

КАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мокляк Марія Геннадіївна

УДК: 544.77.022+538.915+537.622.4

ДИСЕРТАЦІЯ
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, КАТАЛІТИЧНІ ТА ТЕРМОМАГНІТНІ
ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ Nd-ВМІСНОГО
МІДНОГО ФЕРИТУ

105 Прикладна фізика та наноматеріали

10 Природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

_____ М.Г. Мокляк

Науковий керівник: Ільницький Роман Васильович, доктор фізико-математичних наук, професор

Івано-Франківськ – 2026

АНОТАЦІЯ

Мокляк М. Г. Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали. – Карпатський національний університет імені Василя Стефаника, Міністерство освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2026.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню закономірностей формування шпінельної структури мідних феритів і Nd-вмісних нанокompозитів на їх основі за умов одностадійного синтезу модифікованими методами золь-гель автоспалювання та встановленню взаємозв'язків між умовами їх отримання, структурно-морфологічними параметрами, фізико-хімічними властивостями та функціональними характеристиками в каталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагріву.

Обґрунтування актуальності обраної теми дисертаційного дослідження, мета дослідження, основні завдання, наукова новизна і практична цінність роботи висвітлені у вступі.

Перший розділ містить критичний аналіз літературних джерел щодо сучасного стану та основної проблематики наукових досліджень у напрямку синтезу і потенціалу застосування феритів міді і композитів на їх основі в сферах каталізу і магнітної гіпертермії. Розглянуто поширені методи синтезу – співосадження, гідротермальний/сольвотермальний методи та золь-гель синтез – з точки зору контролю фазової чистоти, впливу на кристалічність, розмір, морфологію і хімію дефектів частинок. Встановлено взаємозв'язок «структура-властивість» для потенційного застосування у фотокаталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагріву. Підсумовано практичні обмеження, такі як фазова стабільність, відтворюваність катіонних/дефектних станів, деградація та регенерація матеріалів. Це підкреслює

необхідність розробки раціонального дизайну матеріалів екологічного і медико-біологічного призначення та стандартизованих протоколів їх оцінки для створення масштабованих технологій на основі CuFe_2O_4 із можливістю багаторазового використання.

У другому розділі описані застосовані методи синтезу, варіації та модифікації технологічних умов для отримання нанокомпозитів на основі фериту міді з можливістю різного ступеня заміщення катіонами Nd. Представлено методи характеризації та аналізу матеріалів з відповідним описом дослідних установок і приладів та конкретних умов проведення експериментальних досліджень. Окрему увагу приділено опису методик проведення фотокаталітичних досліджень та досліджень ефективності потенційного застосування отриманих матеріалів в магнітній гіпертермії, зокрема придатності до індукційного нагрівання в магнітному полі.

У третьому розділі здійснено аналіз впливу ряду технологічних факторів на етапі синтезу методом золь-гель автоспалювання таких як рівень pH реакційного середовища, стехіометрія прекурсор/хелат, включення легуючої домішки Nd та температура і тип атмосфери постсинтезного відпалу на структурно-морфологічні і фізико-хімічні характеристики феритів міді і нанокомпозитів на їх основі. Встановлено, що кислотність середовища суттєво впливає на процеси структурування вже на стадії формування гелю, що визначає кінцевий фазовий склад матеріалу як метастабільну високотемпературну форму фериту міді з наявними домішками делафоситу та його функціональні характеристики. Застосування постсинтезного відпалу в діапазоні $400-800^\circ\text{C}$ розкрило тетрагонально-кубічну еволюцію шпінельної структури нанорозмірного фериту міді в різних атмосферах термічного відпалу та її зв'язок з фізичними характеристиками цих матеріалів. Встановлено, що відпал ініціює подальше повне перетворення додаткової фази делафоситу на високотемпературну кубічну форму фериту міді із включеннями фази гематиту на пізніх етапах відпалу, а при подальшому охолодженні зафіксовано повну трансформацію в стабільну тетрагональну форму з наростанням фази гематиту при вищих температурах

відпалу. Структурна еволюція зумовлює зміну механізму провідності із стрибкового для кубічної структури на змішаний для тетрагональної форми фериту міді.

Контрольовані варіації стехіометрії прекурсор/хелат із включенням легуючої домішки Nd, за умови ініціації надлишку чи дефіциту хелатуючого агента в реакційній суміші, дозволяють формувати відповідно дво- та трикомпонентні гетеропереходи (Тип–II) з каскадним розташуванням енергетичних зон типу $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Це вирішує головну проблему швидкої електрон-діркової рекомбінації для базового фериту міді в результаті просторового розділення зарядів на міжфазному інтерфейсі в результаті різного типу провідності домінуючої шпінельної фази та ініційованих додаткових фаз.

В роботі запропоновано механізм формування композитного матеріалу при заміщенні іонами Nd, що передбачає ініційований катіонний міжпозиційний перерозподіл в шпінельній структурі внаслідок розмірного ефекту з вимушеною міграцією іонів Fe^{3+} в тетраедричні позиції і частковим витісненням Cu^{2+} із структури фериту. За умови дефіциту хелатуючого агента це створює передумови до паралельного формування на етапі дендритного росту поряд із додатковою фазою делафоситу деякої кількості оксиду міді (II). Збільшення ступеня заміщення іонами Nd інтенсифікує ці процеси і призводить до зменшення розміру кристалітів домінуючої фази фериту, а також до перерозподілу вмісту додаткових фаз з переважанням складової одинарного оксиду. Застосування модифікації методу золь-гель автоспалювання з етапом росту дендритної структури забезпечує розвиток макропористої губчастої морфології нанокompозитів, основним елементом яких є сферичні наночастинки ($\sim 20\text{-}30$ нм) домінуючої фази фериту міді декоровані поверхневими наноострівцями фаз оксиду міді (II) та делафоситу.

У четвертому розділі описані результати фотокаталітичних досліджень синтезованих матеріалів. Дослідження зонної структури підтверджують формування гетеропереходів (Тип–II) з каскадним розташуванням енергетичних

зон $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Для композиту $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ отриманого за умови $\text{pH}=1$ з мінімальними розмірами кристалітів фериту (≈ 12 нм) та максимальним вмістом дельтафоситу (11%), досягнуто швидкості деградації $0,0206 \text{ хв}^{-1}$. Встановлено, що тетрагонально-кубічна еволюція шпінельної структури забезпечує високу ефективність фотокаталізу для обох кристалічних форм порядку $\approx 0,021 \text{ хв}^{-1}$ для малахіту зеленого за умови обмеження розмірів кристалітів < 24 нм. З'ясовано, що при зростанні вмісту H_2O_2 ступінь деградації метиленового синього зростає нелінійно з виходом на плато в діапазоні 0,1-0,35 моль%, а кисле середовище ($\text{pH}=2$) сприяє фотокаталізу і забезпечує 100% деструкцію барвника за 160 хв.

Для композитів $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ із зниженим вмістом дельтафоситу (8%), які отримані за умови надлишку (25%) хелатуючого агенту, аналіз фотокаталізу також засвідчує ефективну деградацію усіх трьох застосованих типів барвників із збільшенням швидкості реакції в ряду родамін Б $\rightarrow$ метиленовий синій $\rightarrow$ малахітовий зелений від $k = 0,0155 \text{ хв}^{-1}$ до $0,0184 \text{ хв}^{-1}$.

У випадку композитів $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ зміни ширини забороненої зони фериту при заміщенні іонами Nd формуються в результаті конкуруючого впливу розмірного ефекту для нанокристалітів, внеску 4f станів допанта та наростаючого структурного безладу, що призводить до формування локального мінімуму 2,82 еВ для складу $\text{CuNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$. Фотокаталіз в цих системах зосереджений на подвійних гетеропереходах, які забезпечують паралельний багатоцентровий процес із генерацією комплексу радикалів на межовому інтерфейсі. Синергетичне підсилення фотокаталізу фіксується для ступенів заміщення Nd $x=0,05$ та $0,09$ як прояв таких конкуруючих впливів як мінімізація ширини забороненої зони фериту ($x=0,05$), мінімізація розміру нанокристалітів ($x=0,09$), максимальний вміст фази оксиду міді (7,6% для $x=0,09$) та величина і знак потенціалу поверхні каталізатора (+34,24 мВ для $x=0,05$). Максимальні швидкості реакції становлять $0,0186 \text{ хв}^{-1}$ для метиленового синього та $0,0116 \text{ хв}^{-1}$ для конго червоного у випадку заміщення Nd $x=0,09$. Для метиленового синього зафіксовано механізм фотокаталізу із зміною порядку реакції з нульового на

перший, а для конго червоного виявлений перехід в зону часткового блокування реакції в результаті пасивації поверхні інтермедіатами.

Для модельної катіон-аніонної суміші формування нейтральних комплексів на етапі темного режиму стабілізації із введеним каталізатором забезпечує уникнення ефекту електростатичного відштовхування і зумовлює просторове зближення молекул забруднювачів на активній поверхні нанокompозитів. Це спричиняє високосинхронний характер їх фотодеструкції не як двох ізольованих барвників, а як один цілісний супрамолекулярний комплекс. Слід відмітити нелінійну динаміку процесу деструкції суміші з наявними зонами сповільнення реакції, що сильніше проявляється для метиленового синього в силу його легшої деструкції порівняно із конго червоним. Зниження максимального ступеня деградації обидвох барвників порівняно із фотокаталізом їх одинарних розчинів становить порядку $\approx 20\%$, причому найвищу фотокаталітичну активність також демонструють зразки із заміщенням Nd $x=0,09$ та $0,05$. Зокрема, для зразка із $x=0,09$ зафіксовано значення швидкостей реакцій відповідно $0,0041 \text{ хв}^{-1}$ для метилен блакитного та $0,0030 \text{ хв}^{-1}$ для конго червоного із досягненням приблизно однакового ступеня їх максимальної деградації порядку $\approx 73\%$.

У п'ятому розділі описано результати дослідження магнітних та термомагнітних властивостей окремих синтезованих систем для виявлення потенціалу їх застосування в магнітній гіпертермії. Встановлено, що тетрагонально-кубічна еволюція шпінельної структури спричинена термічним відпалом суттєво впливає на намагніченість насичення та коерцитивну силу, безпосередньо визначаючи параметри нагрівання в змінному магнітному полі. Значення SAR $\sim 30\text{--}32 \text{ Вт/г}$ та ILP $\sim 1,5\text{--}1,6 \text{ нГн}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, отримані за моделями Бокса–Лукаса та охолодження Ньютона, показали, що наночастинки виявляють ефективний індукційний нагрів, причому відпалені зразки зберігають термомагнітні характеристики.

Для систем $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ усі зразки демонструють чітко виражені петлі гістерезису, які є характерними для феримагнітних матеріалів. Максимальна намагніченість $62,1 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ і висока анізотропія ($K_1 = 0,37 \times 10^5 \text{ ерг/см}^3$)

зафіксована для зразка з $x=0,05$, який також демонструє найвищу колоїдну стабільність із максимальним значенням дзета-потенціалу (+34,24 мВ) та помірний час релаксації τ_N (14,00 нс). Синергія цих параметрів зумовлює найвищі значення SAR (понад 33 Вт/г) та ILP понад 0,163 нГн·м²/кг для цього матеріалу, що вказує на високу здатність до нагрівання у клінічно релевантних умовах прикладеного змінного магнітного поля (23,8 кА/м, 357 кГц). Однак, ця залежність не є лінійною, оскільки зразок із $x = 0,11$ показав високий SAR (33,43 Вт/г) попри нижчу намагніченість насичення 46,91 А·м²/кг, що вказує на підсилюючий вплив інших факторів, таких як анізотропія та релаксація. Отримані результати свідчать про те, що помірне заміщення Nd дозволяє прецизійно контролювати режим релаксації Нєєля і вказують на стратегію для конструювання наночастинок шпінельних феритів з оптимізованим термічним відгуком для біомедичних застосувань.

Ключові слова: ферит, композит, мідь, залізо, неодим, оптичні властивості, електронна структура, провідність, магнітна структура, каталізатор, фотокаталіз, каталітична активність, гіпертермія, мессбауєрівська спектроскопія, імпедансна спектроскопія.

SUMMARY

Mokliak M.G. Synthesis, Structure, Catalytic and Thermomagnetic Properties of Neodymium-Doped Copper Ferrite-Based Nanocomposites. – A qualifying scientific work submitted as a manuscript.

Dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10, Natural Sciences, specialty 105, Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stefanyk Carpathian National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2026.

This dissertation is dedicated to investigating the patterns of spinel structure formation in copper ferrites and neodymium-modified nanocomposites based on them, synthesized in a single stage by modified sol-gel autocombustion method. The work

also aims to establish relationships between synthesis conditions, structural and morphological parameters, physicochemical properties, and functional performance in catalytic water purification systems and colloidal systems for induction heating.

The justification of the relevance of the chosen topic, the aim of the research, the main tasks, scientific novelty, and practical value of the work are highlighted in the Introduction.

The first chapter presents a critical analysis of literature sources concerning the current state and key research issues related to the synthesis of copper ferrites and copper ferrite-based composites, as well as their potential applications in catalysis and magnetic hyperthermia. Common synthesis methods, including coprecipitation, hydrothermal/solvothermal approaches, and sol–gel synthesis, are considered in terms of phase-purity control and their influence on the crystallinity, size, morphology, and defect chemistry of the particles. Structure–property relationships are analyzed with regard to potential applications in photocatalytic water purification systems and colloidal induction-heating systems. Practical limitations, including phase stability, reproducibility of cationic and defect states, material degradation, and regeneration, are summarized. This highlights the need to develop rational design strategies for materials intended for environmental and biomedical applications, as well as standardized evaluation protocols for creating scalable CuFe_2O_4 -based technologies suitable for repeated use.

The second chapter describes the synthesis methods employed, including variations and modifications of the technological conditions used to obtain copper ferrite-based nanocomposites with different degrees of Nd cation substitution. It presents the methods of material characterization and analysis, along with descriptions of the experimental setups, instruments, and specific conditions used in the experimental studies. Special attention is given to the methodologies for photocatalytic investigations and for assessing the potential applicability of the obtained materials in magnetic hyperthermia, particularly their suitability for induction heating in a magnetic field.

The third chapter analyzes the influence of a number of technological factors at the stage of sol–gel autocombustion synthesis on the structural, morphological, and physicochemical characteristics of copper ferrites and nanocomposites based on them. These factors include the pH level of the reaction medium, the precursor-to-chelating-agent stoichiometry, the incorporation of the Nd dopant, and the temperature and atmosphere of post-synthesis annealing. It was established that the acidity of the medium significantly affects the structuring processes already at the gel-formation stage, thereby determining both the final phase composition of the material, represented by a metastable high-temperature form of copper ferrite with delafossite impurities, and its functional characteristics. The application of post-synthesis annealing in the range of 400–800 °C revealed the tetragonal-to-cubic evolution of the spinel structure of nanosized copper ferrite under different thermal annealing atmospheres and its relationship with the physical characteristics of these materials. It was found that annealing initiates the subsequent complete transformation of the additional delafossite phase into the high-temperature cubic form of copper ferrite, with the appearance of hematite-phase inclusions at later stages of annealing. During subsequent cooling, a complete transformation into the stable tetragonal form was recorded, accompanied by an increase in the hematite phase content at higher annealing temperatures. The structural evolution causes a change in the conduction mechanism from hopping conduction, characteristic of the cubic structure, to a mixed mechanism characteristic of the tetragonal form of copper ferrite.

Controlled variations in the precursor-to-chelating-agent stoichiometry, combined with the incorporation of the Nd dopant and the introduction of either an excess or a deficiency of the chelating agent into the reaction mixture, make it possible to form two- and three-component type-II heterojunctions with cascade band alignment, namely $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ and $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, respectively. This addresses the key problem of rapid electron–hole recombination in pristine copper ferrite through spatial charge separation at the phase interfaces, due to the different conductivity types of the dominant spinel phase and the induced secondary phases.

The work proposes a mechanism for the formation of the composite material upon substitution with Nd ions. This mechanism involves induced cation redistribution between crystallographic sites in the spinel structure due to the size effect, with the driven migration of Fe^{3+} ions to tetrahedral sites and partial displacement of Cu^{2+} ions from the ferrite structure. Under conditions of chelating-agent deficiency, this favors the parallel formation of a fraction of copper(II) oxide during the dendritic growth stage, along with the additional delafossite phase.

An increase in the degree of Nd-ion substitution intensifies these processes and leads to a decrease in the crystallite size of the dominant ferrite phase, as well as to a redistribution of the secondary-phase content, with the copper(II) oxide component becoming predominant. The modification of the sol–gel autocombustion method by introducing a dendritic-structure growth stage promotes the development of a macroporous sponge-like morphology of the nanocomposites. The main structural elements of this morphology are spherical nanoparticles ($\sim 20\text{--}30$ nm) of the dominant copper ferrite phase decorated with surface nanoislands of copper(II) oxide and delafossite phases.

The fourth chapter presents the results of photocatalytic studies of synthesized materials. Band-structure analysis confirms the formation of type-II heterojunctions with cascade band alignment in the $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ system. For the $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ composite obtained at $\text{pH} = 1$, characterized by the minimum ferrite crystallite size of approximately 12 nm and the maximum delafossite content of 11%, a degradation rate of 0.0206 min^{-1} was achieved. It was established that the tetragonal–cubic evolution of the spinel structure provides high photocatalytic efficiency for both crystalline forms, with a rate of approximately 0.021 min^{-1} for malachite green, provided that the crystallite size is limited to less than 24 nm. It was found that, with increasing H_2O_2 content, the degree of methylene blue degradation increases nonlinearly and reaches a plateau in the range of 0.1–0.35 mol%, while an acidic medium ($\text{pH} = 2$) promotes photocatalysis and results in complete dye degradation within 160 min.

For $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ composites with a reduced delafossite content of 8%, obtained under conditions of a 25% excess of the chelating agent, photocatalytic analysis also demonstrates efficient degradation of all three types of dyes used, with an increase in the reaction rate in the series rhodamine B $\rightarrow$ methylene blue $\rightarrow$ malachite green, from $k = 0.0155 \text{ min}^{-1}$ to 0.0184 min^{-1} .

In the case of $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ composites, changes in the ferrite band gap upon substitution with Nd ions result from the competing effects of the size effect for nanocrystallites, the contribution of the dopant 4f states, and increasing structural disorder, leading to the formation of a local minimum of 2.82 eV for the $\text{CuNd}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ composition. Photocatalysis in these systems is concentrated at double heterojunctions, which provide a parallel multicenter process involving the generation of a complex of radicals at the interfacial boundary.

Synergistic enhancement of photocatalysis is observed for Nd substitution degrees of $x = 0.05$ and 0.09 as a manifestation of competing effects, including minimization of the ferrite band gap at $x = 0.05$, minimization of the nanocrystallite size at $x = 0.09$, the maximum content of the copper oxide phase of 7.6% at $x = 0.09$, and the magnitude and sign of the catalyst surface potential of +34.24 mV at $x = 0.05$. The maximum reaction rates are 0.0186 min^{-1} for methylene blue and 0.0116 min^{-1} for Congo red in the case of Nd substitution at $x = 0.09$. For methylene blue, a photocatalytic mechanism involving a change in the reaction order from zero to first order was recorded, whereas for Congo red, a transition into a region of partial reaction blocking due to surface passivation by intermediates was revealed.

For the model cation–anion mixture, the formation of neutral complexes during the dark stabilization stage in the presence of the catalyst prevents electrostatic repulsion and brings pollutant molecules into closer proximity on the active surface of the nanocomposites. This results in highly synchronized photodegradation behavior, in which the dyes are degraded not as two isolated species but as a single supramolecular complex. The degradation of the mixture exhibits nonlinear dynamics, with regions of reaction slowdown that are more pronounced for methylene blue due to its easier degradation compared with Congo red. The decrease in the maximum degree of

degradation of both dyes, compared with photocatalysis in their single-dye solutions, is approximately 20%, while the highest photocatalytic activity is again demonstrated by the samples with Nd substitution degrees of $x = 0.09$ and 0.05 . In particular, for the sample with $x = 0.09$, reaction rate constants of 0.0041 min^{-1} for methylene blue and 0.0030 min^{-1} for Congo red were recorded, with both dyes reaching approximately the same maximum degree of degradation of about 73%.

The fifth chapter presents the results of the investigation of the magnetic and thermomagnetic properties of selected synthesized systems in order to assess their potential for application in magnetic hyperthermia. It was established that the tetragonal–cubic evolution of the spinel structure induced by thermal annealing significantly affects the saturation magnetization and coercivity, thereby directly determining the heating parameters in an alternating magnetic field. SAR values of approximately 30–32 W/g and ILP values of approximately $1.5\text{--}1.6 \text{ nH}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, obtained using the Box–Lucas and Newton’s cooling models, indicate efficient induction-heating performance of the nanoparticles, while the annealed samples retain their thermomagnetic characteristics.

