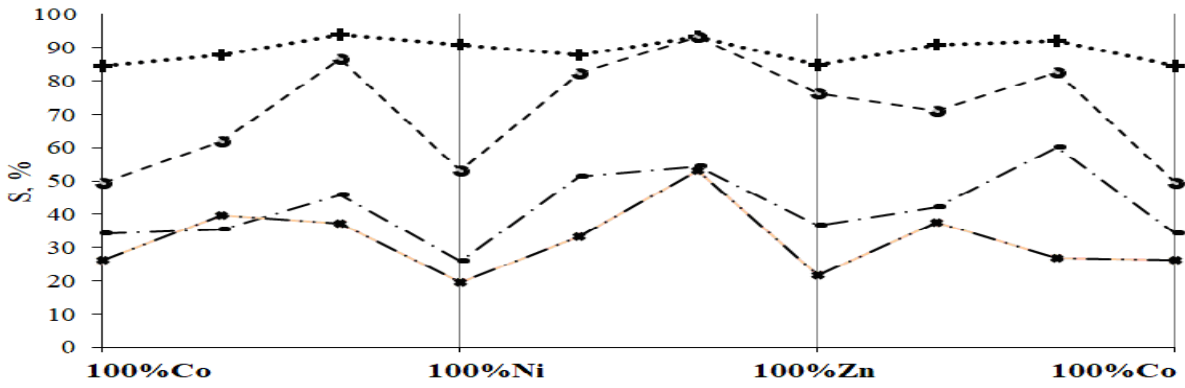
У **восьмому** розділі наведено техніко-економічне обґрунтування одержання феритів за запропонованою технологією, результати узагальнення виконаних теоретичних і експериментальних досліджень. Розроблено принципову технологічну схему і оптимізовані технологічні режими одержання феритів із водних розчинів ферум(II) сульфату та солей 3d-металів.

В даний час в Україні потужним джерелом ферум(II) сульфату гептагідрату є металургійна промисловість. Травильні розчини прокатних і метизних виробництв, можна використовувати після попередньої кристалізації, що значно здешевлює собівартість кінцевого продукту.

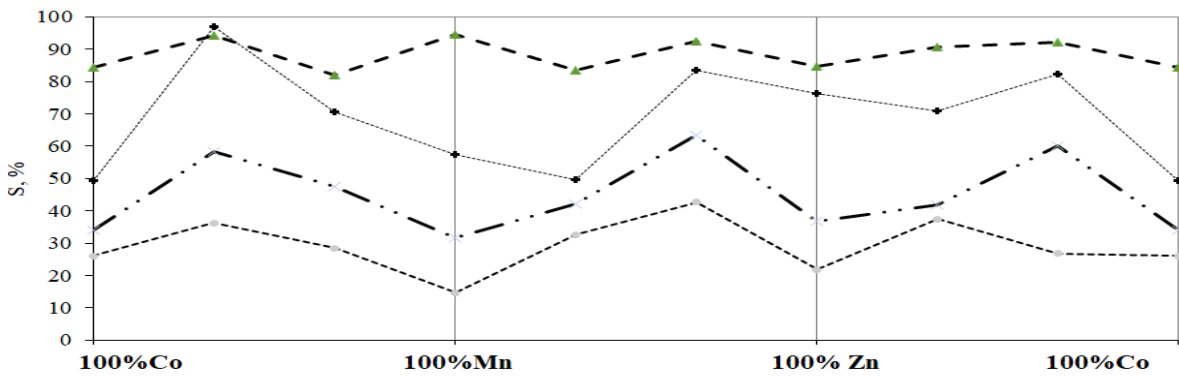
Принципова технологічна схема одержання феритних фотокатализаторів представлена на рис. 16 і вміщує стадії одержання вихідних водних розчинів ферум(II) сульфату, кобальт(II) сульфату, нікель(II) сульфату і натрій гідроксиду, приготування суспензії гетерополігідроксокомплексів, феритизацію під дією КНП, відмивання, сушіння, подрібнення готового продукту.



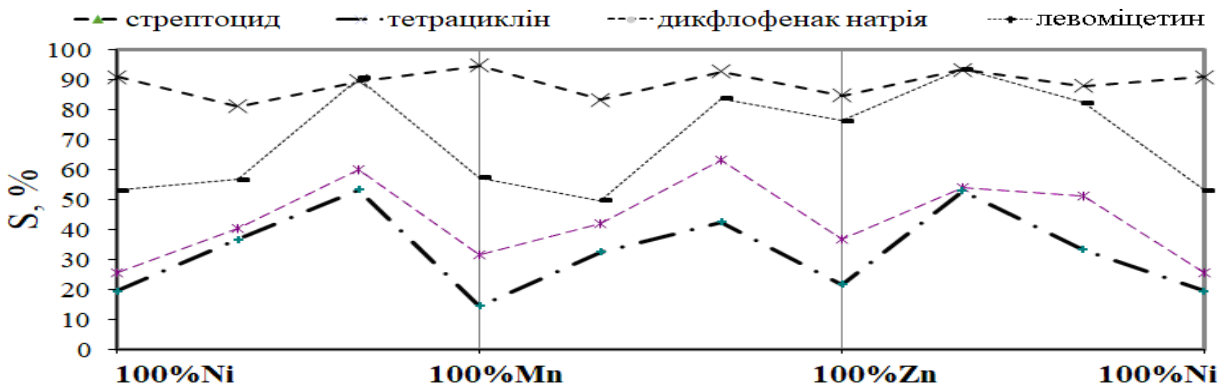
а)



б)



в)



г)

Рисунок 15 – Узагальнені залежності ступеня деструкції органічних сполук від складу: а – фотокаталізатори системи  $Co_xNi_yMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ; б – фотокаталізатори системи  $Co_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ; в – фотокаталізатори системи  $Co_xZn_yMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ; г – фотокаталізатори системи  $Ni_yZn_xMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ , (де  $0 < x < 1$  та  $0 < y < 1$ )