For the $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ systems, all samples exhibit well-defined hysteresis loops characteristic of ferrimagnetic materials. The maximum magnetization of $62.1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ and high anisotropy ($K_1 = 0.37 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) were recorded for the sample with $x = 0.05$, which also demonstrates the highest colloidal stability, with a maximum zeta potential of +34.24 mV, and a moderate Néel relaxation time τ_N of 14.00 ns. The synergy of these parameters results in the highest SAR values, exceeding 33 W/g, and ILP values above $0.163 \text{ nH}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ for this material, indicating high induction-heating efficiency under applied alternating magnetic-field conditions relevant to magnetic hyperthermia (23.8 kA/m, 357 kHz).

However, this dependence is not linear, since the sample with $x = 0.11$ shows a high SAR value of 33.43 W/g despite a lower saturation magnetization of $46.91 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, indicating the enhancing influence of other factors, such as anisotropy and relaxation. The obtained results demonstrate that moderate Nd substitution enables precise control over the Néel relaxation regime and indicate a strategy for designing

spinel ferrite nanoparticles with an optimized thermal response for biomedical applications.

Keywords: ferrite, composite, copper, iron, neodymium, optical properties, electronic structure, conductivity, magnetic structure, catalyst, photocatalysis, catalytic activity, hyperthermia, mössbauer spectroscopy, impedance spectroscopy.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

1. Moklyak, V., Chelyadyn, V., Hrubiaak, A., Ostafiychuk, B., Kotsyubynsky, V., Mizilevska, M., **Moklyak, M.**, Lisovskyy, R., Yavorskyi, Y. (2020). Synthesis, structure, optic and photocatalytic properties of anatase/brookite nanocomposites. *Journal of Nano Research*, 64, 39-48. (SCOPUS, Q3).

DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.64.39>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85097368967>

2. Bazaluk, O., Hrubiaak, A., Moklyak, V., **Moklyak, M.**, Kieush, L., Rachiy, B., Gasyuk, I., Yavorskyi, Y., Koveria, A., Lozynskyi, V., Fedorov, S. (2021). Structurally dependent electrochemical properties of ultrafine superparamagnetic ‘Core/Shell’ γ -Fe₂O₃/Defective α -Fe₂O₃ composites in hybrid supercapacitors. *Materials*, 14(22), 6977. (SCOPUS, Q2).

DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14226977>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85119717776>

3. Hrubiaak, A., Moklyak, V., Yavorsky, Y., Onuskiv, B., Chelyadyn, V., Karpets, M., **Moklyak, M.**, Ivanichok, N., Ilnitsky, N. (2022). Electroconductive properties of carbon biocomposites formed by the deposition method. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(2), 302-310. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.302-310>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85133689472>

4. Mazurenko, J., Kaykan, L., Sijo, A. K., Moiseienko, M., Kuzyshyn, M., Ostapovych, N., & **Moklyak, M.** (2023). The influence of reaction medium pH on the structure, optical, and mechanical properties of nanosized Cu-Fe ferrite synthesized by the sol-gel autocombustion method. *Journal of Nano Research*, 81, 65-84. (SCOPUS, Q3).

DOI: <https://doi.org/10.4028/p-d2fQaH>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85182978353>

5. Mazurenko, J., Kaykan, L., Moklyak, V., **Moklyak, M.**, Moiseienko, M., Ostapovych, N., & Petryshyn, M. (2025). Inductive Heating Behavior of Copper Ferrite Magnetic Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(2), 312-321. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.312-321>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105011090173>

6. **Mokliak, M.**, Kaykan, L., Mazurenko, J., Moiseienko, M., Kuzyshyn, M., Dovbnia, I., Ilnitsky, N., Yuryev, S., Mokliak, V. (2025). Influence of Neodymium Doping on the Thermomagnetic Response and Colloidal Behavior of Copper Ferrite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(3), 564-577. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.564-577>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105018688214>

7. **Mokliak, M.**, Ilnytskyi, R., Kaykan, L., Mazurenko, Y., Turovska, L., Moiseienko, M., Mokliak, V., Sheketa, V. (2026). Neodymium Doped Copper Ferrite Nanocomposites as an Effective Magnetic Catalyst for the Organic Dyes Decomposition. *Physics and Chemistry of Solid State*, 27(1), 215–225. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.27.1.215-225>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105034919269>

8. Mazurenko, J., Turovska, L., **Moklyak, M.**, Kaykan, L., Moklyak, V. (2026). Synthesis, Challenges, and Application Potential of Copper Ferrite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*, 27(2), 284–298. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.27.2.284-298>

URL: <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/10471>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (тези доповідей на конференціях, що індексуються в міжнародних наукометричних базах):

9. Mazurenko, J., Kaykan, L., **Moklyak, M.**, Bandura, K., Gondek, L. and Żywczak, A. Magnesium Substituted Copper Ferrite as an Effective Catalyst for the Organic Dyes Decomposition. *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) : 2024 IEEE 14th International Conference*, Riga, Latvia, 2024. P. 1–4. (SCOPUS).

DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739689>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85212241932>

10. Mazurenko, J., Kaykan, L., Michalik, J. M., Szostak, E., **Moklyak, M.** and Mazurenko, O. Influence of Rare Earth Substitution on the Photocatalytic Efficiency of Spinel Ferrite Nanoparticles. *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) : 2025 IEEE 15th International Conference*, Bratislava, Slovakia, 2025. P. NEE09-1–NEE09-6. (SCOPUS).

DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP68437.2025.11216285>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105023659771>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (тези доповідей на конференціях та патент України на корисну модель):

11. Hrubciak A. B., **Moklyak M. G.**, Chelyadyn V. L. Structurally dependent electroconductivity properties of ultrafine composites α -FeOOH/ α -Fe₂O₃. *Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO-2022) : 10th jubilee International Conference*, 25–27 August 2022, Lviv, Ukraine. P. 37.

URL: https://drive.google.com/file/d/1-tx2qcGzZI_LxqaHsVAfHTmc6MqzA8Hs/view?usp=drive_link

12. **Moklyak M. G.**, Hrubciak A. B., Moklyak V. V., Ostafyichuk B. K. Electrochemical Properties of Carbon Biocomposites. *Physics and Technology of Thin*

Films and Nanosystems : XIX International Freik Conference, 9–14 October 2023, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 49.

URL: https://drive.google.com/file/d/1mJO21SzXGLGE7GgrCKv5ZNnlomT--0lc/view?usp=drive_link

13. **Moklyak M.**, Mazurenko J., Bandura K., Turovska L., Vytvytskyi A. The Role of Hydrogen Peroxide in the Photocatalytic Process of Dye Removal from an Aqueous Environment Under the influence of Visible Light. *XVI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*, 2 czerwca 2023, Rzeszow, Polska. P. 28.

URL: https://drive.google.com/file/d/18EQxEb2uD9zkVss5Y9sj5vlbjGpuJTQN/view?usp=drive_link

14. **Moklyak M.**, Mazurenko J., Kaykan L., Moklyak V. Effect of Post-Synthesis Annealing Temperature and Chelating Agent on Photocatalytic Properties of Nanosized Copper Ferrite. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2023) : International research and practice conference*, 16–19 August 2023, Bukovel, Ukraine. P. 62.

URL: https://drive.google.com/file/d/18BYtMVCtC2KZFetuRQ5lJ7okV4sPobEA/view?usp=drive_link

15. Ivanichok N. Y., Rachiy B. I., **Mokliak M. G.**, Lysiv T., Mokliak V. V. Obtaining activated carbon from biomass by thermal activation. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference*, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 151.

URL: https://drive.google.com/file/d/18Lf05QCSDtSPz_XSILHB_dvd-iqpecFU/view?usp=drive_link

16. Mokliak V. V., Chelyadyn V. L., Halushchak M. O., **Mokliak M. G.** Structural stability of lithium battery cathodes based on core (α -Fe₂O₃) - shell (γ -FeOOH) nanocomposites. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference*, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 157.

URL: https://drive.google.com/file/d/1b_s-VOGlQRwk26hOeLLC3Lusu-2kwsr1/view?usp=drive_link

17. **Mokliak M. G.**, Mazurenko J. S., Kaykan L. S., Mokliak V. V. Structural and optical studies of nanocomposites based on Nd-substituted copper ferrite. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference*, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 213.

URL: https://drive.google.com/file/d/1oVirxCe7ed6tq1tld4cs3tO-8LpaIeY9/view?usp=drive_link

18. Dovbnia I., **Mokliak M.**, Moiseienko M., Ostapovych N. Design and evaluation of Nd-doped copper ferrite nanoparticles for biomedical hyperthermia. *Functional materials for technical and biomedical applications : International workshop for young scientists*, October 14-16, 2025, Lviv, Ukraine. P. 6.

URL: https://drive.google.com/file/d/1_z5qnGonKaEsom7YLYETH-PmGPMFl1H/view?usp=drive_link

19. **Mokliak M.**, Kaykan L., Mazurenko J., Mokliak V. The Effect of Neodymium Ions Substitution on the Structure and Elastic Properties of Copper Ferrites. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2025) : International research and practice conference*, 20–23 August 2025, Bukovel, Ukraine. P. 482.

URL: https://drive.google.com/file/d/1m3F2Fw6GZXaPOE8Tk7XPGjb6Gd5Gxj1U/view?usp=drive_link

20. Спосіб отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту для очищення води від органічних барвників : пат. 163225 Україна : B01J 23/70, C02F 103/14. № у 2025 06397 / Мазуренко Ю. С., Кайкан Л. С., Туровська Л. В., Мокляк В. В., **Мокляк М. Г.**, Мазуренко О. О. ; заявл. 19.12.2025 ; опубл. 03.06.2026, Бюл. № 22. 4 с.

URL: <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1927021/>

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ, ПРОБЛЕМИ ТА ПОТЕНЦІАЛ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК ФЕРИТІВ МІДІ І КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	29
1.1. Проблематика тетрагонально-кубічної еволюції шпінельної структури фериту міді.....	29
1.2. Вплив методів отримання на структурні, морфологічні, фізичні та хімічні характеристики наночастинок CuFe_2O_4	32
1.2.1. Метод співосадження.....	34
1.2.2. Гідротермальний та сольвотермальний методи синтезу.....	36
1.2.3. Метод мікроемульсії.....	39
1.2.4. Метод високотемпературного терморозкладу.....	41
1.2.5. Методи золь-гель горіння/автогоріння	42
1.3. Функціональне застосування наночастинок мідного фериту і нанокомпозитів на його основі	45
1.3.1. Фотокаталітична деструкція барвників	46
1.3.2. Адсорбційне видалення полутантів.....	50
1.3.3. Реакції виділення водню в процесах розщеплення води	52
1.3.4. Застосування магнітних наноферитів у магнітній гіпертермії.....	54
1.3.5. Проблематика відновлення та повторного використання	57
1.4. Допування РЗЕ як ефективна стратегія модифікації феритів.....	59
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАС- ТИНОК ФЕРИТІВ МІДІ І Nd-ВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ	63
2.1. Реагенти та матеріали.....	63
2.2. Методики синтезу нанорозмірних феритів міді	63
2.3. Синтез нанокомпозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту.....	65
2.4. Фізико-хімічні методи аналізу шпінельних матеріалів	66
2.4.1. X-променевий дифракційний аналіз..	66

2.4.2. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз	68
2.4.3. Трансмисійна електронна мікроскопія.....	68
2.4.4. Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є.....	69
2.4.5. Месбауерівська спектроскопія ^{57}Fe ..	71
2.4.6. Термогравіметричний та диференціальний термічний аналіз....	71
2.4.7. Імпедансна спектроскопія.....	72
2.5. Фотокаталітичні дослідження	72
2.5.1. Оптична спектроскопія.....	72
2.5.2. Методика проведення фотокаталітичних досліджень.....	73
2.6. Дослідження магнітних властивостей.....	75
2.7. Вимірювання дзета-потенціалу.....	75
2.8. Методика проведення термомагнітних досліджень.....	76
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА	
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ МІДІ І Nd-ВМІСНИХ	
НАНОКОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ	
3.1. Вплив рН реакційного середовища на формування структурно-фазового стану та морфологічні властивості нанорозмірного фериту міді, синтезованого методом золь-гель автоспалювання.....	77
3.2. Тетрагонально-кубічна еволюція шпінельної структури нанорозмірного фериту міді в різних атмосферах відпалу.....	93
3.3. Структурно-морфологічні характеристики та фізичні властивості фериту міді синтезованого методом золь-гель автоспалювання за умови надлишку хелатуючого агента (1 / 1,25).....	111
3.4. Вплив Nd-заміщення на формування структурно-фазового стану морфологічні та фізико-хімічні характеристики феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	114
РОЗДІЛ 4. ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ МІДІ І	
Nd-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	
4.1. Оптичні та фотокаталітичні дослідження нанорозмірних феритів міді в залежності від рН реакційного середовища при їх синтезі.....	133

4.2. Вплив гідрогену пероксиду та рН каталітичного середовища на фотокаталітичну активність нанорозмірних феритів міді.....	139
4.3. Фотокаталітична активність нанорозмірного фериту міді синтезованого за умови надлишку хелатуючого агента.....	144
4.4. Оптичні дослідження нанокompозитних систем на основі феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	146
4.5. Фотокаталітична активність нанокompозитних систем на основі феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	154
РОЗДІЛ 5. ТЕРМОМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ МІДІ І Nd-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	171
5.1. Магнітні та індукційні теплові властивості мідного фериту.....	172
5.2. Вплив заміщення неодимом на магнітні властивості, термомагнітну відповідь та колоїдну поведінку Nd-вмісного мідного фериту.....	178
ВИСНОВКИ.....	195
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	198
ДОДАТКИ.....	234

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ТЕМ	– трасмісійна електронна мікроскопія
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія
УФ	– ультрафіолетове випромінювання
ІЧ	– інфрачервоне випромінювання
VB	– valence band (валентна зона)
CB	– conduction band (зона провідності)
АФК	– активні форми кисню
MB	– methylene blue (метиленовий синій)
CR	– congo red (конго червоний)
MG	– malachite green (малахітовий зелений)
РЗЕ	– рідкісноземельний елемент
ОКР	– область когерентного розсіювання
EDX	– energy dispersive X-ray analysis (енергодисперсійний X-променевий аналіз)
FTIR	– Fourier-transform infrared spectroscopy (Фур'є-спектроскопія інфрачервоного діапазону)
XRD	– X-ray diffraction (X-променева дифрактометрія)
МС	– месбауерівська спектроскопія
SAR	– specific absorption rate (питома швидкість поглинання)
ILP	– intrinsic loss parameter (власний параметр втрат)

ВСТУП

Актуальність теми дослідження зумовлена необхідністю подальшої розробки нових типів функціональних матеріалів з покращеними каталітичними та термомагнітними експлуатаційними характеристиками для їх потенційного застосування у каталізі та біомедицині. Особлива увага приділяється ролі наночастинок мідного фериту в системах очищення води, зокрема їх використанню як адсорбентів та фотокаталізаторів, що працюють у видимому світлі, для видалення барвників, важких металів та фармацевтичних препаратів. Наночастинки мідного фериту та композити на їх основі являють собою перспективний клас багатфункціональних наноматеріалів для екологічного застосування завдяки поєднанню низької токсичності та екологічної сумісності, ефективної магнітної роздільності, високій фотокаталітичній активності під впливом видимого світла. Їхня магнітна/суперпарамагнітна природа забезпечує їх ефективне видалення з реакційного середовища та повторне використання, що є економічно та екологічно привабливим, усуваючи необхідність в енергоємних методах розділення, таких як фільтрація та центрифугування. Такі стратегії, як катіонне легування та формування нанокомпозитів/гетеропереходів, розглядаються на предмет їхньої здатності покращувати фотокаталітичну ефективність та пригнічувати електрон-діркову рекомбінацію. Окрім того, оцінюються методи зеленого синтезу з використанням біологічних агентів або реагентів з низьким впливом на навколишнє середовище на предмет їхньої стійкості та практичного застосування. Такі фактори, як рН, температура кальцинації, стехіометрія прекурсора та включення легуючої домішки, відіграють ключову роль у визначенні розміру кристалітів, морфології, фазової стабільності, намагніченості насичення, коерцитивної сили та реакційної здатності поверхні.

Легування іонами рідкісноземельних елементів, які мають порожні чи частково заповнені 4f-орбіталі, пропонує перспективну стратегію для зменшення електрон-діркової рекомбінації, підвищення квантової ефективності та модифікації магнітних характеристик. Однак, підвищення каталітичної активності

не повинно покладатися виключно на зменшення ширини забороненої зони. Ефективний дизайн нано- та гетероструктур повинен також враховувати вирівнювання зон, перенесення заряду на межі розділу, площу поверхні та синергетичні ефекти для оптимізації каталітичного розкладу барвників та органічних забруднювачів.

Мідний ферит завдяки регульованим магнітним характеристикам та хорошій хімічній стабільності також є привабливим матеріалом для індуктивного нагріву з потенційним застосуванням для магнітної гіпертермії. Ефективне теплоутворення вимагає делікатного балансу між магнітними характеристиками, структурними особливостями та колоїдною стабільністю дисперсій наночастинок, що буде визначати їх подальший біорозподіл, утримання та однорідність нагрівання. Включення тривалентного неодиму може викликати зміни в розподілі катіонів, кристалічній симетрії та поверхневому заряді, тим самим впливаючи як на магнітні, так і на колоїдні характеристики системи.

Попри значний прогрес у вищевказаних напрямках наукового пошуку, залишаються проблеми пов'язані із обмеженим прогностичним контролем над ефектами допущання, недостатньо вивченими шляхами деградації органічних забруднювачів включно із їх комбінаціями в реакційних сумішах, відсутністю всебічного розуміння синергетичного впливу магнітних характеристик та колоїдної поведінки композитних шпінельних систем на ефективність індукційного нагрівання, а також бар'єри для промислового масштабування. Тому, пошуки та модифікація нових методів синтезу, дослідження структури, морфології, фізико-хімічних та функціональних характеристик матеріалів з покращеними каталітичними та термомагнітними властивостями є ключовим завданням сучасної науки в сферах каталізу і магнітної гіпертермії на вирішення якого спрямована дана робота. Таким чином, дослідження є своєчасним і відповідає сучасним викликам науки та суспільства, спрямованим на розвиток екологічно безпечних і високотехнологічних матеріалів нового покоління.

Метою дисертаційного дослідження є встановлення фізичних закономірностей формування структури, фазового стану та катіонного розподілу у

наноструктурованих феритах міді та Nd-вмісних нанокompозитах на їх основі, синтезованих методом золь-гель автоспалювання, а також у з'ясуванні їх впливу на магнітні, електронні, оптичні та функціональні властивості в каталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагріву.

У відповідності до поставленої мети сформульовано наступні **завдання** дослідження:

- оптимізувати умови методу золь-гель автоспалювання (тип і вміст хелатуючого агента, рН реакційного середовища, температуру та тривалість відпалу) для синтезу наноструктурованих феритів міді та Nd-вмісних нанокompозитів на їх основі із контрольованими параметрами;
- дослідити вплив умов синтезу та катіонного заміщення на структурно-фазовий стан, морфологічні параметри, фізико-хімічні властивості отриманих матеріалів та встановити їх взаємозв'язки і кореляції;
- дослідити фотокаталітичну активність синтезованих матеріалів у водних розчинах модельних барвників різного типу і їх сумішей;
- встановити зв'язки фотокаталітичної активності з структурно-морфологічними параметрами і фізико-хімічними властивостями досліджуваних матеріалів;
- дослідити термомагнітні функціональні характеристики синтезованих матеріалів в колоїдних системах індукційного нагріву та зв'язки із їхніми магнітними і структурно-морфологічними характеристиками.

Об'єкт дослідження – процеси формування структури і морфології феритів міді та Nd-вмісних нанокompозитів на їх основі при отриманні модифікованими методами золь-гель автоспалювання та формування їх функціональних властивостей для застосування в каталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагріву.

Предмет дослідження – взаємозв'язки між умовами синтезу, структурно-морфологічними параметрами, фізико-хімічними властивостями та каталітичною активністю синтезованих матеріалів в системах очищення води і їх

термомагнітними функціональними характеристиками в колоїдних системах індукційного нагріву.

Методи дослідження: X-променевий дифракційний аналіз, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є, месбауерівська спектроскопія, термогравіметричний аналіз, імпедансна спектроскопія, оптична спектроскопія видимого та ближнього ультрафіолетового діапазону, вібраційна магнітометрія, вимірювання дзета-потенціалу, термомагнітні вимірювання, засоби візуалізації та математичної обробки експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше запропоновано одностадійний спосіб формування дво- та трикомпонентних гетеропереходів (Тип–II) з каскадним розташуванням енергетичних зон типу $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ шляхом модифікації умов методу золь-гель автоспалювання (pH реакційного середовища, стехіометрія прекурсор/хелат, включення легуючої домішки Nd та температура і тип атмосфери постсинтезного відпалу).

2. Встановлено фізичні закономірності формування структурно-фазового стану нанокмпозитів на основі Nd-вмісного фериту міді за умови дефіциту хелатуючого агенту та запропоновано відповідний механізм розвитку в процесі дендритного росту макропористої губчастої морфології нанокмпозитів, основним елементом яких є сферичні наночастинки (~20-30 нм) домінуючої фази шпінелі декоровані поверхневими наноострівцями ініційованих фаз оксиду міді (II) та делафоситу.

3. Вперше встановлено синергетичне підсилення фотокаталітичної активності подвійних гетеропереходів $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ з як прояв таких конкуруючих впливів як формування і оптимізація каскадного розташування енергетичних зон, мінімізація розміру їх нанокристалітів, ініціація оптимального вмісту фази оксиду міді та величина і знак потенціалу поверхні каталізатора, що визначає як швидкість перебігу реакції фотодеструкції так і її тип в залежності від природи полютанта.

4. Вперше для модельної катіон-аніонної суміші за умови позитивного поверхневого дзета-потенціалу трикомпонентних фотокаталізаторів типу $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ встановлено високосинхронний характер багатоцентрового фотокаталізу окремих складових барвників із спільним механізмом їх фотодеструкції як цілісного супрамолекулярного комплексу.

5. Вперше встановлено високу ефективність термомагнітного відгуку для нанокompatитів $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ в колоїдних системах індукційного нагріву з досягненням значень $\text{SAR} > 33 \text{ Вт/г}$ та $\text{ILP} > 0,16 \text{ нГн}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ як прояв синергетичного ефекту взаємного підсилення таких факторів як максимальна намагніченість, висока анізотропія, колоїдна стабільність, максимальні значення дзета-потенціалу, розмірний ефект та помірний час релаксації Нееля, що демонструє їх потенціал для біомедичних застосувань.

Практичне значення дослідження полягає в наступному:

- розроблені оптимізовані модифікації методу золь-гель автоспалювання з урахуванням вибору хелатуючого агента, регулювання рН середовища та температурно-часових параметрів відпалу можуть бути використані як технологічна база для відтворюваного отримання наноструктурованих феритних матеріалів із прогнозованими характеристиками;
- встановлені закономірності впливу катіонного заміщення (Nd^{3+}) на фазову стабільність, катіонний розподіл та мікроструктурні параметри створюють основу для цілеспрямованого регулювання магнітних, електронних та оптичних властивостей феритів, що дозволяє обирати оптимальний склад матеріалу відповідно до вимог конкретного застосування;
- виявлені зв'язки між функціональними властивостями (фотокаталітична активність, термомагнітний відгук) та фізико-хімічними властивостями досліджуваних матеріалів відкривають можливості для застосування їх у сферах екологічних технологій та біомедичних застосувань;
- отримані результати можуть бути інтегровані у навчальні курси з матеріалознавства, фізики твердого тіла та нанотехнологій, медичної та біологічної фізики, а також використані при підготовці магістерських і

дисертаційних робіт у галузі прикладної фізики та наноматеріалів.

Особистий внесок здобувача полягає у: плануванні методів синтезу [5], їх попередній апробації [141, 142, 143, 144] та безпосередній реалізації і модифікації золь-гель методу автоспалювання для синтезу наноструктурованих феритів міді та Nd-вмісних нанокомпозитів на їх основі [27, 68, 137, 138, 139, 140]; дослідженню структурно-фазового стану, морфологічних параметрів та фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів, їх аналізу та інтерпретації [137, 138, 139, 140, 206, 207]; попередній апробації на типових композитних структурах методик імпедансної спектроскопії [212, 213, 214] і фотокаталітичних досліджень [155, 156] та їх подальшій безпосередній реалізації на синтезованих феритах міді та Nd-вмісних нанокомпозитах на їх основі [137, 139, 140, 206, 215]; аналізі та інтерпретації результатів досліджень магнітних та термомагнітних властивостей і дзета-потенціалу цих матеріалів [27, 68, 247]; візуалізації отриманих даних, участь у написанні та оформленні публікацій [5, 27, 68, 137, 140, 141, 142, 155, 156, 212]; участь у написанні та оформленні патента України на корисну модель [139]. Основний обсяг експериментальної роботи, обробка та аналіз отриманих результатів виконано особисто аспірантом. Частину досліджень проведено у співпраці із к.ф.-м.н., доц. Ю.С. Мазуренко.

Апробація матеріалів дисертації. Представлені в дисертаційній роботі результати були оприлюднені та обговорювалися на: 10th jubilee International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2022) (Lviv, Ukraine, 2022); XIX International Freik Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems" (ICPTTFN-XIX) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2023); XVI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Polska, 2023); International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023) (Bukovel, Ukraine, 2023); 2024 IEEE 14th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2024) (Riga, Latvia, 2024); 2025 IEEE 15th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2025) (Bratislava, Slovakia, 2025); XX International Freik Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems" (ICPTTFN-XX) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2025);

International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications" (Lviv, Ukraine, 2025); International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2025) (Bukovel, Ukraine, 2025).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 20 наукових публікаціях, зокрема: 8 статей у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus; 2 матеріали конференції у збірниках, які індексуються наукометричною базою Scopus; 9 тез міжнародних конференцій; 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, 5-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку. Дисертація викладена на 239 сторінках, обсяг основного тексту дисертації – 164 сторінки, містить 83 рисунки, 29 таблиць і 259 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ, ПРОБЛЕМИ ТА ПОТЕНЦІАЛ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК ФЕРИТІВ МІДІ І КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

1.1. Проблематика тетрагонально-кубічної еволюції шпінельної структури фериту міді

Ферити [1] – це клас феримагнітних матеріалів, які являють собою складні оксиди на основі оксиду заліза (III), і які демонструють магнітну поведінку завдяки суперобмінним взаємодіям між катіонами металів, що оточені кисневими аніонами в кристалічній решітці. В цих матеріалах магнітні властивості формуються внаслідок антипаралельного розташування магнітних моментів в тетраедричних (А) та октаедричних (В) позиціях у кристалічній решітці, що призводить до сумарної намагніченості, характерної для феримагнетизму. На основі їх кристалографічних структур та молярного співвідношення Fe_2O_3 до інших оксидів металів, ферити поділяються на чотири групи: шпінелі, гранати, ортоферити та гексаферити. Кожен підклас демонструє відмінні структурні, магнітні та електронні властивості, що підтверджує їх різноманітне застосування. Серед них шпінельні ферити – із загальною формулою MeFe_2O_4 (де Me – двовалентний катіон металу, такий як Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} тощо) – є особливо помітними завдяки своїй структурній універсальності, хімічній стабільності, механічній твердості та електромагнітним властивостям. Структура шпінелі, яка характеризується кубічним щільноупакованим розташуванням аніонів кисню та катіонів металів, розподілених по тетраедричних та октаедричних позиціях, дозволяє значну варіабельність фізичних властивостей шляхом заміщення або перерозподілу катіонів. Ця адаптивна властивість шпінельних феритів призводить до різноманітних сфер їх застосування: від високоякісних магнітних матеріалів з наперед заданими властивостями, поглиначів мікрохвильового випромінювання, різноманітних каталізаторів, газових сенсорів і аж до біомедичних застосувань. Примітно, що властивості та технологічні вимоги до шпінельних феритів визначаються не лише їх стехіометричним складом, але й сильно залежать від

методу синтезу [2], який впливає на такі фактори, як розмір кристалітів, морфологія, розподіл катіонів та щільність дефектів. Для адаптації мікроструктури та магнітних властивостей феритів для конкретних застосувань було розроблено широкий спектр методів синтезу, включаючи золь-гель, співосадження, гідротермальні, мікрохвильові та механохімічні методи.

Серед шпінельних феритів наночастинки мідного фериту (CuFe_2O_4) виділяються як універсальні та перспективні матеріали завдяки своїм регульованим магнітним, електронним, каталітичним та структурним властивостям. Унікальні фізико-хімічні характеристики CuFe_2O_4 можна налаштовувати, змінюючи умови синтезу та зовнішні чинники, що робить їх адаптованими для широкого спектру технологічних застосувань [3–5]. Ефективними стратегіями модифікації електронних властивостей, зонної структури та дизайну функціональних матеріалів є катіонне легування [6–9] та формування нанокомпозитів/гетеропереходів [10–13]. Завдяки своїй багатофункціональності наночастинки CuFe_2O_4 викликали значний інтерес у різних галузях. Вони використовувалися як каталізatori для виділення водню під впливом видимого світла, для відновлення CO_2 , каталізаторами для реакцій органічного синтезу, фотоанодами для сонячного розщеплення води, носіями для іммобілізації ферментів та матеріалами для застосування в наномедицині.

Ферит міді CuFe_2O_4 має дві кристалографічні форми: тетрагональну фазу (стабільну за кімнатної температури) та метастабільну кубічну фазу (яку можна стабілізувати за певних умов синтезу). Співіснування або селективна стабілізація цих фаз суттєво впливає на магнітну анізотропію матеріалу, електронну зонну структуру та каталітичну активність. За кімнатної температури CuFe_2O_4 зазвичай кристалізується в тетрагональну структуру шпінелі (рис. 1.1, а), яка являє собою його стабільну низькотемпературну фазу, тоді як метастабільна кубічна фаза (рис. 1.1, б) може бути стабілізована за високих температур або за певних умов синтезу [14]. Перевага тетрагональної структури виникає через електронну конфігурацію катіонів Cu^{2+} , які, як правило, займають октаедричні (В) позиції завдяки здатності утворювати ковалентні зв'язки всередині комплексних іонів.

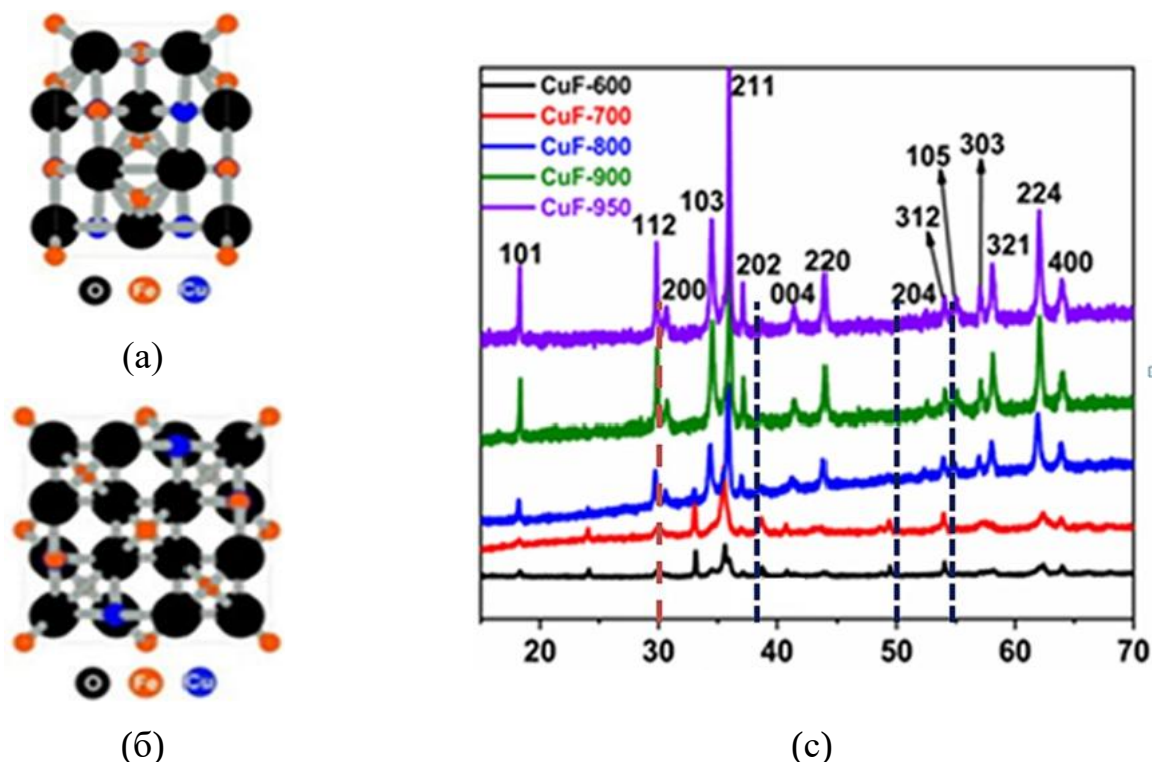


Рис.1.1. Кристалічна структура CuFe_2O_4 : (а) типова структура (тетрагональна), (б) обернена шпінельна структура (кубічна) та (с) термічно індукована тетрагонально-кубічна еволюція на рентгенограмах фотокаталізаторів CuFe_2O_4 шпінельного типу [14].

Присутність іонів Cu^{2+} , що характеризується за законом Яна-Теллера активною електронною конфігурацією d^9 [15], викликає значне спотворення октаедричного координаційного поліедра, яке призводить до вираженого тетрагонального видовження ($c/a > 1,1$). При високій концентрації іонів Cu^{2+} локальні деформації стають кооперативними, що призводить до переходу з кубічної (високотемпературної) у тетрагональну (низькотемпературну) фазу. Разом з тим, перехід іонів міді в тетраедричні (А) позиції послаблює ян-теллерівську дисторсію, що сприяє стабілізації кубічної структури.

Під час нагрівання термічне збудження послаблює ковалентні зв'язки Cu-O в площинах, перпендикулярних до осі c , сприяючи тетрагонально-кубічному фазовому переходу (рис. 1.1, с), оскільки загальне спотворення Яна-Теллера зменшується. Ефект Яна-Теллера в CuFe_2O_4 був експериментально досліджений в [16] за допомогою синхротронної рентгенівської дифракції монокристалів під

високим тиском. Зафіксовано, що збільшення тиску поступово зменшує спотворення навколо іонів Cu^{2+} , при цьому координаційні поліедри наближаються до регулярної октаедричної геометрії. При критичному тиску 4,6 ГПа відбувається перехід з кубічної в тетрагональну структуру, що підтверджується розщепленням параметра кубічної решітки на різні осі a та c ($a = 5,882 \text{ \AA}$, $c = 8,337 \text{ \AA}$). Ця структурна еволюція відображає збільшення електростатичного відштовхування між кисневими лігандами та $3d(z^2)$ орбіталлю іона Cu^{2+} .

Також було досліджено температурні структурні перетворення в CuFe_2O_4 . Зокрема, авторами [17] висловлено припущення, що перехід з тетрагональної в кубічну структуру може частково визначатися нестехіометрією кисню та утворенням іонів Cu^+ у ґратці, що свідчить про зв'язок між окисно-відновною поведінкою та структурною перебудовою. Підтверджуючи це, автори [18] надали термодинамічні докази того, що реакції відновлення під час термічної обробки або гартування можуть збільшити частку Cu^+ в октаедричних позиціях, впливаючи як на фазову стабільність, так і на магнітні властивості матеріалу.

Процеси синтезу відіграють вирішальну роль у контролі цих структурних особливостей. Дослідження нанорозмірних частинок CuFe_2O_4 (10–30 нм) показали, що високотемпературна обробка може викликати поверхневий структурний та магнітний безлад, що призводить до відхилень від об'ємної поведінки. В [19] повідомляли, що такі порушення можуть виникати внаслідок перерозподілу катіонів, вакансій кисню, аморфізації та утворення структурно різних поверхневих шарів. Сукупність цих факторів ускладнює інтерпретацію кореляцій між структурою та властивостями в нанорозмірному мідному фериті.

1.2. Вплив методів отримання на структурні, морфологічні, фізичні та хімічні характеристики наночастинок CuFe_2O_4

Для повного розуміння та оптимізації фізико-хімічних властивостей CuFe_2O_4 необхідно враховувати як внутрішні фактори, такі як електронна конфігурація катіонів та спотворення Яна-Теллера, так і зовнішні фактори,

включаючи метод синтезу, розмір частинок, термічну обробку та хімію дефектів. Синергія цих параметрів вимагає точного контролю умов синтезу для отримання матеріалів з відтворюваними структурами та цільовими функціональними можливостями для їх передбачуваного застосування.

Для отримання нанорозмірних шпінельних феритів, включаючи ферит міді (CuFe_2O_4), було розроблено широкий спектр методів хімічного синтезу. Ці методи дозволяють контролювати розмір частинок, морфологію та структурні властивості шляхом налаштування умов реакції. Серед них гідротермальний метод широко використовується для синтезу наночастинок фериту міді з контрольованою кристалічністю та морфологією [20]. Метод співсаджень забезпечує простий та масштабований шлях синтезу нанокристалічних феритів з налаштованою стехіометрією та магнітними властивостями [21]. Гідротермальні та сольвотермічні методи пропонують покращений контроль над кристалічністю та морфологією, сприяючи прямій кристалізації за підвищеної температури та тиску, часто без необхідності високотемпературного пост-відпалу [20]. Ці методи особливо цінні для стабілізації метастабільних фаз та для дослідження власних ефектів кристалічної решітки роздільно від розвпорядкованих поверхневих шарів.

Метод золь-гель автоспалювання привернув увагу завдяки отриманню високооднорідних, дрібнозернистих порошків фериту міді при відносно низьких температурах випалювання [22–23]. Крім того, для контролю росту кристалітів та хімії дефектів у наночастинках мідного фериту були застосовані методи термічної обробки [24]. Високоенергетичне кульове розмелювання дозволяє проводити механічну активацію та зменшення розміру частинок, одночасно вводячи структурні дефекти, що впливають на функціональні властивості [25, 26]. Інші підходи включають синтез спалюванням [27], метод мікроемульсій для отримання нанокомпозитів [28] та метод твердофазної реакції для отримання грубокристалічного мідного фериту [29].

Нові підходи, такі як поліольний метод, дозволяють анізотропне вирощування та покращений контроль над морфологією частинок [30]. Поєднання гідротермального та мікрохвильового синтезу забезпечує високу швидкість

реакції та фазову чистоту [31]. Механохімічний синтез забезпечує безрозчинний спосіб отримання нанорозмірного фериту міді з великою площею поверхні [32].

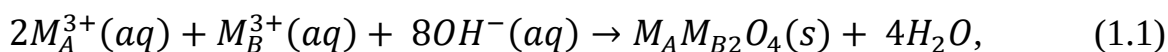
Кожен з цих хімічних методів пропонує певні переваги та обмеження щодо розподілу розмірів частинок, фазового складу, ступеня агломерації та магнітних властивостей. Вибір відповідного шляху синтезу залежить від бажаних властивостей матеріалу та цільового застосування. Загалом, вибір шляху синтезу відіграє вирішальну роль у визначенні структурних, магнітних та функціональних характеристик наночастинок CuFe_2O_4 , що робить раціональний вибір методу важливим для цільових екологічних та каталітичних застосувань.

1.2.1. Метод співосадження

Метод співосадження широко визнаний як простий, масштабований та економічно вигідний метод синтезу магнітних наночастинок шпінельного типу, включаючи CuFe_2O_4 . Цей підхід так званої "мокрої хімії" дозволяє формувати структурно однорідні та фазово чисті феритові наночастинок з контрольованим розміром та морфологією кристалітів [33].

У цьому процесі стехіометричні розчини металевих прекурсорів – зазвичай хлоридів, нітратів або сульфатів Cu^{2+} та Fe^{3+} – реагують з основним осаджувальним агентом (наприклад, NaOH , KOH або NH_4OH) за підвищених температур. Умови реакції мають вирішальне значення для регулювання фізико-хімічних властивостей кінцевого продукту. Такі параметри, як температура реакції, рН, час витримки, а також природа та молярне співвідношення солей металів, суттєво впливають на розмір частинок, форму, кристалічність та магнітну поведінку отриманих наночастинок CuFe_2O_4 [34, 35].

Загальний механізм осадження шпінельних феритів, синтезованих методом співосадження, можна узагальнити наступним чином [36]:



де M^{3+} та M^{2+} представляють тривалентні та двовалентні катіони металів відповідно. Отриманий осад відповідає стехіометричному складу фериту, який

після фільтрації та термічної обробки дозволяє сформувати наночастинки з чітко визначеною структурою, придатною для різних функціональних застосувань.

Ферити, синтезовані методом співосадження, характеризуються високою фазовою чистотою, структурною однорідністю та контрольованим розміром частинок. У цьому підході металеві прекурсори одночасно осаджуються з водного розчину, за умов кімнатної або підвищеної температури, часто в інертній атмосфері, щоб запобігти небажаному окисленню. Однією з ключових переваг цього методу є його масштабованість і придатність для великомасштабного виробництва магнітних наночастинок MFe_2O_4 . Тому метод співосадження вважається одним з найбільш промислово значущих методів синтезу феритових наночастинок, що дозволяє відносно легко виробляти кілограмові партії [37, 38].