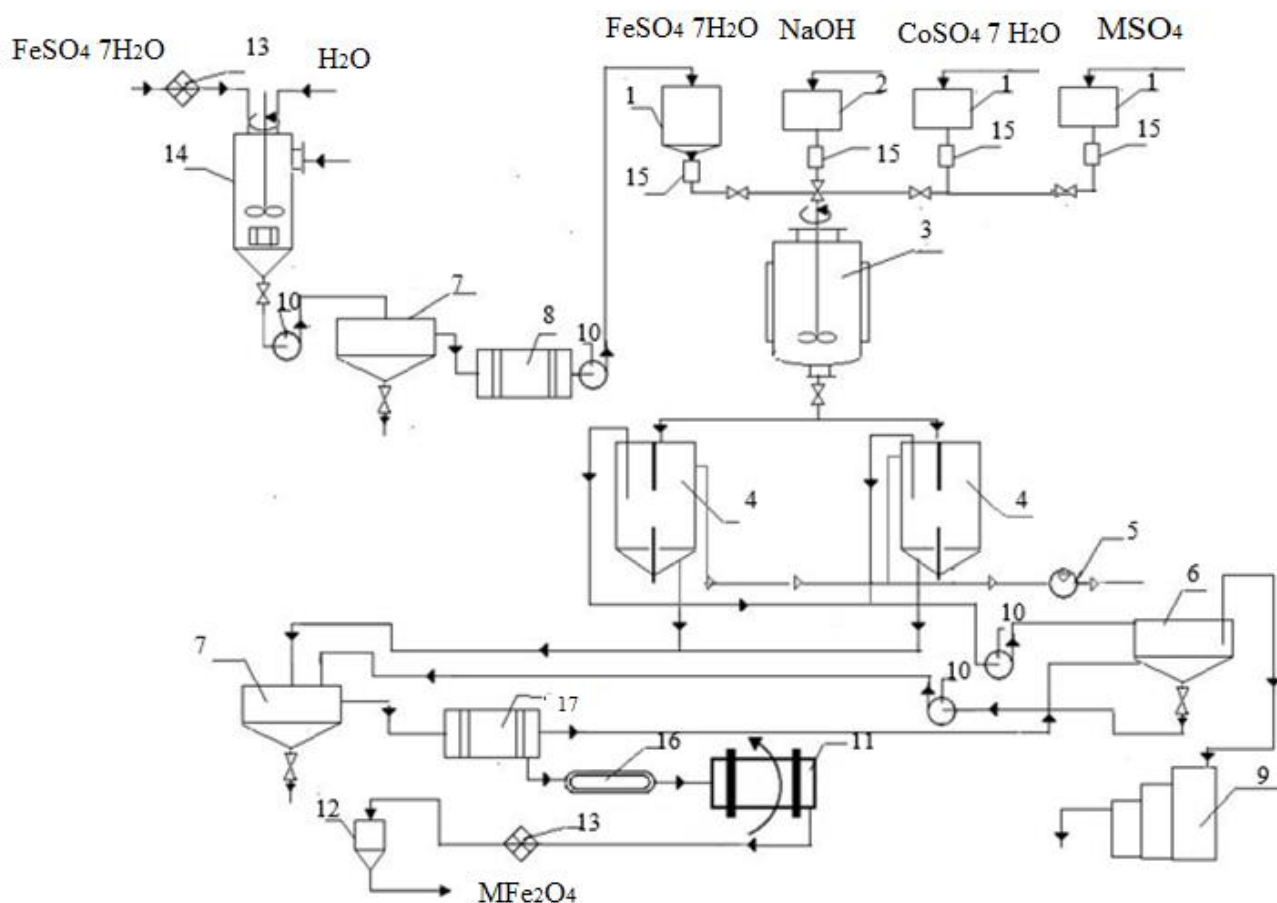


Рисунок 16 – Технологічна схема одержання феритів гідрофазним методом:  
 1 – бак з розчином солей металів; 2 – бак з натрій гідроксидом; 3 – реактор-осаджувач; 4 – плазмохімічні реактори, 5 – вакуум-насос; 6 – фільтратозбірник; 7 – збірник; 8 – фільтр-прес; 9 – каскадний відстійник; 10 – відцентровий насос; 11 – барабанна сушарка, 12 – бункер готового продукту, 13 – подрібнювач, 14 – апарат з обігрівом та мішалкою, 15 – видатковий мірник, 16 – стрічковий транспортер, 17 – магнітний фільтр

## ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних та експериментальних досліджень вирішено важливу науково-практичну проблему з визначення фізико-хімічних основ гідрофазної технології одержання феритів 3d-металів різного складу, принципів регулювання та прогнозування їх магнітних, фотокаталітичних властивостей.

Основні висновки роботи:

1. Встановлено, що процес співосадження гідроксидів ферум(II) та кобальт(II), нікель(II), манган(II), цинк, купрум(II) гідроксидів пов'язаний зі стійкістю утворених полігідроксокомплексів ферум(II) та M(II), що утворені за рахунок оксигенових або олових зв'язків. Процес спільного осадження ферум(II) гідроксиду з гідроксидами розглянутих 3d-металів можна представити наступним чином:



- співосадження, в результаті якого утворюються стійкі проміжні полігідроксокомплекси: цинк і ферум(II), нікель(II) і ферум(II), кобальт(II) і ферум(II);
- спільне осадження манган(II) і ферум(II) гідроксидів, які утворюють полігідроксокомплекси, що легко руйнуються;
- спільне осадження ферум(II) і купрум(II) гідроксидів – проміжні полігідроксокомплекси не утворюються, і осадження відбувається окремо. Ступінь співосадження гідроксидів зменшується відповідно до наступного порядку:  $Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$ .

2. На основі побудованих діаграм Пурбе встановлені теоретично розраховані області існування феритів в системах  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Zn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Mn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}$ . В ряді розглянутих катіонів область існування оксидних сполук зменшується наступним чином:  $Fe^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$ .

3. Показана можливість отримання шпінельних феритів гідрофазним методом під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Встановлено, що процес феритизації та фазовий склад кінцевих продуктів в системах, що містять декілька катіонів металів  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Zn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Cu^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Mn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ , визначається стійкістю утворених гетерополігідроксидів. Методом залишкових концентрацій, потенціометричного титрування, рН-метрії встановлено загальний механізм феритизації, що вміщує стадію утворення проміжних сполук та гідроферитів за рахунок утворення подвійних зв'язків.

4. Визначені оптимальні умови синтезу феритів під дією КНП. Застосування математичного моделювання дозволило встановити, що вихідне рН необхідно обирати виходячи зі стійкості утворених комплексних сполук. Вивчення феритизації в системі  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$  та  $Ni^{2+}-Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$  показало, що коерцитивна сила максимальна для магнітожорстких кобальтових феритів. Результати експериментального дослідження показують, що магнітні властивості варіюються в основному в залежності від вихідного рН для  $CoFe_2O_4$  при рН=8 –  $M_s=8,1 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ , при рН=12 –  $M_s=118,1 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ , для  $NiFe_2O_4$  намагніченість насичення змінюється від 10,12  $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  (рН=8) до 108  $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  (рН=11) та 51,25  $\text{Ам}^2/\text{кг}$  (рН=12). Тобто для утворення шпінельної структури необхідно оптимальне значення рН, що забезпечує гальмування швидкості окиснення на першому етапі формування проміжної сполуки.