Незважаючи на свою простоту та економічну ефективність, метод співосадження має кілька суттєвих обмежень, зокрема, щодо морфологічного контролю, кристалічності та розподілу розмірів частинок. Наночастинки, отримані цим методом, часто демонструють низьку початкову кристалічність, що може погіршити їх магнітні або каталітичні властивості. Однак, цей недолік можна пом'якшити за допомогою термічного відпалу після синтезу, який покращує ріст кристалітів та структурне впорядкування [39]. Наприклад, наночастинки $CoFe_2O_4$, синтезовані типовим методом співосадження, мають розміри частинок від 16 до 26 нм, як показано на рисунку 1.2 [40, 41].

У цьому підході до синтезу полярні розчинники (зазвичай вода або спирти) використовуються для розчинення неорганічних солей металів, таких як нітрати або хлориди, з утворенням гомогенного розчину-прекурсора. Зародження та ріст наночастинок дуже чутливі до параметрів реакції, включаючи температуру, рН, іонну силу та концентрацію прекурсора, причому вони всі критично впливають на розмір частинок, морфологію та ступінь агломерації. Після осадження твердий продукт виділяють фільтруванням або центрифугуванням, ретельно промивають для видалення залишкових іонів, а потім піддають термічній обробці (кальцинації) для ініціації кристалізації та формування бажаних фаз у вигляді наночастинок оксиду металу.



Рис.1.2. Схематичне зображення синтезу методом співосадження для наночастинок CuFe_2O_4 (зліва) та ТЕМ-зображення, що ілюструє морфологію частинок CuFe_2O_4 (справа). Адаптовано з [41].

Порівняно із золь-гель та гідротермальним синтезом, співосадження пропонує обмежений контроль над морфологією частинок та однорідністю розміру, і зазвичай вимагає постсинтетичного кальцинування, яке може викликати надмірний ріст зерен або ж утворення вторинних фаз (наприклад, CuO або Fe_2O_3). Тим не менш, його простота, низька вартість та масштабованість роблять метод співосадження особливо привабливим для екологічних застосувань. Подальша оптимізація повинна бути зосереджена на придушенні агрегації, покращенні кристалічності за нижчих температур та посиленні контролю морфології за допомогою полімер-асистованого осадження, стратегій шаблонування або функціоналізації поверхні *in situ*.

1.2.2. Гідротермальний та сольвотермальний методи синтезу

Гідротермальний та сольвотермальний синтез – це одні з найефективніших методів "мокрої" хімії для отримання висококристалічних наночастинок шпінельного фериту, включаючи CuFe_2O_4 , з контрольованим розміром частинок та морфологією. У сольвотермальному синтезі металеві прекурсори розчиняються в неводних розчинниках, таких як етанол або етиленгліколь, та реагують при

підвищених температурах під автогенним тиском, що дозволяє контрольоване зародження та ріст. І навпаки, гідротермальний синтез включає хімічні реакції у водних середовищах, що проводяться при температурах вище точки кипіння води, зазвичай у герметичних автоклавах високого тиску, що сприяє кращому контролю над розміром, формою, кристалічністю частинок та фазовою чистотою [42].

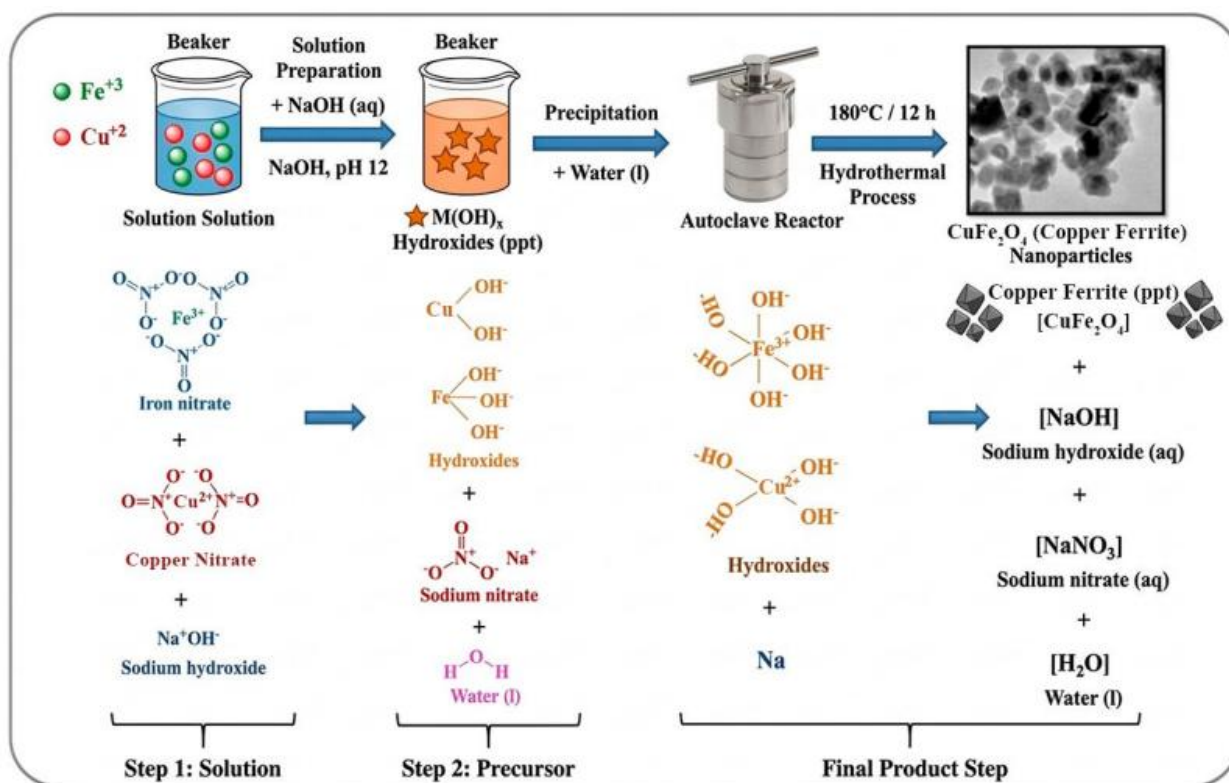


Рис.1.3. Схематична ілюстрація процесу гідротермального синтезу. Адаптовано з [43].

Як схематично показано на рисунку 1.3, гідротермальна обробка дозволяє здійснювати пряму кристалізацію наночастинок фериту без необхідності високотемпературного пост-відпалу [43]. Комбінований вплив підвищеної температури та тиску пригнічує структурний безлад, сприяє росту монокристалів та покращує впорядкування катіонів у решітці шпінелі. Ці умови особливо сприятливі для стабілізації метастабільних фаз та мінімізації щільності поверхневих дефектів, що дозволяє чіткіше відслідковувати внутрішні зв'язки між структурою та властивостями.

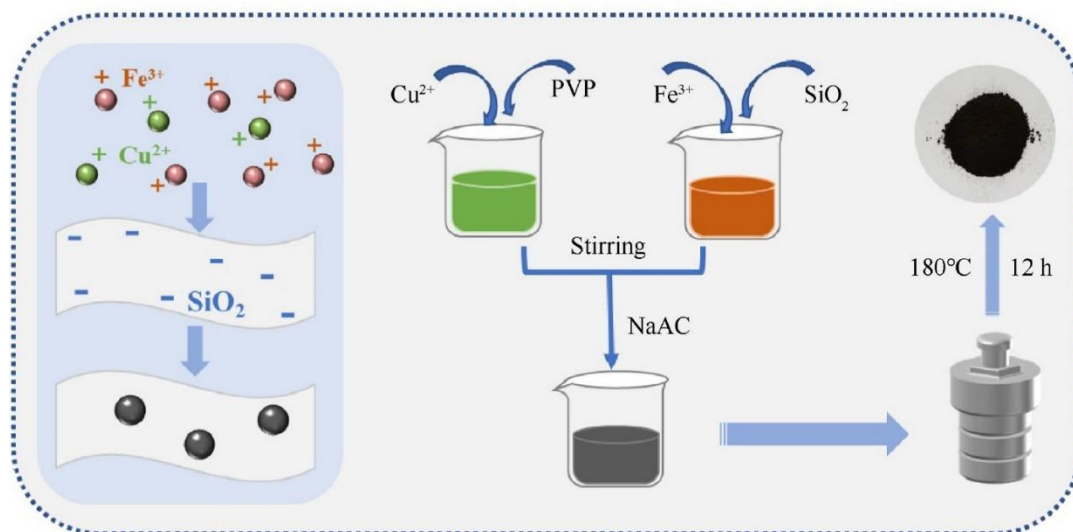


Рис.1.4. Схематичне зображення процедури синтезу композиту $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Адаптовано з [49].

Гідротермальні та сольвотермальні методи також дозволяють отримати доступ до широкого спектру морфологій частинок, включаючи нанокуби, порожнисті сфери та ієрархічні наноструктури, які важко отримати за допомогою звичайних методів осадження [44–46]. Серед параметрів синтезу температура реакції відіграє домінуючу роль, керуючи кінетикою зародження, швидкістю росту кристалів та кінцевою морфологією частинок, тоді як час реакції та концентрація попередника забезпечують додаткове налаштування розміру кристалітів та характеристик поверхні [44, 47].

Завдяки високому ступеню настроюваності, гідротермальні та сольвотермічні методи є особливо цінними для синтезу фазово чистого, добре кристалізованого CuFe_2O_4 та споріднених композитів, таких як системи $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 1.4), де контрольована кристалічність та структура міжфазної поверхні є важливими для каталітичних та екологічних застосувань [43, 48, 49]. Однак, потреба в герметичних реакторах високого тиску та відносно тривалий час реакції може обмежувати масштабне впровадження порівняно з простішими методами на основі осадження.

1.2.3. Метод мікроемульсії

Мікроемульсії – це термодинамічно стабільні, прозорі та ізотропні суміші, що складаються з води, олії та поверхнево-активних речовин, які сприяють співіснуванню інакше незмішуваних фаз в одній гомогенній системі. В даному методі поверхнево-активні речовини є основним фактором впливу. Варіації їх вмісту дозволяють змінювати в широкому діапазоні міжфазний поверхневий натяг, стабілізуючи тим самим дисперсну фазу і забезпечуючи контрольоване змішування полярних та неполярних компонентів. Мікроемульсії служать своєрідними "нанореакторами", які дозволяють точно контролювати зародження та ріст частинок в обмеженому просторі за умови дозованого вмісту компонентного складу.

Для синтезу магнітних наночастинок використовуються дві основні стратегії мікроемульсії: зворотна мікроемульсія вода-в-олії (в/о), в якій водні краплі диспергуються в безперервній олійній фазі, та нормальна мікроемульсія олія-в-воді (о/в), де краплі олії диспергуються у водному середовищі. Вибираючи з поміж двох, метод зворотної мікроемульсії частіше використовується для синтезу наночастинок шпінельного фериту, забезпечуючи кращий контроль над розміром частинок та однорідністю завдяки більш точному нанорозмірному дозуванню водних розчинів реагентів. Схематичне зображення методу зворотної мікроемульсії для синтезу наночастинок шпінельного фериту показано на рис. 1.5.

Поверхнево-активні речовини, які містять як гідрофобний хвіст, так і гідрофільну головку (або навпаки), відіграють вирішальну роль у стабілізації мікроемульсійних систем. Типовими прикладами є додецилсульфат натрію, який знижує міжфазний натяг і стабілізує дисперсну фазу. У синтезі на основі мікроемульсій магнітні наночастинок зазвичай утримуються у водних нанокраплях (1–100 нм), стабілізованих оболонкою з поверхнево-активної речовини. Ці міцели, стабілізовані поверхнево-активною речовиною, функціонують як нанорозмірні реактори, де зародження та ріст наночастинок відбуваються в просторово обмежених умовах. Це обмеження запобігає

надмірному росту та агломерації частинок, тим самим сприяючи утворенню монодисперсних наночастинок з чітко визначеними розмірами та морфологією. Після завершення реакції вводиться вторинна емульсія або дестабілізуючий агент для осадження наночастинок з міцелярної фази.

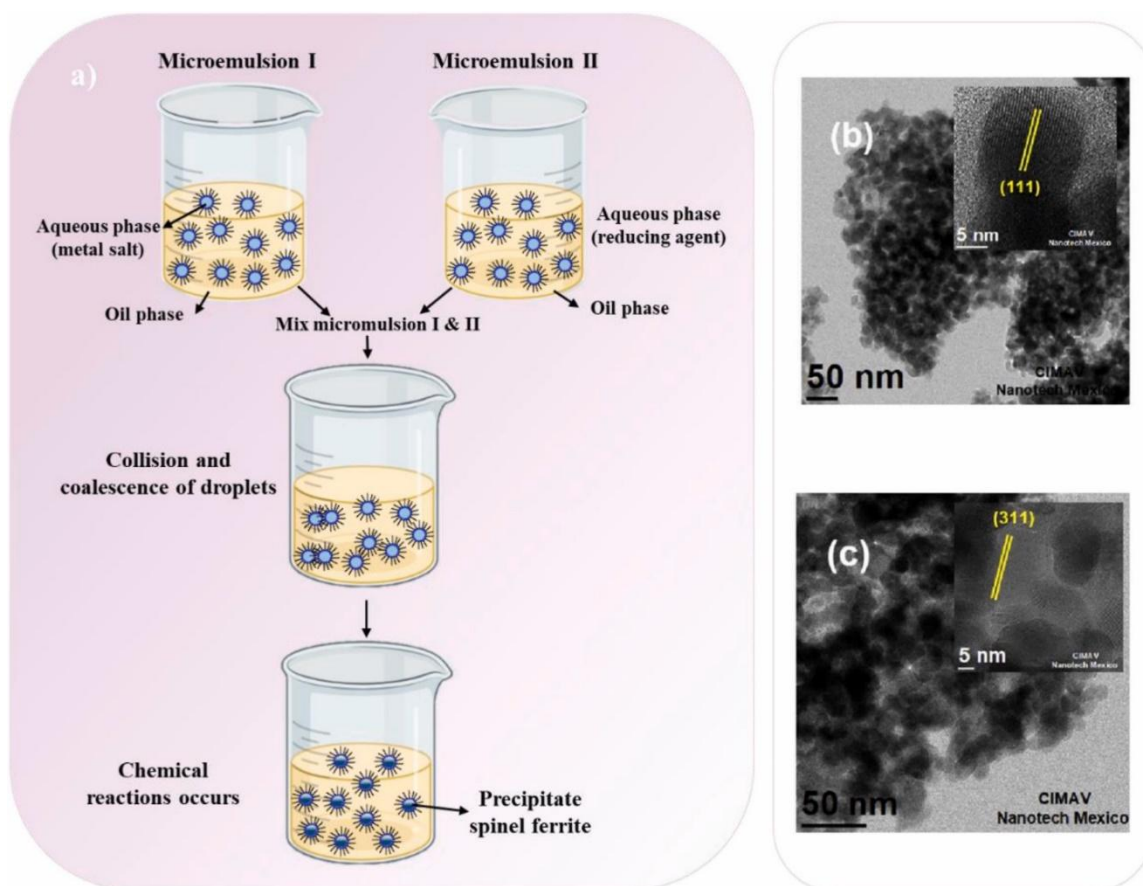


Рис.1.5. Схематичне зображення методу зворотної мікроемульсії для синтезу наночастинок шпінельного фериту (а) і їх ТЕМ зображення для феритів різних типів (b, c). Адаптовано з [50].

Ключовою перевагою методу мікроемульсії є його здатність забезпечувати точний контроль розміру наночастинок з налаштованим розподілом розмірів і морфологією залежно від природи системи поверхнево-активних речовин, розміру крапель та умов реакції. Однак, цей метод зазвичай пов'язаний з відносно низьким виходом продукту та вузьким операційним вікном, що може обмежувати його масштабованість порівняно з іншими методами "мокрої" хімії.

1.2.4. Метод високотемпературного терморозкладу

Метод термічного розкладу враховує обмеження розміру та морфології, які зазвичай пов'язані з методом співосадження. Використання терморозкладу сприяє контролю над динамікою зародження та росту, що призводить до отримання висококристалічних наночастинок MFe_2O_4 з високою структурною однорідністю.

Перевага підходу полягає в можливості роз'єднувати стадії зародження та росту, що мінімізує вторинні події зародження та сприяє утворенню монодисперсних наночастинок. Цей процес схематично проілюстрований на рисунку 1.6. Авторами продемонстровано можливості формування магнітних наночастинок з однорідним розміром та формою без необхідності використання додаткових методів пост-синтезної обробки [51]. Порівняно із співосадженням, термічний розклад пропонує більш надійний шлях для отримання високоякісних наночастинок шпінельного фериту з контрольованими властивостями, придатних для передових застосувань. На рис. 1.6, b), c) представлені ТЕМ-зображення наночастинок шпінельних феритів, синтезованих методом термічного розкладу, які демонструють однорідну морфологію із середніми розмірами частинок 13,2 нм та 9,3 нм відповідно [51]. Цей метод дозволяє точно контролювати і налаштовувати специфічну морфологію (розмір та форму) наночастинок шпінельного фериту шляхом регулювання основних технологічних факторів, а саме – концентрація органічних прекурсорів та природа органічного розчинника, швидкість нагріву, температура реакції та тривалість стадій.

Необхідно відзначити, що метод вимагає використання специфічних прекурсорів, включно із високотоксичними, і має обмеження щодо масштабування. Однак, для біомедичних застосувань термічний розклад має ряд переваг порівняно з іншими методами "мокрої" хімії, оскільки забезпечує отримання наночастинок з високою кристалічністю, вузьким розмірним профілем та високою однорідністю. Дані параметри є критично важливими для досягнення стабільної відтворюваної ефективної дії в діагностичних та/або терапевтичних процедурах.

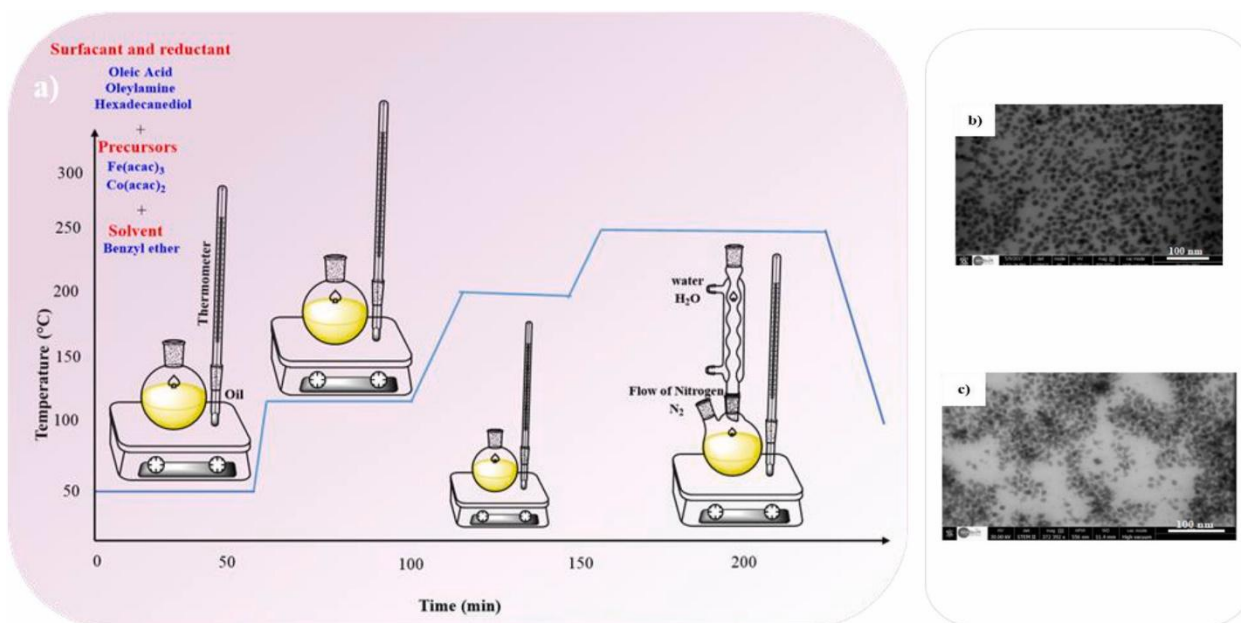


Рис.1.6. Схематичне зображення методу синтезу термічним розкладом (a) і ТЕМ-зображення наночастинок шпінельних феритів із середнім діаметром (b) 13,2 нм та (c) 9,3 нм відповідно. Адаптовано з [51].

1.2.5. Методи золь-гель горіння/автогоріння

Золь-гель синтез є одним із найпоширеніших хімічних шляхів отримання наночастинок CuFe_2O_4 , коли потрібна висока однорідність складу та точний контроль розміру кристалітів і фазоутворення. У цьому підході прекурсори металів, зазвичай нітрати чи ацетати Cu та Fe, гідролізуються та конденсуються в розчині з утворенням однорідного гелю, який після висихання та кальцинації, дає кристалічний CuFe_2O_4 . Схематична ілюстрація синтезу нанорозмірного шпінельного фериту з використанням золь-гель методу приведена на рисунку 1.7. Завдяки змішуванню катіонів на молекулярному рівні, золь-гель обробка особливо ефективна для легованих та заміщених систем CuFe_2O_4 , де стехіометричний контроль та рівномірний розподіл катіонів є критичними для налаштування магнітних та електронних властивостей [52-55].

Окремим варіантом цього методу є золь-гель автогоріння, яке поєднує утворення гелю з самопідтримуючою окисно-відновною реакцією між нітратами

металів та органічним паливом, таким як лимонна кислота, гліцин або сечовина. Схематична ілюстрація синтезу нанорозмірного шпінельного фериту з використанням золь-гель методу автогоріння приведена на рисунку 1.8. Під час запалювання ксерогель зазнає швидкого екзотермічного горіння, генеруючи достатню теплову енергію для кристалізації шпінельної фази *in situ* без тривалого високотемпературного відпалу. Температура горіння, зазвичай у діапазоні 600–1350°C, сильно залежить від співвідношення палива до окислювача та хімічного складу прекурсора [27, 59-61].

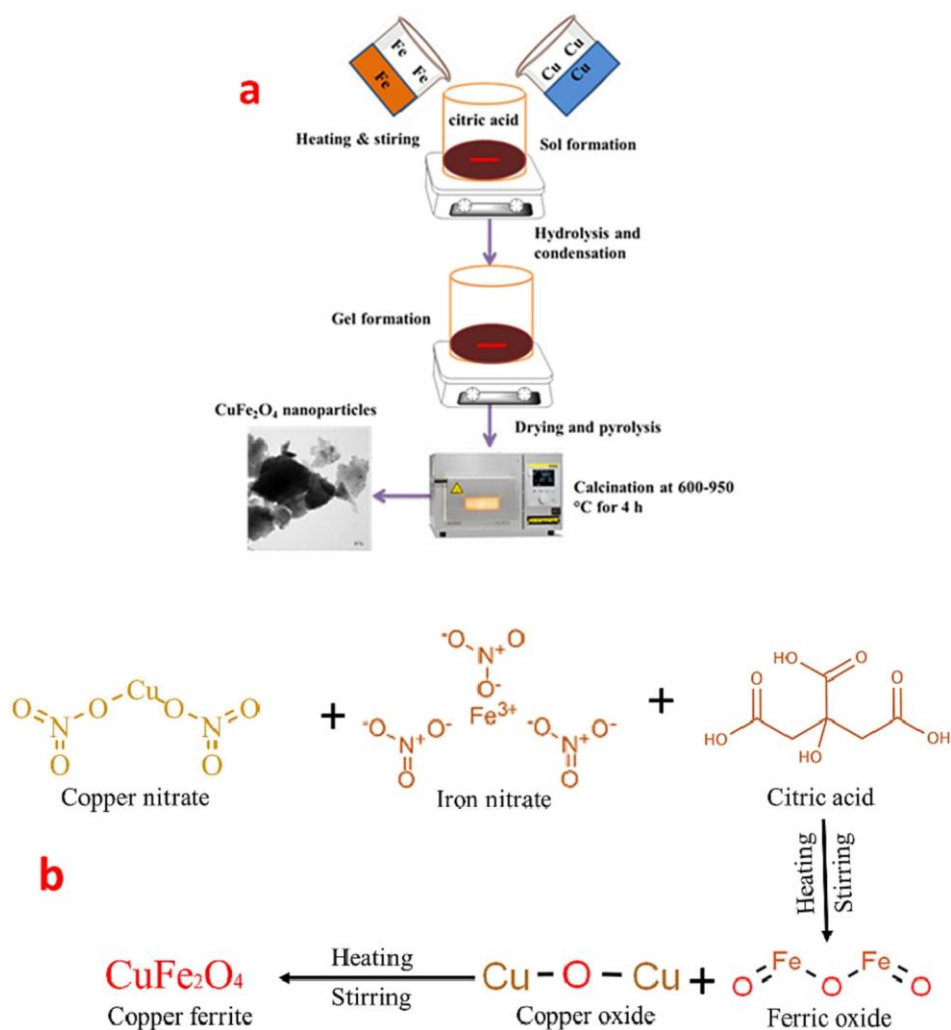


Рис.1.7. Схематичне зображення процесу золь-гель синтезу фотокаталізаторів CuFe_2O_4 (a); запропонований процес хімічної реакції для утворення наночастинок CuFe_2O_4 золь-гель методом (b). [Адаптовано з 14].

Золь-гель автогоріння пропонує кілька переваг порівняно з традиційною золь-гель обробкою, включаючи вищу фазову чистоту, скорочений час обробки та

покращену хімічну однорідність. Регулюючи такі параметри, як pH, вміст палива та швидкість нагрівання, можна налаштувати розмір кристалітів, концентрацію дефектів та морфологію, що дозволяє синтезувати наносфери CuFe_2O_4 , пористі агрегати або анізотропні наноструктури [62]. Наприклад, наночастинки CuFe_2O_4 , синтезовані за допомогою автоспалювання, зазвичай демонструють однорідну морфологію із середніми розмірами частинок порядку кількох десятків нанометрів, тоді як стандартні золь-гель методи можуть давати ширший розподіл розмірів залежно від умов кальцинації [63, 64].

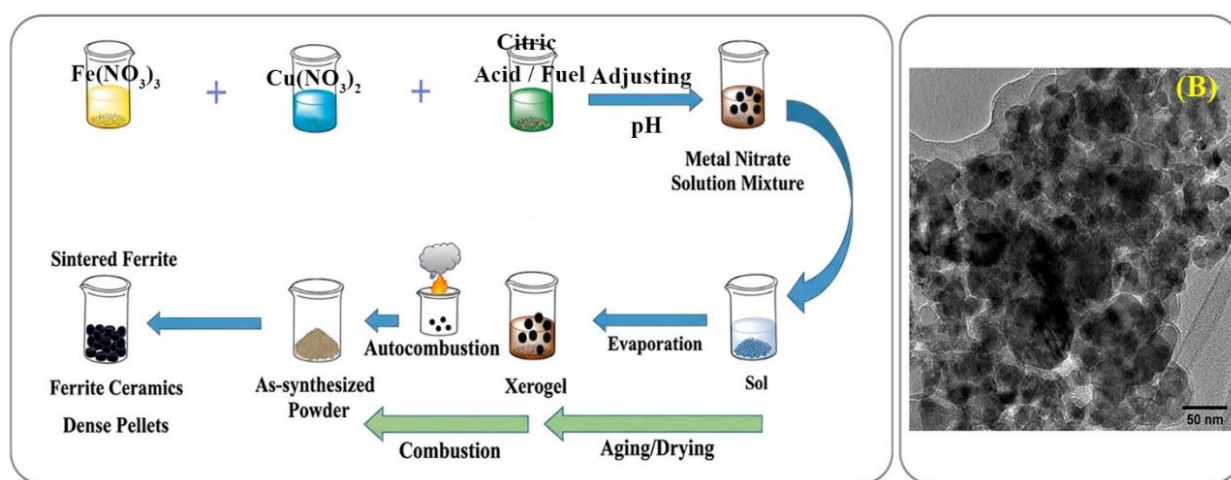


Рис.1.8. Схематична ілюстрація синтезу наночастинок шпінельного фериту, заміщеного перехідними металами, з використанням золь-гель методу (зліва) [Адаптовано з 56, 57]; наночастинок CuFe_2O_4 , синтезовані золь-гель методом автогоріння (справа) [Адаптовано з 58].

Незважаючи на ці переваги, золь-гель методи часто вимагають ретельного контролю параметрів обробки, щоб уникнути утворення вторинної фази або надмірного росту зерен під час кальцинації. Тим не менш, їхня універсальність, відтворюваність та придатність для композиційної інженерії роблять методи золь-гель горіння/автогоріння центральними для систематичних досліджень взаємозв'язків структура-властивості в CuFe_2O_4 , особливо для фотокаталітичних та магнітних застосувань з огляду на їх екологічну толерантність, економічну доцільність та придатність до масштабування.

1.3. Функціональне застосування наночастинок мідного фериту і нанокомпозитів на його основі

Налаштовувані структурні, електронні та магнітні властивості наночастинок мідного фериту (CuFe_2O_4) зумовлюють широкий спектр їх можливих технологічних застосувань з оптимізованими технічними параметрами для конкретної сфери використання. Контроль розміру частинок, кристалічності, морфології та хімії поверхні на етапах технологічного синтезу різними методами сприяв використанню CuFe_2O_4 у сферах накопичення енергії, каталізу, біомедицині та відновленні навколишнього середовища. Нанорозмірний ферит міді CuFe_2O_4 досліджувався як анодний матеріал для літій-іонних акумуляторів та як електрод або електрокаталізатор у системах перетворення енергії завдяки своїм електронним станам зі змішаною валентністю та окисно-відновній активності [65, 66, 67]. Крім того, його магнітні характеристики та біосумісність стимулювали дослідження в біомедичних галузях, включаючи магнітне таргетування та застосування, пов'язані з візуалізацією [55, 68, 69]. Однак, багато з цих застосувань залишаються обмеженими лабораторними демонстраціями та сильно залежать від точного контролю фазової чистоти та хімії поверхні. Серед різних областей застосування особливу увагу привернуло екологічне та каталітичне використання наночастинок CuFe_2O_4 . Їхня вузька заборонена зона, активність у видимому світловому діапазоні, висока площа поверхні та магнітокерованість роблять їх особливо придатними для фотокаталітичного виділення водню і деградації органічних забруднювачів під впливом сонячного опромінення [70, 71]. Ці властивості, у поєднанні з низькою вартістю матеріалу та хімічною стабільністю, позиціонують наноматеріали на основі CuFe_2O_4 як перспективних кандидатів для технологій сталого відновлення навколишнього середовища.

В зв'язку із цим, проблематика пошуку взаємозв'язків метод–структура–властивість, що визначають каталітичну ефективність та можливість повторного використання синтезованих наноматеріалів на основі CuFe_2O_4 , постає особливо гостро для економічно ефективних фотокаталітичних та екологічних застосувань.

1.3.1. Фотокаталітична деструкція барвників

Синтетичні барвники широко використовуються як модельні забруднювачі у фотокаталітичних дослідженнях завдяки їхньому сильному оптичному поглинанню та стійкості у водному середовищі, зокрема у стічних водах текстильної промисловості. Їх деградацію зручно контролювати за допомогою УФ-видимої спектроскопії, а кінетику реакції часто описують за допомогою моделі Ленгмюра-Хіншелвуда [71].

Фотокаталіз – це світлоіндукований каталітичний процес, у якому фотони служать джерелом енергії для активації напівпровідникового каталізатора, тим самим прискорюючи хімічні реакції без потреби в додатковій тепловій енергії. Цей процес широко використовується для очищення навколишнього середовища, виробництва сонячного водню та органічних перетворень завдяки своїй здатності використовувати сонячне або штучне світло для генерації окисно-відновних реакцій. Фотокаталітична реакція починається, коли каталізатор – зазвичай напівпровідник, такий як CuFe_2O_4 – опромінюється світлом з енергією, що дорівнює або перевищує ширину його забороненої зони. Після поглинання фотонів електрони (e^-) збуджуються з валентної зони (VB) у зону провідності (CB), залишаючи позитивно заряджені дірки (h^+) у валентній зоні. Цей процес призводить до утворення електрон-діркових пар, які мігрують до поверхні каталізатора та беруть участь в окисно-відновних реакціях. У зоні провідності фотозбуджені електрони можуть відновлювати розчинений молекулярний кисень (O_2), утворюючи супероксидні радикали ($\bullet\text{O}_2^-$) або гідропероксильні радикали ($\text{HO}_2\bullet$), залежно від реакційного середовища та pH. Одночасно, дірки у валентній зоні можуть окислювати воду (H_2O) або гідроксильні іони (OH^-), утворюючи високореактивні гідроксильні радикали ($\bullet\text{OH}$) – потужні окислювачі, здатні мінералізувати органічні забруднювачі в доброякісні кінцеві продукти, такі як CO_2 та H_2O .

Загальний фотокаталітичний механізм включає серію фотоіндукованого переносу заряду та поверхневих окисно-відновних процесів згідно рис. 1.9.

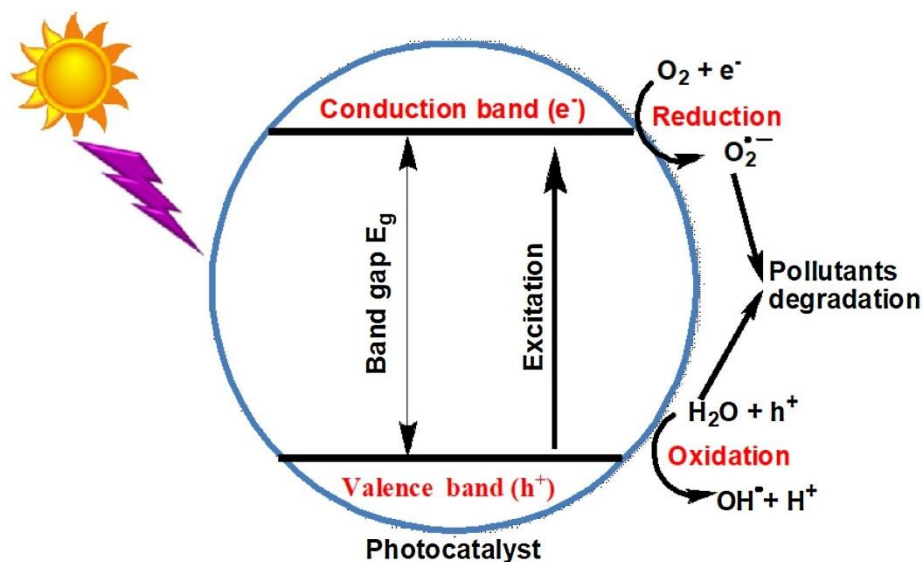


Рис.1.9. Узагальнений механізм реакції фотокаталізу.

Схема механізму може бути підсумована наступним чином:

Поглинання світла: $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + h\nu \rightarrow e^- (\text{CB}) + h^+ (\text{VB})$

Реакції відновлення (з e^-): $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$

$\bullet\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\bullet$

$\text{HO}_2\bullet + e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH}$

Реакції окислення (з h^+): $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$

Деструкція поллютанта:

$\bullet\text{OH} / \bullet\text{O}_2^- + \text{поллютант} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{мінералізований залишок.}$

Ці активні форми кисню (АФК) відповідають за розкладання барвників, фармацевтичних препаратів та інших стійких органічних забруднювачів у водних середовищах. Ефективність фотокаталітичного процесу залежить від кількох факторів, включаючи енергію забороненої зони, площу поверхні, рухливість носіїв заряду та швидкість рекомбінації електрон-діркових пар [72].

Вона оцінюється шляхом моніторингу зниження концентрації цільового забруднювача з часом [73]. Для кольорових органічних сполук, таких як барвники, це зазвичай виконується за допомогою УФ-видимої спектрофотометрії, де поглинання на характерній довжині хвилі використовується для відстеження процесу деградації. Фотокаталітична ефективність (К) кількісно виражається як:

$K = (1 - C/C_0) \cdot 100\%$, де C_0 – початкова концентрація забруднювача перед опроміненням, а C – концентрація за заданий час реакції. Для безбарвних органічних забруднювачів, таких як фармацевтичні препарати або промислові хімікати, для визначення ступеня деградації та ідентифікації проміжних або кінцевих продуктів використовуються більш просунуті аналітичні методи, такі як аналіз загального органічного вуглецю та рідинна хроматографія.

В останні роки наночастинки CuFe_2O_4 та їхні композитні матеріали привернули значну увагу як фотокаталізатори, активні у видимому світлі, для деградації широкого спектру забруднювачів у стічних водах та водних середовищах. Порівняно з іншими феритовими шпінелями, такими як CoFe_2O_4 (ширина забороненої зони $\approx 2,7$ eV) та NiFe_2O_4 (ширина забороненої зони $\approx 2,2$ eV), CuFe_2O_4 демонструє вужчу заборонену зону (зазвичай 1,7–1,9 eV) [71], що забезпечує ефективне поглинання у видимому спектрі та використання сонячного випромінювання як сталого джерела енергії.

Підвищена фотокаталітична активність CuFe_2O_4 пояснюється не лише його оптимальною зонною структурою, але й хорошою фотохімічною стабільністю, низькою швидкістю рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду та власною окисно-відновною активністю окисно-відновних пар $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ та $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, які сприяють поверхневим окисно-відновним реакціям. Крім того, CuFe_2O_4 є нетоксичним, економічно ефективним та може бути синтезований екологічно чистими способами, що робить його привабливим матеріалом для застосувань у сфері екологічної ремедіації [71]. В результаті, наноматеріали на основі CuFe_2O_4 ефективно використовуються в різних фотокаталітичних процесах, включаючи деградацію барвників видимим світлом (наприклад, метиленового синього, родаміну В, оранжевого II) та органічних забруднювачів у воді. Крім того, їх каталітичну ефективність можна ще більше покращити, створивши композити з такими матеріалами як $\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 , відновлений оксид графену або наночастинки благородних металів. Ця комбінація покращує розділення зарядів та поглинання світла, підвищуючи загальну ефективність. Репрезентативні дослідження, що засвідчують ефективність деградації, умови реакції та склад

каталізаторів, приведено в таблиці 1.1. Хоча чистий CuFe_2O_4 проявляє помірну фотокаталітичну активність, його продуктивність може бути значно покращена шляхом утворення гетеропереходів, процесів за участю окислювача (наприклад, реакцій Фентона, активованих H_2O_2) або оптимізованих умов опромінення.

Таблиця 1.1.

Огляд фотокаталітичної активності для модельних барвників з каталізатором ферит міді CuFe_2O_4 шпінельної структури.

Каталізатор	Полютант*	Експериментальні умови	Деструкція	Л-ра
CuFe_2O_4	MG	Видиме світло (75 Вт); каталізатор – 0.2 г/л; барвник – 20 ppm; 60 хв	~56.60 %	[71]
CuFe_2O_4	RhB	Видиме світло (75 Вт); каталізатор – 0.4 г/л; барвник – 5 ppm; 60 хв	~84.30 %	[71]
CuFe_2O_4	DR 264	Видиме світло (Хенон); каталізатор – 2.0 г/л; 10 мл H_2O_2 (0.1M); барвник – 80 ppm; 120 хв	~94.76 %	[74]
CuFe_2O_4	MB	Ртутна лампа (260 Вт); каталізатор – 0.2 г/л; рН 9; барвник – 30 мг/л; 130 хв	~94.2 %	[75]
CuFe_2O_4 (гідротермальний)	MB	Видиме світло (50 мВт/см ²); 10 мг каталізатора; 0.05% розчин барвника; 120 хв	~55 %	[76]
CuFe_2O_4 (співосадження)	MB	Видиме світло (50 мВт/см ²); 10 мг каталізатора; 0.05% розчин барвника; 120 хв	~35 %	[76]
CuFe_2O_4 (золь-гель)	MB	Видиме світло (50 мВт/см ²); 10 мг каталізатора; 0.05% розчин барвника; 120 хв	~42 %	[76]
La-заміщення CuFe_2O_4	FOR	Сонячне світло; каталізатор – 0.4 г/л; барвник – 20 ppm; 90 хв	~91.7 %	[77]

*MG – малахітовий зелений; RhB – родамін В; DR-264 – червоний 264; MB – метиленовий синій; FOR – швидкий помаранчевий червоний.

Порівняльні дослідження показують, що хоча TiO_2 та ZnO залишаються кращими під дією ультрафіолетового світла, CuFe_2O_4 перевершує ці широкозонні матеріали під дією видимого світла та пропонує чудову довготривалу стабільність та рециркулювання [71, 74-77].

1.3.2. Адсорбційне видалення полутантів

Адсорбція – це широко застосовуваний та енергоефективний підхід до очищення стічних вод, особливо придатний для видалення барвників, важких металів та нових забруднювачів зі складних водних матриць. В останні роки магнітні наноадсорбенти привертають все більшу увагу завдяки легкості їх розділення та повторного використання, а наночастинки фериту міді (CuFe_2O_4) видаються в цьому плані перспективними кандидатами. CuFe_2O_4 володіє рядом необхідних для адсорбційної ремедіації характеристик, включаючи розвинену площу поверхні, хімічну стабільність, низьку вартість та суперпарамагнітну поведінку, що забезпечує швидке магнітне розділення після обробки. Крім того, поверхню CuFe_2O_4 можна легко функціоналізувати полімерами, органічними лігандами або неорганічними фазами, що дозволяє здійснювати індивідуальні взаємодії з цільовими забруднювачами через електростатичне притягання, водневі зв'язки, π – π взаємодії або ж поверхневе комплексоутворення.