5. Встановлено вплив складу феритів на структурні та магнітні властивості феритів  $M_xFe_{3-x}O_4$  ( $M = Co, Ni, Mn$ ). Запропоновані кристалохімічні моделі дали змогу визначити ступінь оберненості структури феритів для різного мольного співвідношення катіонів. Встановлено, що утворюється змішана структура шпінелі, зі збільшенням вмісту відповідного катіона ступінь оберненості структури шпінелі збільшується. Найбільші магнітні характеристики для феритів нікелю, кобальту та мангану відповідають співвідношенню  $x=0,75-0,8$ .

6. Встановлено вплив вмісту катіонів на фазовий склад та структурні характеристики, магнітні властивості феритів в потрійних системах  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (де  $0 < x < 1$  та  $0 < y < 1$ ). Встановлено, що середній розмір кристалітів становить 25–60 нм. Параметри решітки визначаються радіусом іона-замісника. Для феритів, що вміщують магнітні катіони, експериментально визначені значення намагніченості насичення узгоджуються з переважним впливом на магнітні властивості взаємодії тетра- та октаедричних підґраток. Спостерігається зменшення намагніченості насичення зі збільшенням вмісту катіонів цинку у системах Mn-Zn ( $111,7\text{--}3,75 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ ), Co-Zn ( $105,41\text{--}3,75 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ ). Значення коерцитивної сили найбільше для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  – 1124 Ерстед. Практично повний збіг ізоліній для графіків  $M_s = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$  і  $H_r = f(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn})$  підтверджує, що основним фактором, що визначає магнітні властивості фериту, є розподіл катіонів по підґратках.

7. Встановлено високу фотокаталітичну активність синтезованих плазмовим методом феритів, які можна використовувати як в діапазоні довжин хвиль, що відповідає сонячному випромінюванню, так і в УФ-випромінюванні. Значення ширини забороненої зони для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  становило, відповідно, 1,58 еВ, 1,55 еВ, 1,9 еВ. Зі збільшенням вмісту катіонів цинку вона збільшується з 1,63 до 1,9 еВ. Найбільш ефективними каталізаторами були композитні ферити. Встановлено, що каталітична активність феритів в реакціях деструкції органічних сполук залежить від окислювально-відновних потенціалів катіонів, що входять до октаедричних позицій. Фотокаталітична активність визначається перш за все енергією забороненої зони фериту.

8. Було визначено роль катіона в процесі деструкції органічних сполук (4-нітрофенол, метиленовий синій, левоміцетин, стрептоцид, диклофенак натрію, тетрациклін). Найбільш ефективні каталізатори – композиційні кобальт-цинк-манганвмісні ферити, при цьому вміст мангану не повинен перевищувати 0,67. Спостерігаються закономірності у зміні фотокаталітичної активності: низькі значення для одиночних феритів виду  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  і значно більші для подвійних і потрійних складів. Для органічних сполук, що розкладаються легше, такі закономірності менш виражені. Максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу  $\text{M}_{0,33}\text{M}_{0,67}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Граничне значення  $x=0,67$  відповідає максимальним значенням ступеня деструкції забруднюючих речовин для складів  $\text{M}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , де  $\text{M}^{\text{I}}=\text{Ni}, \text{Co}$ . Визначені оптимальні умови проведення деструкції органічних сполук.

9. Розроблено узагальнену технологічну схему одержання поліфункціональних феритів 3d-металів зі структурою шпінелі, яка дозволяє реалізувати розроблені технологічні процеси для виробництва каталітично активних матеріалів.

10. Розроблені магнітні фотокаталізатори пройшли апробацію в промислових умовах на ТОВ «ЛЕКОПРО», ТОВ «КПД», ПрАТ «ІНТЕРКОРН КОРН ПРОСЕССІНГ ІНДАСТРІ», КП «Дніпроводоканал». Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ при підготовці фахівців за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Frolova L. A. Investigation of co-precipitation of Fe(II) and Ni(II) hydroxides. *Materials Letters*. 2020. Vol. 275. P. 128065.
2. Frolova L. A., Khmelenko O. V. The Study of Co-Ni-Mn Ferrites for the Catalytic Decomposition of 4-Nitrophenol. *Catalysis Letters*. 2020. P. 1-12. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, синтезовані фотокаталізатори, отримані кінетичні залежності деструкції 4-нітрофенолу, побудовані діаграми ступінь деструкції-склад фотокаталізатору, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).
3. Frolova L. A. Photocatalytic activity of spinel ferrites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0.25 < x < 1$ ) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2020. Vol. 10, № 12. P. 4585–4590.
4. Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Co, Mn, Zn) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. Vol. 28, № 2. P. 202-210. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, синтезовано ферити в потрійній системі феритів Co-Mn-Zn, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).
5. Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Influence of various factors on the ferric  $\alpha$ -oxyhydroxide synthesis. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. Vol. 28, № 1. P. 61–67. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, одержані зразки гетиту, виконані та інтерпретовані експерименти).
6. Фролова Л. А. Дослідження фотокаталітичної деградації 4-нітрофенолу в присутності феритів  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Ni, Mn, Zn). *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2020. Т. 3, № 5. С. 73-79.
7. Фролова Л. А. Дослідження процесу осадження кобальт (II) гідроксиду. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2020. Т. 1, № 3. С. 115-121.
8. Фролова Л. А. Дослідження процесу співосадження ферум (II) та нікель (II) полігідроксокомплексів. *Наукоємні технології*. 2020. Т. 45, № 1. С. 92–99.
9. Фролова Л. А. Співосадження ферум(II) та кобальт(II) гідроксидів у технології одержання феритів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки*. 2020. Т. 31, № 70(2). С. 50-54.
10. Фролова Л. А. Оптимізація умов фотокаталітичного окислення 4-нітрофенолу. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2020. Т. 31, № 70(4). С. 186–190.
11. Фролова Л. А., Бутиріна Т. Є. Дослідження кольірних та антикорозійних властивостей пігментів в системі Fe-Al-Mg-O-H. *Технічні науки та технології : науковий журнал*. Чернігів: ЧНТУ. 2020. Т. 1, № 19. С. 264–271. (Особистий внесок здобувача: симплексним методом встановлено вплив складу пігментів на їх кольірні та антикорозійні властивості, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).