Хоча чистий CuFe_2O_4 демонструє помірну адсорбційну здатність, його продуктивність часто значно покращується завдяки утворенню композитів. Гібридні матеріали, такі як $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$ та полімер-модифікований CuFe_2O_4 , продемонстрували покращену адсорбційну здатність та селективність щодо органічних барвників, фармацевтичних препаратів та неорганічних забруднювачів, що пояснюється збільшенням площі поверхні, покращеною диспергованістю та синергетичними міжфазними ефектами [78-81]. У багатьох випадках адсорбція виступає попереднім етапом концентрування, що сприяє подальшій фотокаталітичній деградації під дією світлового опромінення.

Наночастинки та нанокompозити на основі CuFe_2O_4 були широко досліджені для видалення токсичних іонів металів, включаючи Hg^{2+} , Cr^{6+} , As^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} та Ni^{2+} , завдяки їхній магнітній відновлюваності, регульованій хімії поверхні та окисно-відновним центрам (табл. 1.2).

Таблиця 1.2.

Характеристики різних композитів на основі CuFe_2O_4 та легованих наноферитів для видалення іонів важких металів з водних розчинів.

Каталізатор*	Полютант	Умови	Адсорбція	Л-ра
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Sepiolite}/\text{GO}$	Pb (II)	1,0 г/л; pH 6; 298K	208,33 мг/г	[82]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Sepiolite}/\text{GO}$	Cd (II)	1,0 г/л; pH 6; 298K	147,02 мг/г	[82]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4 @ \text{PTh}$	Hg (II)	1,0 г; pH 7; 298K; 60 хв	90 мг/г	[83]
CuFe_2O_4	Hg (II)	1,0 г; pH 7; 298K; 60 хв	35 мг/г	[83]
CuFe_2O_4	Pb (II)	0,1 г; pH 6; 120 хв	~78 %	[84]
Zn- CuFe_2O_4	Pb (II)	0,1 г; pH 6; 120 хв	~98,5 %	[84]
Co- CuFe_2O_4	Pb (II)	0,1 г; pH 6; 120 хв	~91,5 %	[84]
Zn- CuFe_2O_4	Cd (II)	0,1 г; pH 6; 120 хв	~95,5 %	[84]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4 / \text{ZnIn}_2\text{S}_4$	Cr (VI)	0,4 г/л; 10 мг/л Cr; 120 хв	~98,2 %	[85]
CuFe_2O_4	Cr (VI)	0,4 г/л; 10 мг/л Cr; 120 хв	~20 %	[85]

*GO – Graphene Oxide; PTh - Polythiophene

Хоча універсального значення pH не існує, більшість досліджень повідомляють про максимальну адсорбцію поблизу точки нульового заряду (pH $\approx$ 3,7–8,1), що вказує на домінуючу роль електростатичного притягання та поверхневого комплексоутворення. Адсорбційна поведінка зазвичай відповідає ізотермам Ленгмюра та кінетиці псевдодругого порядку, що свідчить про моношарову хемосорбцію як переважаючий механізм. Модифікація поверхні за допомогою біополімерів, вуглецевих носіїв або металоорганічних каркасів додатково підвищує адсорбційну здатність та селективність, підкреслюючи важливість інженерії поверхні для цілеспрямованого видалення металу.

1.3.3. Реакції виділення водню в процесах розщеплення води

Фотокаталітичне розщеплення води являє собою сталий підхід до виробництва водню з використанням сонячної енергії, особливо під дією видимого світла. У цьому процесі напівпровідникові каталізатори забезпечують фотогенеровані носії заряду, які запускають поверхневі реакції виділення водню.

Наночастинки фериту міді (наночастинки CuFe_2O_4) привертають дедалі більшу увагу як фотокаталізатори, активні у видимому світлі для виділення водню, завдяки вузькій забороненій зоні (приблизно 1,7–1,9 eV), сприятливому вирівнюванню зон та власним окисно-відновним парам $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ та $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, які сприяють переносу заряду на межі поверхні. Крім того, CuFe_2O_4 демонструє хорошу фотохімічну стабільність, низьку токсичність та економічну ефективність, що робить його привабливим для застосувань у сфері сталої енергетики.

Фотокаталітичне виробництво водню з використанням CuFe_2O_4 досліджувалося як у системах з використанням жертвовного реагенту, так і в конфігураціях розщеплення чистої води. Численні дослідження показали, що швидкість виділення водню може бути значно підвищена шляхом формування гетероструктур або нанокомпозитів з вторинними напівпровідниками або провідними носіями, які пригнічують електрон-діркову рекомбінацію та покращують поглинання видимого світла. Репрезентативні дослідження, що підсумовують шляхи синтезу, архітектури композитів та характеристики виділення водню, зібрані в таблиці 1.3.

Фотокаталітична активність систем на основі CuFe_2O_4 сильно залежить від мікроструктурних особливостей, спричинених синтезом, таких як кристалічність, площа поверхні та концентрація дефектів, а також від експериментальних параметрів, включаючи рН, завантаження каталізатора та умови опромінення. Рациональне проектування архітектур гетеропереходів або Z-схем з такими матеріалами, як TiO_2 або $\text{g-C}_3\text{N}_4$, додатково підвищує ефективність розділення зарядів та окисно-відновних реакцій. Хоча активність виділення водню CuFe_2O_4 залишається нижчою, ніж у сучасних фотокаталізаторів на основі благородних

металів, його реакція на видиме світло, екологічна сумісність та магнітна відновлюваність вказують на перспективи для масштабованих та перероблюваних систем виробництва сонячного водню.

Таблиця 1.3.

Характеристики різних композитів на основі CuFe_2O_4 та легованих наноферитів для виділення водню внаслідок розщеплення води.

Каталізатор	Експериментальні умови	Результат	Л-ра
CuFe_2O_4	1.0 М КОН електроліт; скловуглецевий електрод; 298 К	Перенапруга: 253 мВ (при 10 mA/cm^2); нахил кривої Тафеля: 118 мВ/дек	[86]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$	1.0 М КОН електроліт; гідротермальний синтез; кімнатна температура	Перенапруга: 194 мВ (при 10 mA/cm^2); нахил кривої Тафеля: 34 мВ/дек; стабільність: 30 год; почат.потенціал: 1,39 В	[66]
CuFe_2O_4	1.0 М КОН електроліт; метод співосадження; HER застосування	Почат.потенціал: 0.247 В vs. RHE; нахил кривої Тафеля: 85 мВ/дек; H_2 генерація: 1072.9 $\mu\text{M}/\text{год}$	[86]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ (Porphyrin)	Фотоелектрохімічне розщеплення води; FTO-підкладка; імітація сонячного світла; 0.1 М Na_2SO_4	Густина струму: 6.94 mA/cm (при 1.23 В vs. RHE); зміна опору з 33.8 кОм до 4.1 кОм під дією світла	[87]
$\text{BiVO}_4/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Фотоелектрохімічне розщеплення води; FTO-підкладка; імітація сонячного світла; 0.5 М Na_2SO_4	Фотострум: 2.77 mA/cm^2 ; ефективність розділення зарядів: 79.7%	[11]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CuO}$	Фотоелектрохімічне розщеплення води; FTO-підкладка; спрей-піроліз; 0.1 М Na_2SO_4	Фотострум: 17 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (0.7 В vs. RHE); збільшення в 2.6 рази порівняно із CuFe_2O_4	[88]

PANI – поліанілін; *HER* – реакція виділення водню; *RHE* – оборотний водневий електрод; *FTO*-підкладка – оксид олова, легований фтором.

1.3.4. Застосування магнітних наноферитів у магнітній гіпертермії

Магнітні наночастинки в останні роки знаходяться на піку досліджень завдяки своїм унікальним магнітним [89], тепловим [90] та хімічним властивостям [91], що робить їх перспективними кандидатами для широкого спектру як технологічних [92] так і біомедичних застосувань [93]. Серед них магнітна гіпертермія виділяється як інноваційний підхід до локалізованого нагрівання [94], особливо в лікуванні раку [95], де контрольована тепла енергія може вибірково руйнувати пухлинні клітини, натомість зберігаючи здорову тканину. Магнітна гіпертермія [96] – це передовий метод лікування раку, який використовує магнітні наночастинки для створення локалізованого нагрівання під впливом змінного магнітного поля, що призводить до цілеспрямованого руйнування ракових клітин. Ефективність цього процесу залежить не лише від параметрів зовнішнього магнітного поля, але й від власних магнітних та структурних властивостей застосованих магнітних біоматеріалів.

При магнітній гіпертермії до наночастинок прикладається змінне магнітне поле з певною частотою та амплітудою. Тепло генерується за допомогою двох основних механізмів: релаксації Нееля [97], яка включає переорієнтацію магнітного моменту всередині частинки, та броунівської релаксації [98], яка включає фізичне обертання самої наночастинок в рідині. Основною перевагою використання наночастинок у гіпертермії є їхня здатність генерувати тепло локально, підвищуючи температуру навколишніх тканин до терапевтичного діапазону 42-45°C [99]. Цей температурний діапазон вибірково пошкоджує ракові клітини більше, ніж нормальні клітини, через вищу чутливість ракових клітин до тепла. Підвищені температури викликають денатурацію білків [100], порушують клітинні функції [101] та збільшують проникність клітинних мембран [102], що призводить до втрати цілісності мембрани та подальшого лізису клітин [103]. Такий точний термічний вплив підвищує ефективність лікування, мінімізуючи пошкодження здорових тканин. Також відомо, що гіпертермія індукує так звані білки теплового шоку [104], які можуть стимулювати імунну відповідь організму.

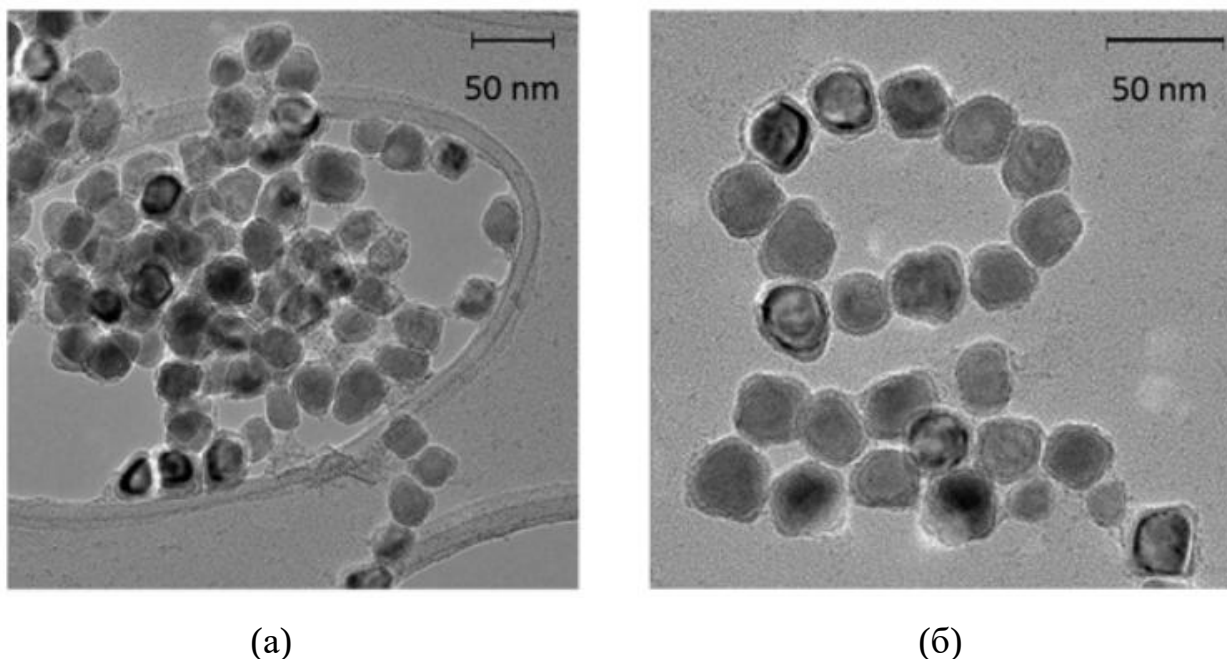


Рис.1.10. ТЕМ зображення магнітних сферичних наноконкомпозитів типу ядро/оболонка Fe/Fe₃O₄ діаметром 10 (а) і 20 (б) нм [105].

Зазвичай для цієї процедури використовуються оксид заліза (Fe₃O₄) та інші ферити на його основі. Ці наночастинки часто функціоналізують для підвищення їхньої стабільності та біосумісності. Як правило, розмір наночастинок коливається від 5 до 100 нм у діаметрі [105-108]. Зокрема, авторами [105] було встановлено, що оптимальними параметрами для процедур мікрохвильової гіпертермії в середовищі, що імітує тканини, характеризуються покриті дофаміном сферичні наноконкомпозити типу ядро/оболонка Fe/Fe₃O₄ діаметром 10 і 20 нм (рис.1.10). Оцінка впливу їх концентрації (2,5–20 мг/мл) та частоти застосованих мікрохвиль (2,0, 2,45 та 2,6 ГГц) на швидкість нагрівання демонструє максимальне значення цього параметру $0,78 \pm 0,02$ °C/с для концентрацій 5 мг/мл наноконкомпозитів діаметром 10 нм та частоти мікрохвиль 2,0 ГГц порівняно з контрольним зразком ($0,5 \pm 0,1$ °C/с).

Авторами [106] розроблено магнітний наноконкомпозит, що складається з наночастинок Fe₃O₄, які вбудовані у шарувату матрицю подвійного гідроксиду Mg/Al (LDH), для поєднання локальної магнітної гіпертермії та термічно індукованої доставки ліків (рис.1.11).

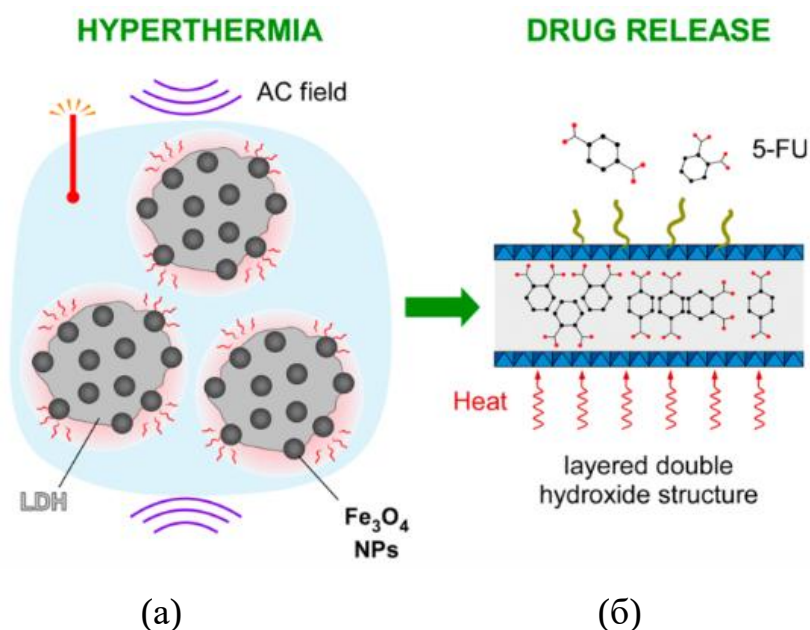


Рис.1.11. Графічна концепція поєднання локальної магнітної гіпертермії (а) та термічно індукованої доставки ліків (б) з нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH}$ під впливом радіочастотного змінного магнітного поля [106].

Дисперговані у воді наночастинки магнетиту діаметром ≈ 30 нм, утворювали гіпертермічно-активну фазу, яка здатна генерувати питомі втрати потужності близько 500 Вт/г у змінному магнітному полі 24 кА/м з частотою 300 кГц.

Мідний ферит (CuFe_2O_4) [109] – це тип шпінельного фериту, який пропонує регульовані магнітні характеристики та хорошу хімічну стабільність, що робить його привабливим матеріалом для індуктивного нагрівання. Одним із завдань дисертаційного дослідження є вивчення поведінки індуктивного нагрівання магнітних наночастинок фериту міді та визначення ключових матеріалів і магнітних параметрів, які оптимізують ефективність їх нагрівання для потенційного застосування в магнітній гіпертермії.

Механізми індуктивного нагрівання в CuFe_2O_4 мають тісний зв'язок з процесами екранування/поглинання в цих матеріалах, які реалізуються через кілька пов'язаних механізмів [110, 111]. Зокрема, магнітні втрати в матеріалах на основі CuFe_2O_4 в основному виникають внаслідок обмінних резонансних процесів, що супроводжуються частотно-залежною дисперсією проникності, тоді як втрати на вихрові струми також можуть вносити свій внесок залежно від

електропровідності та характерного розміру частинок. Діелектричні втрати виникають переважно через дипольну релаксацію та явища поляризації, індукованої дефектами, при цьому процеси перескоків електронів (такі як переходи $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) ще більше посилюють діелектричну дисипацію та електромагнітне ослаблення. Міжфазна поляризація відіграє значну роль у наноструктурованих композитах, де наявність великої кількості інтерфейсів у системах, наприклад, ферит-полімер, ферит-вуглець та ферит-сульфід сприяє поляризації Максвелла-Вагнера та ефектам багаторазового розсіювання. Крім того, ефективного узгодження імпедансу можна досягти шляхом включення наночастинок CuFe_2O_4 у провідні мережі на основі вуглецевих матеріалів або полімерів, що дозволяє одночасне налаштування діелектричної та магнітної проникності та тим самим сприяє екрануванню, що домінує на основі поглинання, над чистим відбиттям.

Правила проектування, які послідовно покращують ефективність індуктивного нагріву у системах на основі CuFe_2O_4 , підкреслюють важливість переходу від рецептур, що містять лише ферит, до гібридних архітектур. Цілеспрямований контроль міжфазних структур за допомогою конфігурацій ядро-оболонка, функціоналізації поверхні та інженерії гетеропереходів сприяє міжфазній поляризації та гальмує агрегацію наночастинок, тим самим покращуючи індуктивний відгук системи.

1.3.5. Проблематика відновлення та повторного використання

Економічна та практична життєздатність функціональних матеріалів на основі CuFe_2O_4 сильно залежить від вартості матеріалу, ефективності відновлення, довгострокової стабільності та універсальності в різних сферах застосування. Каталітичні та функціональні системи, що базуються на складних виробничих процесах або дорогих компонентах, часто накладають значні фінансові та екологічні обмеження, тим самим обмежуючи їхнє широкомасштабне впровадження. У цьому контексті розробка недорогих,

перероблюваних та багатofункціональних наноматеріалів залишається центральною метою для стійких технологій.

Фізико-хімічні, магнітні, електричні та поверхневі властивості CuFe_2O_4 можна ефективно адаптувати шляхом ретельного вибору шляхів синтезу. Наночастинки CuFe_2O_4 пропонують чіткі переваги завдяки своїй суперпарамагнітній поведінці, що дозволяє селективно відокремлювати їх від рідких середовищ за допомогою магнітних полів усуваючи необхідність в енергоємних процесах розділення. Магнітне відновлення значно ефективніше, ніж традиційні методи розділення, такі як фільтрація або центрифугування, мінімізуючи втрати матеріалу та вторинне забруднення. Ця особливість особливо цінна для фотокаталітичних та адсорбційних систем очищення води, що працюють у складних водних середовищах.

Значні зусилля були спрямовані на покращення магнітних, діелектричних та електронних властивостей шляхом катіонного заміщення та композитної інженерії. Однак, зареєстровані тенденції в намагніченості насичення, коерцитивній силі, діелектричній проникності та поведінці ослаблення часто є нелінійними, що вказує на те, що вибір легуючих домішок та наповнювача залишається значною мірою емпіричним. Майбутній прогрес вимагає раціональної структури проектування, яка інтегрує іонний радіус, валентний стан, зайнятість сайтів та хімію дефектів. У цьому контексті очікується, що обчислювальні підходи, такі як теорія функціоналу густини, моделювання молекулярної динаміки та електромагнітне моделювання, відіграватимуть життєво важливу роль у прогнозуванні оптимальних складів, гетероінтерфейсів та мікроструктур для каталітичних, екрануючих та сенсорних застосувань.

З фотокаталітичної точки зору, CuFe_2O_4 демонструє сильну активність у видимому світлі завдяки вузькій забороненій зоні (приблизно 1,7–1,9 eV) та наявності окисно-відновних пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ та $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Хоча легування рідкісноземельними елементами та модифікація поверхні продемонстрували потенціал для придушення рекомбінації носіїв заряду, майбутні розробки фотокаталізаторів повинні робити акцент на раціональній інженерії

гетероструктур, оптимізованому вирівнюванню зон, міжфазному переносі заряду та синергетичних діелектрично-магнітних ефектах. Подібні принципи проектування актуальні також для систем індукційного нагріву та систем мікрохвильового поглинання, де необхідно одночасно оптимізувати узгодження імпедансу, міжфазну поляризацію та механізми втрат.

Наночастинки CuFe_2O_4 та відповідні композити на їх основі являють собою перспективний клас багатофункціональних матеріалів, що поєднують низьку токсичність, екологічну сумісність, магнітну роздільність, фотокаталітичну активність, керовану видимим світлом, здатність до електромагнітного ослаблення та сенсорні функції. Їхній масштабований синтез, можливість переробки та адаптивність до гібридних архітектур позиціонують CuFe_2O_4 як сильних кандидатів для інтеграції в системи очищення води наступного покоління, платформи інтелектуального зондування, технології електромагнітного захисту та біомедичні застосування. Подальша інтеграція теоретичного моделювання, передових характеристик, стандартизованих випробувань протягом терміну служби та валідації в пілотних масштабах буде важливою для повної реалізації потенціалу матеріалів на основі CuFe_2O_4 у вирішенні взаємопов'язаних екологічних, технологічних та біомедичних проблем.

1.4. Допування РЗЕ як ефективна стратегія модифікації феритів

Заміщення іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у шпінельній структурі фериту широко досліджується для підвищення ефективності останніх в різних областях їх функціонального застосування. Включення іонів РЗЕ із великими іонними радіусами у підгратку Fe^{3+} значно збурює локальне кристалічне поле октаедричної позиції, призводить до можливої зміни співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ та викликає відповідні зміни в катіонному розподілі між підгратками шпінелі [112]. Наявність іонів РЗЕ в октаедричній підгратці також призводить до виникнення кисневої нестехіометрії і, як наслідок, формування кисневих та катіонних вакансій для компенсації заряду [113-115]. В результаті відбувається

спотворення симетрії ідеальної кубічної структури шпінелі та деформація ґратки з подальшим пригніченням росту зерен і зменшення розміру кристалітів [116-119]. В сукупності генерація дефектних станів в межах забороненої зони відкриває шлях до її керованої модифікації шляхом корекції типу і вмісту РЗЕ, тим самим створюючи можливості до посилення поглинання видимого світла з одночасним пригніченням електрон-діркової рекомбінації [113, 120].

Ряд досліджень свідчить, що РЗЕ-вмісні ферити демонструють підвищення ефективності фотокаталітичних процесів, вищі константи швидкості фотокаталізу та підвищену стабільність на етапах повторних циклів деградації порівняно з їхніми нелегованими аналогами [121-124]. Наприклад, автори [125] встановили підвищену до 72% фотокаталітичну активність для легованого Nd (5%) фериту CoFe_2O_4 відносно вихідних матеріалів. Схожі тенденції спостерігали автори [126] для феритів допованих Y^{3+} та Sm^{3+} , досягнувши покращення деградації барвника Orange G відповідно з 9,9% (нелегований) до 64,63% для Sm^{3+} та 76,42% для Y^{3+} .

Структурні збурення та анізотропні магнітні моменти 4f-оболонки іонів РЗЕ чинять безпосередній вплив на магнітну мікроструктуру феритів в результаті модифікації ланцюгів надобмінних взаємодій шляхом формування зв'язків типу 4f–3d та 4f–3d–5d, які відіграють значну роль у визначенні магнітокристалічної анізотропії матеріалу [127, 128]. Контрольоване допування РЗЕ іонами дозволяє точно налаштувати намагніченість насичення, коерцитивну силу та магнітну анізотропію феритів тим самим пропонуючи функціональні переваги магнітної керованості останніх для застосування у різних технологічних областях.

Авторами [129] було розглянуто, як заміщення неодимом впливає на діелектричні, структурні та магнітні характеристики різних типів феритів і встановлено, що легування спричиняє суттєву їх варіацію в широких межах. Синтезований авторами [130] золь-гель методом ферит складу $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$ для $x=0.0-0.2$ продемонстрував позитивну кореляцію питомого опору матеріалу в залежності від ступеню заміщення Nd. Причому зразок із $x=0.05$ демонструє найвище питоме магнітне насичення $30.78 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. В [131] встановили також позитивну кореляцію між збільшенням концентрації Nd та збільшенням розмірів

кристалітів $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$. При цьому фіксувалось зменшення питомої намагніченості насичення при збільшенні ступеню допування іонів Nd^{3+} .

Внаслідок деформації кристалічної ґратки шпінелі при допуванні РЗЕ іонами має місце підвищена ймовірність формування паразитних фаз. Зокрема, у [132] повідомляли про наявність вторинної фази зі структурою перовскіту близько 12-15% в об'ємних феритах кобальту при заміщенні Dy, Gd та La. При цьому фіксувалося зменшення середніх розмірів кристалітів та намагніченості насичення при заміщенні РЗЕ іонами і, водночас, збільшення коерцитивної сили. Зокрема, легований La ферит вирізнявся максимальним коефіцієнтом магнітострикції. Схожі тенденції зафіксовано і у [133], де вивчали вплив легування La, Ce, Gd та Eu на властивості фериту кобальту і також встановили факт зменшення розміру кристалітів та зменшення намагніченості насичення, що пов'язували з різницею магнітних моментів РЗЕ та Fe і структурними трансформаціями зразків. При цьому, також відмічено незначний ріст коерцитивної сили, що свідчить про формування магнітної анізотропії при легуванні РЗЕ феритів. У випадку легування неодимом в [134] встановлено зменшення намагніченості насичення при кімнатній температурі при двократному збільшенні коерцитивної сили до 2153 Е. При допуванні празеодимом [135] також відмічалось формування вторинної фази через наявність іонів РЗЕ. Введення іонів Pr^{3+} у структуру кобальтового фериту посилює як намагніченість насичення, так і коерцитивну силу, що пояснюється підвищеною магнітокристалічною анізотропією. Про десятикратне збільшення коерцитивної сили до 9666 Е у випадку заміщення Eu^{3+} з одночасним зменшенням величини намагніченості насичення з 65 до 46 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ заявляли автори [136], що пов'язували з переходом від багатодоменної до одnodоменної структури.

Таким чином, контрольоване допування РЗЕ іонами відкриває можливості точного одночасного налаштування таких структурно-чутливих параметрів, як катіонний розподіл між підґратками шпінелі, співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ширина забороненої зони, намагніченість насичення, коерцитивна сила та магнітна анізотропія феритів, тим самим створюючи можливості до посилення поглинання

видимого світла з одночасним пригніченням електрон-діркової рекомбінації та пропонуючи функціональні переваги магнітної керованості для застосування у різних технологічних областях. Керований дефіцит хелатуючого агенту при золь-гель синтезі РЗЕ допованих феритів прогнозовано спровокує наявні тенденції щодо кристалізації вторинних фаз, забезпечуючи формування магнітокерованих композитних матеріалів, що дозволить додатково модифікувати їхню електронну структуру та ширину забороненої зони для зміни поведінки оптичного поглинання та динаміки носіїв заряду.

Одним із найперспективніших кандидатів в сфері фотокаталізу можна виділити ферит міді CuFe_2O_4 завдяки вузькій забороненій зоні (здатності поглинати видиме світло) та окисно-відновним катіонам Cu та Fe. Однак, фотокаталітична ефективність чистого CuFe_2O_4 часто обмежується швидкою електрон-дірковою рекомбінацією та неоптимальною рухливістю носіїв заряду, що вимагає стратегій для покращення його характеристик.

У нашому випадку заміщення неодимом базового фериту міді за умови дефіциту хелатоутворювача/палива очікується прогнозоване формування нанокompозитів типу " $\text{Nd}_x\text{CuFe}_{2-x}\text{O}_4\text{--CuFeO}_2\text{--CuO}$ " з домінуючою фазою фериту декорованою поверхнево закріпленими вторинними фазами із вузькими забороненими зонами, відповідно для оксиду міді 1,57 eV і для делафоситу 2,14 eV. Це дозволить суттєво розширити діапазон оптичного поглинання у видимій області шляхом конструювання трикомпонентного подвійного гетеропереходу другого типу (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон і, водночас, забезпечить хорошу магнітокерованість композитного утворення. При цьому, заміщення неодимом в домінуючій фазі фериту міді забезпечить покращені магнітні властивості матеріалу з одночасним пригніченням як електрон-діркової рекомбінації, так і пригніченням росту зерен і зменшення розміру кристалітів, що є ключовим для фотокаталітичних та біомедичних застосувань пропонованого до розробки в даній роботі матеріалу.

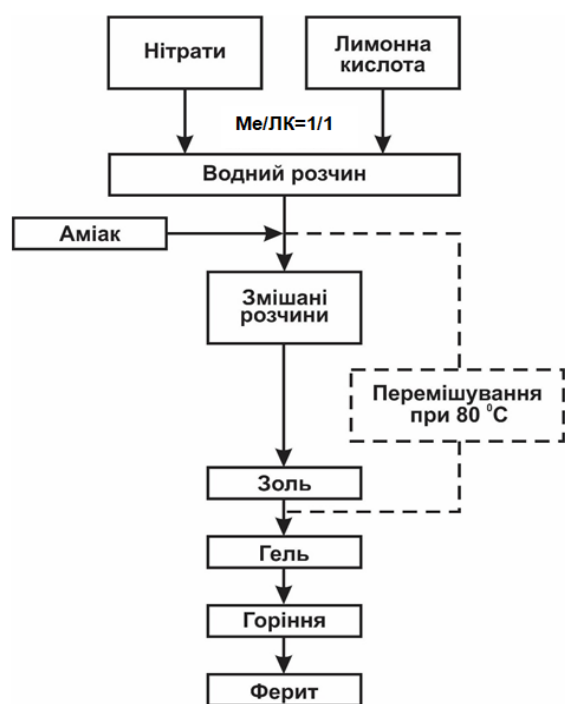
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ФЕРИТІВ МІДІ І Nd-ВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

2.1. Реагенти та матеріали

Реагенти нітрат заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чда), нітрат міді $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (чда), лимонна кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1-водн.), аміак NH_3 (25 %), пероксид водню H_2O_2 (20,0 %, 31,5 %, 50,0 %) придбано у "СфераСім" (Україна), "LobaChemie" (Індія) і використовувалися без додаткової обробки. Нітрат неодиму $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, барвники Конго червоний (CR), Метиленовий блакитний (MB) і Малахітовий зелений (MG) (>99%, Sigma-Aldrich).

2.2. Методики синтезу нанорозмірних феритів міді

Серію нанорозмірних феритів міді CuFe_2O_4 (з позначенням зразків P1, P3, P5, P7, P9, P11) отримано модифікованим нами методом золь-гель автоспалювання [137]. Як вихідні прекурсори використано водні розчини нітратів міді та заліза взяті в стехіометричному співвідношенні, а хелатуючим агентом обрано лимонну кислоту у співвідношенні метал / кислота = 1 / 1 (рис. 2.1, а). Реакційні суміші формують шляхом покрупинного введення нітратів металів у водний розчин лимонної кислоти при неперервному перемішуванні 600 об/хв з контролем температури 75-85 °C та наступним регулюванням рН в діапазоні 1÷11 шляхом покрупельного введення 25% водного розчину аміаку з відповідним позначенням зразків феритів (P1, P3, P5, P7, P9, P11). Отримані золі дегідратують при температурі 75-85 °C протягом 24 год., після чого шляхом термічного удару з граничною температурою 250°C ініціюють процес автоспалювання. Запропонований спосіб забезпечує формування високооб'ємних пористих нанорозмірних мідних феритів зі структурою шпінелі, які формуються у вигляді дендритних утворень (рис. 2.1, б).



(а)

(б)

Рис.2.1. Схема синтезу нанорозмірних феритів міді CuFe_2O_4 (а) та їх формування у вигляді дендритних утворень (б).

З метою дослідження впливу температури відпалу на структуру і властивості феритів міді, синтезованих методом золь-гель автоспалювання з використанням лимонної кислоти в якості палива за умови $\text{pH} = 7$, зокрема на тетрагонально-кубічну еволюцію в отриманій шпінельній структурі, отриманий продукт при $\text{pH} = 7$ піддавався постсинтезному відпалу в муфельній печі в повітряній атмосфері при температурах 400, 500, 600 і 800°C протягом 3 год. з позначенням зразків в даній серії C_R , C_{400} , C_{500} , C_{600} , C_{800} [27, 138]. Для з'ясування причин фазової трансформації нанорозмірної шпінелі, зразки також були піддані відпалу в атмосфері аргону у високотемпературній камері НТК1200 Anton Paar в діапазоні температур від 400 до 800°C з одночасним записом XRD даних.

З метою забезпечення формування монофазної кубічної структури фериту міді без додаткової вторинної фази CuFeO_2 також було застосовано модифікацію запропонованого нами способу синтезу шляхом введення надлишку лимонної кислоти на етапі формування реакційної суміші у співвідношенні метал / кислота = 1 / 1,25 [139].

2.3. Синтез нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту

Серію нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (з позначенням зразків N0, N1, N3, N5, N7, N9, N11 для $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,09$ і $0,11$) отримано запропонованим нами способом аналогічно до п. 2.1 за умови $\text{pH} = 7$ в реакційній суміші та температури 60°C (рис. 2.2) [140, 68].

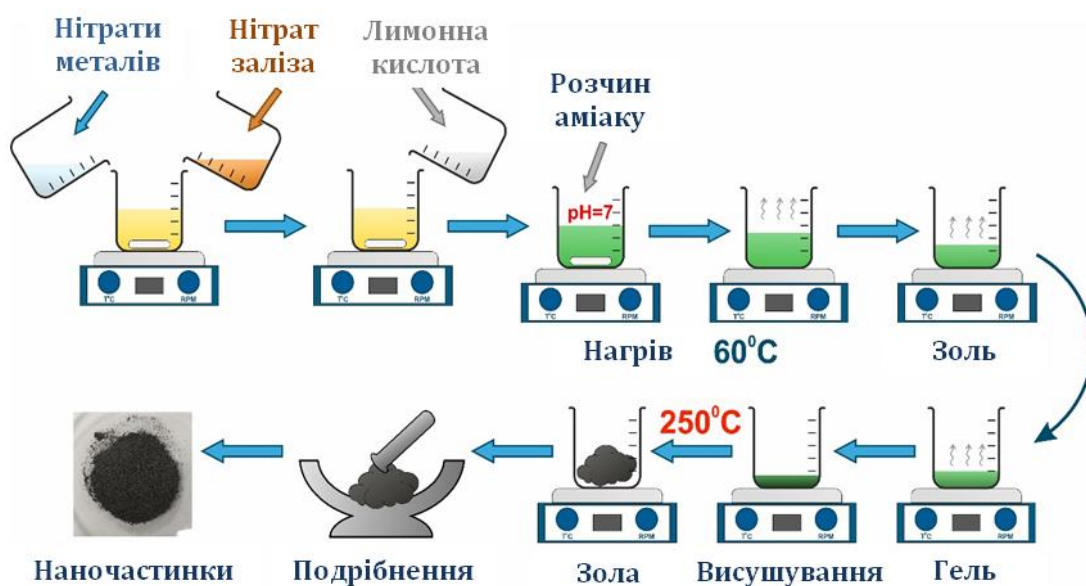


Рис.2.2. Схема способу синтезу серії нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00 \div 0,11$).

Стехіометричні кількості нітрату неодиму вводилися в реакційну суміш на початковому етапі для формування однорідного розчину нітратів необхідних металів. Хелатуючий агент – лимонна кислота – вводився в кількостях, які забезпечували дефіцит на рівні 10 % для стимулювання формування композитного складу матеріалів із вмістом відповідної кількості можливих оксидних фаз Купруму та Феруму. Висувається гіпотеза, що формування нанокompозитного складу матеріалу із включеннями відповідних оксидних фаз спричинить суттєвий вплив на електронну структуру композитного матеріалу із звуженням ширини забороненої зони та її відповідним зміщенням у видимий спектр поглинання, яка успішно була попередньо апробована нами для композитних структур одинарних оксидів заліза і титану [141–144].

2.4. Фізико-хімічні методи аналізу шпінельних матеріалів

Для дослідження структурно-фазових, морфологічних та електрофізичних характеристик використовували X-променевий дифракційний аналіз, скануючу та трансмісійну електронну мікроскопію, енергодисперсійний аналіз, інфрачервону спектроскопію з перетворенням Фур'є, месбауерівську спектроскопію, термогравіметричний аналіз, імпедансну спектроскопію.

2.4.1. X-променевий дифракційний аналіз

Структуру, фазовий склад і морфологічні параметри зразків нанорозмірних феритів міді CuFe_2O_4 отриманих за різних умов та нанокомпозитів на основі Nd-вмісних феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ досліджували за допомогою дифрактометра Empyrean PANalytical X'Pert Pro (Malvern Panalytical, Нідерланди) в конфігурації Бреґґа-Брентано, з рентгенівською трубкою Cu (Long Fine Focus, лінія K_α $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), нікелевим фільтром для придушення лінії K_β та вигнутим графітовим монохроматором. Кути 2θ змінювалися від 20° до 100° з кроком $0,033^\circ$.

Для зразка нанорозмірного фериту міді CuFe_2O_4 отриманого за умови $\text{pH} = 7$ також застосовано відпал в атмосфері аргону у високотемпературній камері НТК1200 Anton Paar в діапазоні температур від 400 до 800°C з одночасним записом рентгенівських дифракційних даних за допомогою порошкового дифрактометра Empyrean PANalytical (Malvern Panalytical, Malvern WR14 1XZ, UK) в конфігурації Бреґґа-Брентано, з рентгенівською трубкою Cu (Long Fine Focus, лінія K_α $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), нікелевим фільтром для придушення лінії K_β та вигнутим графітовим монохроматором. Кути 2θ змінювалися від 20° до 90° з кроком $0,033^\circ$ та часом збору даних 25 хвилин на зразок після 20-хвилинного періоду стабілізації температури для мінімізації температурного дрейфу.

Аналіз даних та розрахунок структурних і морфологічних параметрів проводили за допомогою програмного забезпечення FullProff. Розміри частинок (ОКР) визначали за допомогою методів Дебая-Шеррера та Вільямсона-Холла.

Середній розмір частинок (ОКР) було визначено за допомогою рівняння Шеррера [145, 146]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_d} \frac{1}{\cos \theta}, \quad (2.1)$$

де λ – довжина хвилі падаючого випромінювання, θ – дифракційний кут.

Перетворивши (2.1) наступним чином:

$$\cos \theta = \frac{0.9\lambda}{\beta_d} \frac{1}{D}, \quad (2.2)$$

здійснювалася так звана побудова Шеррера – графік залежності в координатах $\cos \theta$ як функція від $1/\beta_d$, звідки отримували середній розмір частинок D безпосередньо з нахилу лінійної апроксимації експериментальних даних.

Для корекції інструментального уширення було використано залежність:

$$\beta_d^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2, \quad (2.3)$$

де β_m – виміряне уширення ліній, β_i – інструментальне уширення, а β_d – відповідно скориговане уширення ліній. Для розрахунку інструментального уширення було використано кристалічний кремній як стандартний еталонний матеріал для калібрування. Виміряне уширення ліній кількісно визначається як повна ширина на половині висоти відповідних дифракційних рефлексів.

Для отримання більш інформації щодо мікроструктурних напруг та деформацій, що виникають у нанорозмірних матеріалах через точкові дефекти, межі зерен та ростові дефекти [147], було застосовано метод Вільямсона-Холла [148], згідно якого фізичне уширення дифракційного рефлексу представляється функцією як розміру, так і внутрішніх мікродеформацій нанокристалів:

$$\beta_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{D} \frac{1}{\cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta, \quad (2.4)$$

де β_{hkl} – це повна ширина на половині максимальної інтенсивності відповідного дифракційного рефлексу (hkl), $\frac{0.9\lambda}{D} \frac{1}{\cos \theta}$ – так званий "розмірний" внесок, а $4\varepsilon \tan \theta$ – "деформаційна" складова за умови, що деформація ε є ізотропною вздовж усього кристалографічного напрямку.

Перетворивши (2.4) наступним чином:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (2.5)$$

здійснювалася побудова Вільямсона-Холла – графік залежності в координатах $\beta_{hkl} \cos \theta$ як функція від $4 \sin \theta$ для різних дифракційних рефлексів (hkl), звідки з нахилу відповідної лінійної апроксимації експериментальних даних отримували величину внутрішньої деформації в нанокристалах, а перетин з віссю ОУ дозволяє встановити їх середні розміри.