12. Фролова Л. А. Магнітні, структурні та фотокаталітичні властивості феритів  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ), отриманих плазмовим методом. *Наукоємні технології*. 2020. Т. 47, № 3. С. 399-406.
13. Фролова Л. А. Дослідження процесу феритизації в системі  $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}$  під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2020. Т. 31, № 70(6). С. 54-57.
14. Frolova L. A. The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2019. Vol. 9, № 5. P. 845–852.
15. Frolova L. A., Kharytonov M. M. Synthesis of Magnetic Biochar for Efficient Removal of Cr(III) Cations from the Aqueous Medium. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. P. 1–7. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована композиція магнетит-біовугілля та розроблена технологія його одержання, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).
16. Фролова Л. А. Фотокаталітична активність шпінельних феритів  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0,25 < x < 1$ ), отриманих під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2019. № 1. С. 100-104.
17. Фролова Л. А. Дослідження магнітних властивостей феритів в системі  $\text{NiO-CoO-ZnO}$ . *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2019. № 2. С. 81-85.
18. Фролова Л. А. Дослідження процесу одержання фериту купруму плазмовим методом. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Т. 30, № 69(3). С. 47–52.
19. Фролова Л. А., Півоваров О. А. Умови отримання магнетиту під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019 т. 30, № 69(5). С. 76–79. (Особистий внесок здобувача: запропоновано синтез магнетиту за плазмовою технологією, встановлено характер впливу умов синтезу на фазовий склад продуктів, підготовлено рукопис).
20. Frolova L. A., Derimova A. V. Factors controlling magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by contact low-temperature non-equilibrium plasma method. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, № 5. P. 1040–1046. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, синтезовано зразки за різних рН, температури та часу оброблення КНП, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).
21. Frolova L. A. An investigation on the synthesis of nickel aluminate. *Pigment & Resin Technology*. 2019. Vol. 48, № 6. P. 487–492.
22. Frolova L. A., Khmelenko O. V. Investigation of the Magnetic Properties of Ferrites in the  $\text{CoO-NiO-ZnO}$  Using Simplex-Lattice Design. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018, № 23. P. 1–8. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, синтез композиційних феритів, побудування діаграм склад-властивості, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).
23. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma. *Acta Physica*

- Polonica Series A*. 2018. Vol. 133, № 4. P. 1021–1023. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методологія розрахунків, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).
24. Frolova L. A., Baskevich A.S. Nickel ferrite formation at low temperature. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. Vol. 53, № 2. P. 301–305. (Особистий внесок здобувача: вибір об'єктів дослідження, синтез феритів нікелю гідрофазним методом, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).
25. Фролова Л. А. Ферити як ефективні магнітні адсорбенти для видалення катіонів хрому(III) з водних розчинів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2018. Т. 29, № 68(6). С. 92–96.
26. Фролова Л. А., Деримова А. В. Плазмохімічний синтез та магнітні властивості нанодисперсних феритів кобальту. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологія*. 2018. Т. 45, № 1321. С. 228-233. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, синтезовані дослідні зразки, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).
27. Frolova L. A., Derimova A. V. Effect of Synthesis Parameters on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Prepared by Glow Discharge Treatment. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 673, №1. P. 109–119. (Особистий внесок здобувача: формулювання задачі та об'єктів дослідження, складання та реалізація плану експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).
28. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E., Savchenko M. O. An Investigation of the Mechanism Magnetite Precipitation Using Ammonium Carbonate. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2018. Vol. 20, № 3. P. 223–228. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведені експерименти, визначені кінетичні характеристики, побудовані фазові діаграми).
29. Frolova L. A. Characterization of  $Ni_xFe_{3-x}O_4$  dispersed particles obtained by the plasma method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 661, № 1. P. 6–11.
30. Фролова Л. А., Анисимова Л. Б. Фазовые превращения в условиях гомогенного осаждения при утилизации травильных растворов. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2018. Т. 29, № 68(1). С. 194–197. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).
31. Фролова Л. А., Анісімова Л. Б. Моделювання рівноваги в системі  $Fe^{2+}$ - $SO_4^{2-}$ - $H_2O$ -ОН<sup>-</sup>. *Системні технології*. 2018. Т. 3, № 116. С. 96–103. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача, зроблено вибір об'єктів дослідження, виконані термодинамічні розрахунки, підготовлено рукопис).
32. Фролова Л. А. Використання відпрацьованих травильних розчинів для виробництва жовтих залізооксидних пігментів. *Сучасні проблеми металургії*. 2018. Т. 21, № 1. С. 81–86.
33. Frolova L. A., Derhachov M. P. The Effect of contact non-equilibrium plasma on structural and magnetic properties of  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  spinels. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12, № 1. P. 505–515. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропоновано використання КНП для синтезу феритів мангану, синтезовано зразки феритів, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).

34. Фролова Л. А., Пивоваров А. А., Анисимова Л. Б., Якубовская З. Н., Якубовский А. И. Извлечение хрома из концентрированных растворов ферритным методом. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2017. № 6. P. 110–115. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика дослідження, визначені оптимальні умови феритизації, проведена обробка та інтерпретація результатів).
35. Frolova, L. A., Pivovarov, A. A., Butyrina, T. E. Synthesis of pigments in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$  by co-precipitation method. *Pigment & Resin Technology*. 2017. Vol. 46, № 5, P. 356–361. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, методом співосадження синтезовані зразки, визначені їх колірні характеристики, за допомогою симплекс-решітчастого планування експерименту побудовані діаграми, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).
36. Frolova L. A., Derimova A. V., Khlopytskyi A. A., Galivets Y. D., Savchenko M. O. Investigation of phase formation in the system  $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 6, № 5. P. 64–68. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика дослідження, проведена обробка та інтерпретація результатів).
37. Frolova L. A., Pivovarov A. A., Tsepich E. G. Ultrasound Ferritization in  $\text{Fe}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--OH}$  System. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2016. Vol. 51, № 2. P. 163–167. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, виконано ультразвуковий синтез феритів, проведена обробка та інтерпретація результатів).
38. Frolova L. A., Pivovarov A. A. Investigation of conditions for ultrasound-assisted preparation of nickel ferrite. *High Energy Chemistry*. 2015. Vol. 49, № 1. P. 10-15. (Особистий внесок здобувача: запропоновано використання ультразвукового оброблення для синтезу феритів нікеля, запропонована оригінальна методика дослідження процесу феритизації під дією ультразвуку, проведена обробка та інтерпретація результатів).
39. Frolova L.A., Pivovarov A. A., Baskevich, A. S., Kushnerev, A. I. Structure and properties of nickel ferrites produced by glow discharge in the  $\text{Fe}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--OH}^-$  system. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014. Vol. 87, № 8. P. 1054–1059. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована плазмова технологія синтезу феритів нікелю, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).
40. Пивоваров А. А., Фролова Л. А., Цьопич Е. Г., Воробьева М. И. Получение нанодисперсных железосодержащих пигментов с использованием контактной неравновесной плазмы. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. Т. 5, № 6. С. 17–21. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, синтезовані пігменти, досліджено їх властивості, інтерпретовані результати, підготовлено рукопис).
41. Frolova L. A. Production conditions of iron oxide black from pickle liquors. *Metallurgical and Mining Industry*. 2014. Vol. 6, № 4. P. 65–69.

42. Фролова Л. А., Півоваров О. А., Цьопич О. Г. Одерження фериту нікелю з концентрованих стічних вод. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 4. С. 915-919. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, синтезовані ферити нікелю за гідрофазною технологією, запропоновано механізм феритизації, підготовлено рукопис).
43. Frolova L. A., Shapa N. N. Technology of extraction manganese compounds from the discharge water of metallurgical enterprises with the use of ultrasound. *Metallurgical and Mining Industry*. 2011. Vol. 3, № 6. P. 287-291. (Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, проведене узагальнення результатів, підготовлено рукопис).
44. Фролова Л. А., Шапа Н. Н., Чжан Г. Использование ультразвуковой обработки в технологии очистки железосодержащих сточных вод. *Збірник наукових праць НГУ*. 2010. № 35, Т. 2. С. 177–182. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).
45. Колодяжный А. Т., Фролова Л. А. Гидрофазное соосаждение гидрооксидов железа и кобальта в ультразвуковых полях. *Вестник национального технического университета «ХПИ»*. 2008. № 13. С. 30–33. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, інтерпретовані результати).
46. Смотряев Р. В., Фролова Л. А., Усатюк А. И., Галивец Ю. Д. Исследование процесса восстановления  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  при переработке жидких железосодержащих отходов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 3. С. 79–82. (Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка рукопису).
47. Фролова Л. А., Смотряев Р. В., Олейников В. Г. Исследование процесса извлечения меди и цинка из отработанного катализатора НТК-4. *Вопросы химии и химической технологии*. 2007. № 6. С. 76–79. (Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка рукопису).
48. Пат. № 120232 Україна, МПК (2006) C01G 49/00, C01G 51/00, B22F 9/16, H01F 1/11. Спосіб одержання дисперсного фериту кобальту / Фролова Л. А., Півоваров О.А.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – а 201809170; заявл.06.09.18.; опубл. 25.10.2019, Бюл. № 15. – 5 с. (Особистий внесок здобувача: обгрунтовано ідею використання контактної низькотемпературної нерівноважної плазми для синтезу фериту кобальту, запропоновано формулу винаходу).
49. Пат. КМ 141149 Україна, МПК (2006.01) B01J 20/02, B01J 20/06, B01J 20/30. Спосіб одержання гранульованого магнітного адсорбенту для вилучення важких металів зі стічних вод / Фролова Л. А., Пасенко О. О., Бутиріна Т.Є.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – и 201908867; заявл. 22.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. – 4 с. (Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).
50. Пат. КМ 141148 Україна, МПК (2006.01) B01J 20/06. Біовуглецевий магнітний сорбент для очищення води / Фролова Л. А., Бутиріна Т.Є.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – и 201908865; заявл. 22.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. – 5 с. (Особистий внесок здобувача: обгрунтовано ідею використання

контактної низькотемпературної нерівноважної плазми для синтезу композитного адсорбенту, підготовка патенту).

51. Пат. КМ № 132086 Україна, МПК (2006.01) C01F 7/56. Спосіб одержання гелевого коагулянту на основі алюмінію пентагідроксохлориду у комплексі з неорганічною сіллю / Бутиріна Т.Є., Фролова Л. А.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – u 2018 09171; заявл. 06.09.2018; опубл. 11.02.2019, Бюл. № 3. – 4 с. (Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).

52. Пат. КМ № 133400 Україна, МПК (2006.01) C02F 1/28, C02F 101/20. Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів / Фролова Л. А., Бутиріна Т.Є.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – u 2018 09165; заявл. 06.09.2018; опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7. – 5 с. (Особистий внесок здобувача: запропонована ідея використання адсорбентів для очищення стічних вод, інтерпретація результатів).

53. Пат. КМ 91876 Україна, МПК (2006.01) C01B 3/04. Спосіб одержання водню електролізом води / Півоваров О.А., Бутиріна Т.Є., Тищенко Г.П., Фролова Л.А., Трещук С.В.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ – u 201311305; заявл. 23.09.2013; опубл. 25.07.2014, Бюл. № 14 – 4 с. (Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).

54. Frolova L. A., Kushnerov O. I., Galivets Y. D. Effects of Ultrasonic Synthesis Variable on Basic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: monograph* / Eds. Fesenko O, Yatsenko L. Springer, Cham (Switzerland): Springer Proceedings in Physics, 2017. Vol. 195. P. 19–28. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика дослідження, проведена обробка та інтерпретація результатів).

55. Frolova L. A., Butyrina T. E. Investigation of the conditions of synthesis of aluminonickel spinel. *Nanocomposites, Nanostructures and Their Applications: monograph* / Eds. Fesenko O, Yatsenko L. Springer, Cham (Switzerland): Springer Proceedings in Physics, 2018. Chapter 16, Vol. 221. P. 243–250. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, визначені властивості шпінельних пігментів, запропонована методика дослідження, проведена обробка та інтерпретація результатів).

56. Frolova L. A., Derimova A. V., Prokopenko O. M., Ivanov I. I. Modeling of the destruction processes of antibiotics in drinking water by ultrasound method. *Water supply and wastewater disposal, Designing, Construction, Operation and Monitoring: monograph* / Eds. Sobczuk Y., Kowalska B. Lublin, 2020. P. 75–87. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика розрахунків з використанням COMSOL Multiphysics 5.3, проведена обробка та інтерпретація результатів).

57. Фролова Л. А., Цепич Е. В. Технология очистки никельсодержащих сточных вод. *Хімічна технологія: наука та виробництво: тези доп. I Всеукр. наук.-техн. конф. (Шостка, 7–9 листопада 2011)*. Шостка, 2011. С. 45. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропоновано використання в якості сировини концентрованих нікельвмісних



стічних вод, проведена обробка та інтерпретація результатів, підготовлено тези).

58. Frolova L. Tecnology of sewages treatment from manganese compounds using ultrasounds. *Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods*:theses add. NATO ATCourse (Huelva, Spain, October 3-7, 2011). Huelva, 2011. С. 56.

59. Frolova L. Recuperation of etching solutions with obtaining pigments on the basis of ferrum oxide. *Enviromental security for southeast Europe and Ukraine*: theses add. NATO Advanced Research Workshop (Dnepropetrovsk, Ukraine, May 16-19, 2011). Dnepropetrovsk, 2011. С. 53.

60. Фролова Л. А., Захарченко Н. М., Манн Е. В. Исследование условий получения магнетита из отработанных травильных растворов. *Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України: збірник статей VII Всеукр.наук.-практ. конф. (Запоріжжя, 15 грудня 2011). Запоріжжя, 2011, С. 67-70. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача, зроблено вибір об'єктів дослідження, встановлена залежність фазового складу від умов синтезу, проведена обробка та інтерпретація результатів).*

61. Frolova L., Furman O. Ultrasonic synthesis of bioceramics based on magnetite. *Strategy of Quality in Industry and Education*: report theses III International Conference (Varna, June 8 -15, 2012). Varna (Bulgaria), 2012. Vol.1. P. 157-159. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика дослідження, підготовлено тези).

62. Фролова Л. А., Бутырина Т. Е., Таран В.А., Лавринюк Е.В. Оптимизация составов пигментов на основе оксидов переходных металлов. *Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні: тези доп. наук.-техн. конф. (Дніпропетровськ, 26-28 березня 2013). Дніпропетровськ, 2013. С. 24. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, запропоновано варіювання концентрації та природи катіонів перехідних металів для регулювання властивостей пігментів, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез).*

63. Фролова Л.А., Цепич Е.Г. Совместная утилизация железо- и никельсодержащих сточных вод ферритным методом с использованием низкотемпературной контактной неравновесной плазмы. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: тези доп. II Міжн. наук.-практ. конф. (Шостка, 27–29 листопада 2014). Шостка, 2014. С. 83. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована технологія з використанням відходів чорної металургії в якості сировини, проведена обробка та інтерпретація результатів).*

64. Frolova L. A., Tsepich E. G., Shilo A. N., Voronova N. A. Ultrasonic synthesis nanostructures magnetite. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015)*:theses add. 3th International research and practice conference (Lviv, Ukraine, August 26 – 29, 2015). Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2015. P. 60.(Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, досліджено вплив УЗ-випромінювання на формування магнетиту, проведена обробка та інтерпретація результатів).

65. Фролова Л. А., Цепич Е. Г. Получение никельсодержащих пигментов. *Хімія та сучасні технології 2015*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф. аспірантів та молодих вчених (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С. 134. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів, підготовлено тези доповідей).
66. Шило А. М., Фролова Л. А. Утилизация отходов травления стали с получением красного пигмента. *Наукова Україна*: тези доп. Всеукр. студ. конф. (Дніпропетровськ, 25 травня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С.279-280. (Особистий внесок здобувача: обгрунтовано можливість використання відходів травлення сталі в якості сировини, інтерпретація результатів, підготовка тез).
67. Фролова Л. А., Цепич Е. Г., Кашкальда Н. И., Галивец Ю. Д. Очистка сточных вод с получением дисперсных ферритов-хромитов под действием контактной неравновесной плазмы. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техніч. конф. (Дніпропетровськ, 30 вересня – 2 жовтня 2015). Дніпропетровськ, 2015. С. 133. (Особистий внесок здобувача: обгрунтовано можливість одержання феритів з концентрованих стічних вод, проведено обробку результатів, підготовано тези).
68. Frolova L. A., Kushnerev A. I., Galivets Y. D., Tsepich E. G. Peculiarities of cobalt ferrite nanopowders synthesis with using contact nonequilibrium plasma. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)*:theses add. 4th International research and practice conference (Lviv, Ukraine, August 24 – 27, 2016). Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2016. P.70. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача дослідження, запропонована технологія одержання висококоерцитивних феритів, проведена обробка та інтерпретація результатів, підготовлені тези).
69. Frolova L. A., Derimova A. V., Kushnerov O. I. Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Ultrasonic Wave-Assisted Technology. *Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory (DIPED)*: theses add. IEEE XXII International Seminar/Workshop (Dnipro, September 25–28, 2017). Dnipro, 2017. P. 111-114. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропоновано використання УЗ-випромінювання для синтезу феритів кобальту, проведена обробка та інтерпретація результатів).
70. Frolova L. A., Shpatakova R. V., Kushnerov O. I. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by contact low-temperature non-equilibrium plasma method. *Applied Physics (YSF-2017)*: theses add. IEEE International Young Scientists Forum (Lviv, October 17-20, 2017). Lviv, 2017. P. 319–322. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, встановлено залежність магнітних властивостей  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  від умов оброблення КНП, інтерпретація результатів).
71. Frolova L. A., Shpatakova R. V., Derimova A. V. Hydrophase ferritization activation in  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{OH}^-$  system. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017)*: theses add. IEEE 7th International Conference (Odesa, September 10–15, 2017). Odesa, 2017. P. 138–141. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика дослідження формування  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , проведена обробка та інтерпретація результатів).

72. Frolova L. A., Derimova A. V., Savvin A.V., Prokopenko O. M. Recuperation of etching solutions with obtaining pigments on the basis of ferrum oxide. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017)*: theses add. IEEE 7th International Conference (Odesa, September 10–15, 2017). Odesa, 2017. P. 124–127.

(*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, встановлено вплив складу на функціональні характеристики пігментів, проведена обробка та інтерпретація результатів*).

73. Frolova L. A., Derimova A. V., Butyrina T. E. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis with using contact non-equilibrium plasma. *Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2017)*: theses add. 5th International Conference (Lviv, 29 May–2 June 2017). Lviv, 2017. P. 225.

(*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, встановлено залежність магнітних властивостей  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  від умов синтезу, підготовлено тези доповіді*).

74. Shelest Yu., Frolova L., Sedina N. The study of the influence of the contact non-equilibrium plasma on the nickel ferrites formation. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017)*: theses add. 4th International research and practice conference (Chernivtsi, August 23 – 26, 2017). Chernivtsi, 2017. P. 281.

(*Особистий внесок здобувача: визначено вплив КНП на формування фериту нікелю, узагальнені результати, підготовлені тези доповіді*).

75. Фролова Л. А., Акульшина И.А. Очистка сточных вод с получением цинк-хромовой шпинели. *Хімія та сучасні технології*: тези доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф. аспірантів та молодих вчених (Дніпропетровськ, 26-28 квітня 2017). Дніпропетровськ, 2017. С. 56. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано метод одержання шпінелей зі стічних вод, проведена обробка та інтерпретація результатів, підготовлено тези доповідей*).

76. Derimova A. V., Frolova L. A. Effect of the Partial Substitution of Fe by Ni on the Structure of Nanocrystalline  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  Ferrites Obtained by Co-Precipitation. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2018)*: abstracts of the IEEE 8th International Conference (Odesa, September 9–14, 2018). Odesa, 2018, P. 01SPN16.

(*Особистий внесок здобувача: запропонована методика дослідження впливу вмісту катіонів нікелю на магнітні властивості феритів, проведена обробка та інтерпретація результатів, підготовлені тези доповіді*).

77. Фролова Л. А., Деримова А. В., Самойленко О. Ю. Получение сине-зеленых шпинельных пигментов. *XX Ukrainian conference on inorganic chemistry*: abstracts of the XX Ukrainian conference on inorganic chemistry (Dnipro, September 20–23, 2018). Dnipro, 2018. P. 164.

(*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика одержання шпінельних пігментів, проведена обробка та інтерпретація результатів*).

78. Derimova A. V., Frolova L. A., Kozhura O. V., Kharytonov M. M. Technological and environmental aspects of utilization of hydrolytic sulfuric acid of production of pigment titanium dioxide. *Applied Biotechnology in Mining: Proceedings of the*

International Conference (Dnipro, April 25-27, 2018). Dnipro: National Technical University “Dnipro Polytechnic”, 2018. P. 89.

(*Особистий внесок здобувача: проведена обробка та інтерпретація результатів*).

79. Frolova L. A., Derimova A. V. Influence of Various Factors on the Magnetite Synthesis. *Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. abstracts of the IEEE 39th International Conference (Kyiv, April 16–18, 2019). Kyiv, 2019. P. 288–291.

(*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика дослідження, проведена обробка і узагальнення результатів, підготовлена доповідь*).

80. Frolova L. A. Magnetic properties of Ni-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles obtained by the plasma method. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019)*: abstracts of the International research and practice conference (Kyiv, August 27 – 30, 2019). Kyiv, 2019. P. 451.

81. Derimova A. V., Frolova L. A. Mathematical Modeling of the Process of Catalytic Oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  Ions by Oxygen in Sulfuric Solutions. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2019)*: abstracts of the IEEE 9th International Conference (Odesa, September 15-20, 2019), Odesa (Ukraine), 2019. P. 02TM11-5.

(*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведена інтерпретація результатів, підготовлені тези доповіді*).

82. Frolova L., Derimova A., Cherkasova M., Prybega N. Study of the Process of Obtaining Copper Ferrite by Treatment Contact Non-Equilibrium Low Temperature Plasma. *Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2019)*: abstracts of the IEEE 9th International Conference (Odesa, September 15-20, 2019). Odesa (Ukraine), 2019. P. 01SSAN19-3.

(*Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, запропоновано використання КНП для синтезу феритів купруму, проведена обробка та узагальнення результатів, підготовлені тези доповіді*).

83. Черкасова М. О., Прибега М. С., Фролова Л. А., Пасенко О. О. Дослідження адсорбційного очищення стічних вод від катіонів хрому. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: тези доп. VI Міжнар.наук.-практ. конференції (Київ, 14 – 15 листопада 2019). Київ, 2019. С. 213–214.

(*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, обгрунтовано використання адсорбентів з магнітними властивостями, проведена обробка та інтерпретація результатів, підготовлені тези доповіді*).

84. Frolova L. A., Butyrina T. E. Effect of Plasma-Chemical Synthesis Parameters on the Magnetic Properties of ferrite  $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*: abstracts of the IEEE 40th International Conference (Kyiv, Ukraine, April 22-24, 2020). Kyiv, 2020. P. 95-99.

(*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика дослідження, виконані експерименти, проведена обробка та інтерпретація результатів, підготована доповідь*).

85. Frolova L. A., Kharytonov M. M., Klimkina I. I., Kovrov O. S., Koveria A. S. Adsorption purification of waste water from chromium by ferrite manganese. *RMGET–Conferences Essays of Mining Science and Practice*: E3S Web of International

Conference Essays of Mining Science and Practice, 2020. Vol. 168, Article № 00026. P. 1-8. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, запропонована методика дослідження, проведені дослідження адсорбційних властивостей фериту мангану, визначені кінетичні характеристики, підготовлена доповідь*).

86. Frolova L. A. Investigation of the process precipitation of Fe-Co layered double hydroxides. *Функціональні матеріали для інноваційної енергетики: тези доп. II Міжнар. конф. (Київ, Україна, 25–27 травня 2020). Київ, 2020. С. 25.*

#### АНОТАЦІЯ

**Фролова Л. А. Фізико-хімічні основи гідрофазної технології одержання шпінельних феритів 3d-металів.** – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – «технологія неорганічних речовин». – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2021.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ гідрофазної технології одержання феритів 3d-металів різного складу, принципів регулювання та прогнозування їх магнітних, фотокаталітичних властивостей.

Встановлено, що процес співосадження гідроксидів ферум(II) та кобальт(II), нікель(II), манган(II), цинк, купрум(II) гідроксидів пов'язаний з утворенням аквакомплексів і формуванню передструктур різної стійкості.

Запропоновано і експериментально обґрунтовано механізм феритизації під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП). Ступінь однорідності і кристалічності феритів, що утворюються в умовах їх подальшого окиснення, зменшується відповідно до наступного порядку:  $Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$ . Визначено, що в системах  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$  та  $Ni^{2+}-Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$  намагніченість насичення значно залежить від рН, температури та часу оброблення КНП. Головним фактором впливу є вихідне рН оброблюваної суспензії, внаслідок можливості регулювання швидкості окиснення. Запропоновано кристалохімічні моделі для феритів  $M_xFe_{3-x}O_4$ , де  $M=Ni, Co$ , та встановлено, що зі збільшенням значення  $x$  ступінь оберненості шпінелі збільшується.

Встановлено вплив вмісту катіонів на фазовий склад, структурні характеристики, магнітні і фотокаталітичні властивості феритів в потрійних системах  $Co_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ,  $Co_xNi_yMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ,  $Co_xZn_yMn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ,  $Ni_yZn_xMn_{1-x-y}Fe_2O_4$  (де  $0 < x < 1$  та  $0 < y < 1$ ). Максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу  $M^{I}_{0,33}M^{II}_{0,67}Fe_2O_4$ , де  $M^{II}=Zn, Mn$ ,  $M^I=Co, Ni$ .

Створено фізико-хімічні основи технології одержання феритів 3d-металів. Розроблено ефективну технологічну схему.

*Ключові слова: ферити, фотокаталізатор, співосадження, подвійні шаруваті гідроксиди, феритизація, структура шпінелі, наночастинки, намагніченість насичення, коерцитивна сила*

## АННОТАЦИЯ

**Фролова Л. А. Физико-химические основы гидрофазной технологии получения шпинельных ферритов 3d-металлов.** – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – «технология неорганических веществ». – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепро, 2021.

Диссертация посвящена разработке научных основ гидрофазной технологии получения ферритов 3d-металлов различного состава, принципов регулирования и прогнозирования их магнитных, фотокаталитических свойств.

Установлено, что процесс соосаждения гидроксидов железа(II) и гидроксидов кобальта(II), никеля(II), марганца(II), цинка, меди(II) связан с образованием аквакомплексов и формирования предструктур различной стойкости. Определены закономерности образования фаз при использовании осадителей различной природы (карбамида, аммоний гидрокарбоната, аммоний карбоната).

Степень однородности и кристалличности ферритов, образующихся в условиях их дальнейшего окисления, уменьшается в следующем порядке:  $Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$ . Показана возможность получения шпинельной структуры ферритов гидрофазным методом под действием контактной неравновесной низкотемпературной плазмы (КНП). Предложен и экспериментально обоснован механизм ферритизации под действием КНП. Установлено, что скорость процесса ферритизации и фазовый состав конечных продуктов в системах, содержащих несколько катионов металлов  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Zn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Cu^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Mn^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ , определяются устойчивостью образованных гетерополигидроксидов. Установлена зависимость фазового состава соединений от условий проведения процесса.

Определено, что в системах  $Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ ,  $Ni^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$  и  $Ni^{2+}-Co^{2+}-Fe^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$  намагниченность насыщения и коэрцитивная сила максимальны для кобальтовых ферритов. Коэрцитивная сила полученных образцов существенно зависит от их химического состава, и прямо пропорциональна содержанию катионов кобальта в составах. Намагниченность насыщения значительно зависит от pH ферритизации, температуры и времени обработки КНП. Главным влияющим фактором является исходное pH обрабатываемой суспензии за счет возможности регулирования скорости окисления.

На основе предложенных кристаллохимических моделей определено распределение катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим подрешеткам в системах ферритов  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ,  $Co_xFe_{3-x}O_4$  ( $0 < x < 1$ ). Установлены основные кристаллохимические показатели ферритов  $M_xFe_{3-x}O_4$ , где  $M=Ni, Co$ . С уменьшением значения x степень обращенности шпинели уменьшается, что

приводит к увеличению магнитных свойств в случае когда металл, имеет магнитный момент меньше, чем у  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\mu(\text{Ni}^{2+}) = 2$ ,  $\mu(\text{Co}^{2+}) = 3$ .

Установлено влияние содержания катионов на фазовый состав и структурные характеристики, магнитные свойства ферритов в тройных системах  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (где  $0 < x < 1$  и  $0 < y < 1$ ). Для ферритов цинка наблюдается уменьшение намагниченности насыщения с увеличением содержания катионов цинка в системах Mn-Zn (111,7-3,75 А·м<sup>2</sup>/кг), Co-Zn (105,41-3,75 А·м<sup>2</sup>/кг), Ni-Zn (26,05-3,75 А·м<sup>2</sup>/кг). Значение коэрцитивной силы максимально для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  – 1124 Эрстед.

Определена фотокаталитическая активность синтезированных плазменным методом ферритов. Значение ширины запрещенной зоны для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  составляет соответственно 1,58 эВ, 1,55 эВ, 1,9 эВ. Установлено, что все  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ферриты и  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) имеют высокую каталитическую активность. Установлено, что каталитическая активность ферритов в реакциях деструкции органических соединений зависит от окислительно-восстановительных потенциалов катионов, входящих в октаэдрические позиции. Фотокаталитическая активность определяется, прежде всего, шириной запрещенной зоны феррита. Степень деструкции органических соединений составляет 65-99%.

Наиболее эффективные катализаторы – композиционные кобальт-цинк-марганецсодержащие ферриты, при этом содержание марганца не должно превышать 0,67. Максимальная фотокаталитическая активность соответствует общему составу  $\text{M}^{\text{I}}_{0,33}\text{M}^{\text{II}}_{0,67}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , где  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Mn}$ ,  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Co}, \text{Ni}$ .

Созданы физико-химические основы гидрофазных технологий получения ферритов 3d-металлов. Разработана эффективная технологическая схема.

*Ключевые слова: ферриты, фотокатализатор, соосаждение, двойные слоистые гидроксиды, ферритизация, структура шпинели, наночастицы, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила*

## SUMMARY

**Frolova L.A. Physico-chemical bases of hydrophase technology of production of spinel ferrites of 3d-metals.** – Qualification scientific work as a manuscript.

The dissertation for a scientific degree of doctor of technical sciences on the specialty 05.17.01 – «technology of inorganic substances». Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, 2021.

The dissertation is devoted to the development of scientific bases of hydrophase technology of obtaining ferrites 3d-metals of different composition, principles of regulation and forecasting of their magnetic, photocatalytic properties.

It is established that the process of coprecipitation of hydroxides of iron(II) and cobalt(II), nickel(II), manganese(II), zinc, copper(II) hydroxides is associated with the formation of aqueous complexes and the formation of a structure different stability.

The mechanism of ferritization under the action of contact nonequilibrium low-temperature plasma (CNP) is proposed and experimentally substantiated. The degree of homogeneity and crystallinity of ferrites formed under conditions of their further oxidation decreases in the following order:  $\text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ .

It is determined that in the systems  $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  and  $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  the saturation of the magnetization significantly depends on the pH of processing, temperature and processing time of CNP. The main factor of influence is the initial pH of the treated suspension, due to the possibility of adjusting the oxidation rate. Crystal chemical models for ferrites  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , where  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ , are proposed, and it is found that the degree of spinel inversion increases with increasing value of  $x$ .

Influence of cation content on phase composition, structural characteristics, magnetic and photocatalytic properties of ferrites in ternary systems  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_y\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (where  $0 < x < 1$  and  $0 < y < 1$ ) is established. The maximum photocatalytic activity corresponds to the total composition of  $\text{M}^{\text{I}}_{0,33}\text{M}^{\text{II}}_{0,67}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , where  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Mn}$ ,  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Co}, \text{Ni}$ .

Physico-chemical bases of technology of production of 3d-metal ferrites are created. An effective technological scheme has been developed.

*Keywords: ferrites, photocatalyst, coprecipitation, double layered hydroxides, ferritization, spinel structure, nanoparticles, saturation magnetization, coercive force*