2.4.2. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз

Розміри частинок отриманих матеріалів оцінювали за мікрозображеннями, отриманими за допомогою електронного мікроскопа Hitachi S-4700, в режимі SE(M) 20,0 кеВ; $\times 25,000$; 100 нм; WD режим 12.1 мм та електронного мікроскопа JSM-6700F в режимі SEI 10,0 кеВ; $\times 100,000$; 100 нм; 6,4 мм.

Морфологію та хімічний склад наноккомпозитів на основі фериту $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (CEM) з мікроскопом Tescan Vega-3 LMU (TESCAN Brno, Чеська Республіка), оснащеним енергодисперсійним X-променевим спектрометром (EDX) Bruker Nano XFlash 410M. EDX-аналіз було проведено на репрезентативних ділянках зразків з розмірами порядку кількох мікрометрів, що відповідають областям спостереження CEM, при збільшенні приблизно $\times 5000$ та прискорювальній напрузі 15 кеВ. Обробку даних проводили за допомогою програмного забезпечення ESPRIT 1.9 (Bruker Nano GmbH).

2.4.3. Трансмісійна електронна мікроскопія

Мікроструктурні характеристики нанопорошків отримували за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) з мікроскопом FEI Tecnaі G2 20 (FEI, Гіллсборо, Орегон, США) з катодом LaB_6 , що працює при напрузі прискорення 200 кеВ. Порошкоподібні зразки диспергували ультразвуком в етанолі, після чого краплю суспензії наносили на мідні сітки з вуглецевим покриттям для візуалізації.

2.4.4. Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є

Дослідження зразків усіх серій нанорозмірних феритів міді CuFe_2O_4 отриманих за різних умов та нанокомпозитів на основі Nd-вмісних феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00 \div 0,11$) методом інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) проводили за допомогою інфрачервоного спектрометра з перетворенням Фур'є Bruker VERTEX 70v (Bruker Corporation, США). Спектри отримано в діапазоні $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 2 см^{-1} . Перед FTIR аналізом зразки змішували з KBr та таблетували під значним тиском. FTIR-спектр аналізували за допомогою стандартної процедури (аналіз положення піку) та програмного забезпечення OPUS. Температурно-залежні FTIR-спектри зразків порівнювали за допомогою кластерного аналізу. Для кластерного аналізу другу похідну векторно-нормованих спектрів розраховували за допомогою алгоритму Варда (OPUS 7.0).

Для обчислення силових констант для тетраедричних (k_A) та октаедричних (k_B) позицій на основі даних FTIR аналізу було використано підхід запропонований Уолдроном [149]:

$$k_A = 4\pi^2 c^2 \nu_A^2 \mu, \quad (2.6)$$

$$k_B = 4\pi^2 c^2 \nu_B^2 \mu, \quad (2.7)$$

де ν_A і ν_B – частоти симетричних валентних коливань метал-кисень у тетраедричних та октаедричних положеннях, c – швидкість світла, а μ розраховується за формулою:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.8)$$

де m_1 – середньозважене значення атомних мас катіонів, що знаходяться в А-чи В-позиціях відповідно у формулах (2.6) та (2.7), а m_2 – атомна маса аніона кисню.

Усереднене значення силової константи розраховано як середнє арифметичне силових констант для тетраедричних (k_A) та октаедричних (k_B) позицій:

$$k_{AB} = (k_A + k_B)/2, \quad (2.9)$$

Дослідження пружних характеристик шпінельних феритів на основі даних FT-IR аналізу проводилось за методикою запропонованою Modi та ін. [150]. Отримані модулі пружності розраховуються за наступними формулами. Зокрема, модуль всебічного стиску (B), що є мірою опору твердого тіла рівномірному стисненню, визначається як:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (2.10)$$

У наведеному рівнянні C_{11} та C_{12} – це константи жорсткості, компоненти тензора пружних констант у кристалічній ґратці:

$$C_{11} = \frac{k_{AB}}{a}, \quad (2.11)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma C_{11}}{1-\sigma}, \quad (2.12)$$

де σ представляє коефіцієнт Пуассона P як функцію пористості матеріалу:

$$\sigma = 0.324(1 - 1.043P). \quad (2.13)$$

Швидкості поздовжніх (V_L) та поперечних (V_T) пружних хвиль були обчислені за методиками, описаними в роботах [151, 152]:

$$V_L = \left(\frac{C_{11}}{d_x}\right)^{1/2}, \quad (2.14)$$

$$V_T = \frac{V_L}{\sqrt{3}}, \quad (2.15)$$

тут d_x – X-променева густина матеріалу.

Ці показники було використано для обчислення модулів пружності зразків фериту за наступними формулами [152]:

– середня швидкість пружної хвилі:

$$V_m = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{V_L^3} + \frac{1}{V_T^3} \right]^{-1/3}, \quad (2.16)$$

– модуль зсуву (модуль жорсткості):

$$G = d_x V_T^2, \quad (2.17)$$

– коефіцієнт Пуассона:

$$P = 3B - \frac{2G}{6B} + 2G, \quad (2.18)$$

– модуль Юнга:

$$E = (1 + P)2G, \quad (2.19)$$

Для обчислення температури Дебая (θ_D) було застосовано як підхід Waldron та ін. [149]:

$$\theta_D = \frac{\hbar c \nu_{AB}}{k}, \quad (2.20)$$

так і формулу Андерсона [153]:

$$\theta'_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3N_A}{4\pi V_A} \right]^{1/3} V_M, \quad (2.21)$$

де ν_{AB} – середнє значення частот ν_A і ν_B для тетра- і октаедричних позицій відповідно, $\hbar = h/2\pi$ – зведена стала Планка, k – стала Больцмана, c – швидкість світла, N_A – число Авогадро, V_A – середній атомний об'єм, який визначається шляхом ділення молекулярної маси M на добуток $d_x q$ (де q – кількість атомів у формульній одиниці, яка для шпінелі дорівнює 8).

2.4.5. Месбауерівська спектроскопія ^{57}Fe

Дослідження методом месбауерівської спектроскопії ^{57}Fe проводили в режимі пропускання з використанням месбауерівського спектрометра WissEl (Wissenschaftliche Elektronik GmbH) в режимі постійних прискорень та джерелом ^{57}Co в родієвій матриці та спектрометра MS1104Em з джерелом ^{57}Co в хромовій матриці. Вимірювання проводили за кімнатної температури (300 K) з використанням $\alpha\text{-Fe}$ для калібрування. Калібрувальний спектр демонстрував ширину ліній 0,23 мм/с. Обробка отриманих спектрів здійснювалась за допомогою програмного забезпечення Univem MS 2.07.

2.4.6. Термогравіметричний та диференціальний термічний аналіз

Термогравіметричний аналіз нанокмполітів на основі Nd-вмісних феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00 \div 0,11$) проводився на синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter в діапазоні температур від 20°C до 1200°C з швидкістю зростання температури 5°C/хв при застосуванні аргону в якості транспортного газу для видалення газоподібних продуктів в результаті можливого

термічного розкладу із зони проведення вимірів. Метод диференціального термічного аналізу дозволяє дати оцінку термічної стійкості аналізованого матеріалу, встановити температуру можливих фазових і хімічних перетворень та дає інформацію про тепловий ефект процесів.

2.4.7. Імпедансна спектроскопія

Метод імпедансної спектроскопії було застосовано для дослідження електрофізичних властивостей нанокompозитів на основі Nd-вмісних феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00 \div 0,11$). Імпедансні годографи отримували за допомогою імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT12/FRA-2 (ECO CHEMIE, Нідерланди). Вимірювання проводили в діапазоні частот від 0,01 Гц до 100 кГц.

2.5. Фотокаталітичні дослідження

Для оцінки величини оптичної ширини забороненої зони E_g матеріалів та проведення досліджень їх фотокаталітичної активності було застосовано оптичну спектроскопію видимого та ближнього ультрафіолетового діапазону.

2.5.1. Оптична спектроскопія

Метод оптичної спектроскопії було застосовано для визначення величини оптичної ширини забороненої зони E_g матеріалів, використовуючи побудову Таука [154]. Вимірювання оптичного поглинання проводилися за допомогою двопроменевого UV–Vis спектрофотометра UV/VIS SPECORD 210 PLUS (Analytik Jena AG, Німеччина), що працює в діапазоні довжин хвиль від 185 до 1200 нм. Двопроменева конфігурація забезпечувала одночасне отримання сигналів зразка та опорного сигналу, забезпечуючи високу стабільність вимірювань та точну корекцію базової лінії. Керування приладом, збір даних та

обробка проводилася за допомогою програмного забезпечення ASpect UV з модулем 21 CFR Part 11 (Analytik Jena AG, Німеччина).

Для отриманих матеріалів було визначено величину енергії забороненої зони E_g як функцію енергії фотона адсорбованого світла. Експоненційна залежність коефіцієнта адсорбції α відповідає емпіричному рівнянню:

$$\alpha = \frac{const}{h\nu} [h\nu - E_g]^m \quad (2.22)$$

де h – стала Планка, ν – частота падаючого світла, $m = 1/2$ і 2 для прямих та непрямих переходів, відповідно. За допомогою екстраполяції лінійної ділянки спектральної залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона $h\nu$ відповідно можна визначити оптичну ширину забороненої зони.

2.5.2. Методика проведення фотокаталітичних досліджень

У випадку феритів міді CuFe_2O_4 серії (P1-P11) та серії відпалених зразків C_R , C_{400} , C_{500} , C_{600} , C_{800} для дослідження деградації готували розчин, що містив 5 мг/л метиленового блакитного, 0,15 мг синтезованого фериту та 0,35 мл 20% розчину H_2O_2 . Розчин витримували в темряві протягом 0,5 год. для досягнення сорбційної рівноваги, після чого поміщали під галогенну лампу Falcon Eyes (150 Вт, 220 В). Через кожні 20 хв відбирали частину розчину, магнітним способом відокремлювали ферит і за допомогою спектрофотометра Ulab108UV (Україна) знімали криву залежності коефіцієнта пропускання від довжини хвилі. Швидкість і ступінь деградації барвника визначали на основі побудованих залежностей зміни концентрації від часу опромінення за попередньо відпрацьованими методиками для аналогічних каталізаторів на основі фериту міді [155, 156].

Для перевірки ефективності матеріалу синтезованого за умови надлишку лимонної кислоти в реакційній суміші (метал / кислота = 1 / 1,25) готували водний розчин органічного барвника концентрацією 4 мг/л. До 300 мл такого розчину додавали 10 мг феритового порошку CuFe_2O_4 та 3,5 мл 50 % розчину H_2O_2 . Суміш витримували у темному середовищі 0,5 год при постійному перемішуванні для встановлення адсорбційної рівноваги.



Рис.2.3. Магнітне видалення каталізатора, фотографія мідного фериту у водному розчині під дією зовнішнього магнітного поля, яке забезпечує його швидке відділення від рідини.

Після цього розчин освітлювали лампою Falcon Eyes (150 Вт, 220 В). Через кожні 20 хв відбирали проби об'ємом 30 мл, з яких ферит видаляли магнітною сепарацією (рис. 2.3). Проби аналізували на спектрофотометрі за зміною інтенсивності поглинання. Фотокаталітичну активність досліджено для барвників метиленовий блакитний, малахітовий зелений та родамін Б. Каталізатор видалявся із водного середовища постійним магнітним полем, створеним неодимовим магнітом з утримувальною силою 1,5 кН і зберігав активність після повторного використання.

За даних умов для проведення дослідження деградації метиленового блакитного було також приготовано ряд розчинів, що відрізняються відсотковим вмістом H_2O_2 (0; 0,02; 0,1 та 0,35 моль%) для оцінки впливу його концентрації на швидкість та якість фотокаталітичного процесу. Також було досліджено поведінку фотокаталізатора на основі нанорозмірного фериту міді у випадку деградації барвника метиленовий блакитний у розчинах із різними значеннями рН: кислим (рН=2), нейтральним (рН=7) і лужним (рН=10).

Експерименти з фотокаталітичної деградації з використанням нанокompозитів на основі Nd-вмісних феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ як каталізаторів проводили у присутності H_2O_2 в концентрації 250 ммоль/л для стимулювання

утворення активних форм кисню. Завантаження каталізатора було фіксованим на рівні 0,5 г/л для всіх експериментів. Як модельні органічні барвники використовували метиленовий блакитний і конго червоний з концентраціями відповідно 5 і 10 мг/л та їх суміш 50/50 для всіх систем $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Усі фотокаталітичні випробування проводилися за однакових умов, щоб забезпечити надійне порівняння ефективності деградації в різних зразках, заміщених Nd.

2.6. Дослідження магнітних властивостей

Магнітні властивості зразків усіх серій нанорозмірних феритів міді CuFe_2O_4 отриманих за різних умов та нанокомпозитів на основі Nd-вмісних феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ були досліджені за допомогою вібраційного магнітометра LakeShore 7407 (VSM, Westerville, США) за кімнатної температури та під час термічної обробки на повітрі. Вимірювання були проведені в умовах максимального прикладеного магнітного поля ± 15 кЕ для визначення ключових параметрів, таких як намагніченість насичення (M_s), коерцитивна сила (H_c) та залишкова намагніченість (M_r) при кімнатних температурах та при величині поля ± 5 кЕ під час термічної обробки.

2.7. Вимірювання дзета-потенціалу

Дзета-потенціал визначали за допомогою електрофоретичного розсіювання світла на аналізаторі Zetasizer Ultra (Malvern Instruments, Велика Британія). Для кожного вимірювання готували дисперсії з концентрацією 0,1 мг/мл шляхом суспендування нанопорошків у деіонізованій воді з подальшою 60-хвилинною обробкою ультразвуком для забезпечення рівномірного диспергування. Величину рН усіх суспензій підтримували на рівні $\sim 5,5$. Вимірювання проводили при 25°C з використанням складених капілярних комірок, і кожен зразок вимірювали трьохкратно з усередненням результатів для забезпечення відтворюваності.

2.8. Методика проведення термомагнітних досліджень

Ефективність нагрівання наночастинок під дією змінного магнітного поля оцінювали за допомогою спеціальної установки для гіпертермії (рис. 2.4). Обладнання, використане для оцінки ефекту магнітної гіпертермії, включало камеру, розраховану на 0,4 мл зразка. Зразок розміщували у полімерній пробірці типу "Еппендорф" разом із волоконно-оптичним датчиком температури, підключеним до системи реєстрації зміни температури в режимі реального часу [55, 157]. Для точного позиціонування та теплоізоляції під час нагрівання зразок встановлювали в центрі індукційної котушки за допомогою полімерного тримача діаметром 2,5 см. Магнітне поле створювалося генератором індукційного нагріву EASY Heat 0224 FFC SE (Сент-Луїс, США), що працює на частоті 305 кГц. Для підтримки температури індукційної котушки використовувалася система водяного охолодження (TEXA TCW12NBSBCP0000, Італія).

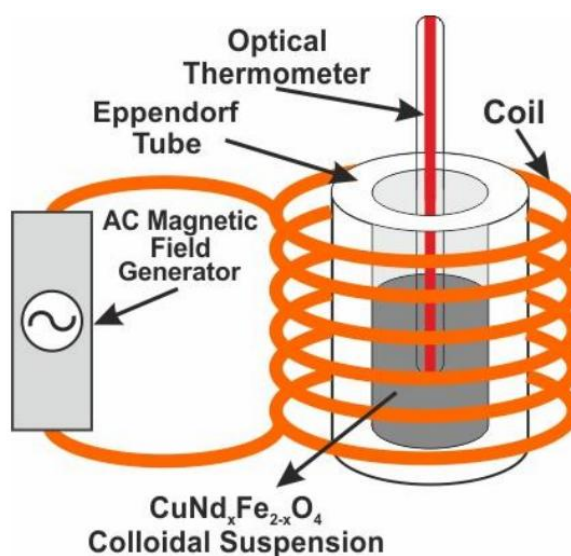


Рис.2.4. Загальна схема процесу магнітного індукційного нагріву.

Тестування проводили шляхом регулювання потужності генератора в межах 0,6–1,6 кВт, що відповідало напруженості магнітного поля (H) 23,8–35,7 кА/м; для визначення питомої швидкості поглинання (SAR) обрано значення $H = 23,8$ кА/м.

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ МІДІ І Nd-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

3.1. Вплив рН реакційного середовища на формування структурно-фазового стану та морфологічні властивості нанорозмірного фериту міді, синтезованого методом золь-гель автоспалювання

Нанорозмірні змішані ферити зі структурою шпінелі є універсальними матеріалами, що мають широке застосування в інженерії, біомедицині та екологічних технологіях. На даному етапі здійснено вивчення впливу рівня рН реакційного середовища на структуру, морфологію та фізико-хімічні властивості шпінелі CuFe_2O_4 , синтезованої методом золь-гель самоспалювання [137]. Цей метод є варіантом традиційної золь-гель технології, де як прекурсори використовуються нітрати металів. При цьому нітрати металів (окиснювачі) змішуються в розчині з органічним паливом (відновниками), такими як лимонна кислота, сечовина, гліцин та ін. Під час гелеутворення розчину застосовується нагрівання, що ініціює екзотермічну окисно-відновну реакцію між нітратами металів та органічним паливом. Ця реакція швидко генерує значну кількість тепла, що призводить до "самоспалювання" гелю та формування наночастинок оксидів металів. Завдяки екзотермічній природі реакції самоспалювання, процес синтезу зазвичай протікає набагато швидше, ніж в інших хімічних методах. Це дозволяє отримувати матеріали за відносно низьких температур порівняно з іншими керамічними методами обробки. Використання нітратів металів та органічного палива на молекулярному рівні забезпечує рівномірний розподіл елементів, що веде до високої гомогенності кінцевих продуктів. Процес зазвичай дає продукти з мінімальним вмістом вуглецевих домішок, оскільки органічне паливо згорає практично в повній мірі. Даний метод не потребує складного обладнання, оскільки після ініціації реакція підтримується самостійно, і він підходить для синтезу широкого спектру оксидів металів, особливо за умови

використання кількох нітратів одночасно. Отримані наночастинки оксидів зазвичай мають малий розмір і високу питому площу поверхні, що є вигідним для багатьох застосувань, зокрема для використання нанодисперсних магнітних матеріалів у процесах Фентона, стимульованих природним світлом [158-163] та біомедичних застосувань [157, 164-168].

Метою даного етапу є дослідження взаємозв'язків між рН реакційного середовища під час синтезу, структурою та властивостями шпінелі CuFe_2O_4 , що дозволить розширити можливості для цілеспрямованого проектування та оптимізації експлуатаційних характеристик нанорозмірних змішаних феритів в каталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагріву.

Експериментальні X-променеві дифрактограми серії феритів міді CuFe_2O_4 , синтезованої методом золь-гель самоспалювання при різних значеннях рН реакційного середовища представлено на рисунку 3.1 [137]. Для всіх досліджених систем домінуючою фазою є кубічна шпінель просторової групи $\text{Fd}3\text{m}$, яка характеризується вираженими піками (220), (311), (400), (422), (511) та (440), що добре відтворюються за допомогою апроксимації Рітвельда (червона лінія). При цьому різниці криві залишаються близькими до базової лінії, що вказує на загальний надійний опис дифракційних профілів по всій серії. Апроксимація вказує, що вміст домінуючої фази становить понад 90% за умови наявності незначної вторинної фази CuFeO_2 , вміст якої не перевищує 10%. Основні структурні та морфологічні параметри домінуючої фази шпінелі наведено в таблиці 3.1. Характеристики фази, що відповідає політипу делафоситу 3R (просторова група R-3m), яка є присутньою у кожній системі, представлені в таблиці 3.2. Розмір кристалітів розраховували методом Вільямсона-Холла здійснюючи побудову відповідної залежності (2.5) (рис. 3.2). Як видно з рисунка 3.2, експериментальні точки з мінімальною дисперсією апроксимуються прямою лінією. Перетин цієї лінії з вертикальною віссю дає розмір кристалітів (або областей когерентного розсіювання). Значення напружень, довжини стрибків у позиціях A і B , а також значення кисневого параметра u , розраховані за XRD даними, наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.1.

Структурні та морфологічні параметри кубічної фази Fd3m шпінелі CuFe_2O_4 , синтезованої методом золь-гель самоспалювання при різних значеннях рН.

Зразок	Вміст фази, %	Розмір ОКР D , нм	Стала ґратки a , нм	Об'єм ґратки V , нм ³	Х-пром. густина	Насипна густина	Пористість P , %	Точність
P1	88,78	12,14	0,8364	0,58508	5,422	4,31	20,51	1,81
P3	95,42	27,30	0,8369	0,5862	5,422	3,52	33,57	1,93
P5	91,04	27,70	0,8370	0,5863	5,420	3,61	33,39	1,59
P7	92,59	28,32	0,8369	0,5861	5,422	3,63	33,10	1,65
P9	90,17	26,94	0,8368	0,5859	5,422	3,70	31,80	1,76
P11	92,65	26,17	0,8371	0,5865	5,422	3,66	32,50	1,65

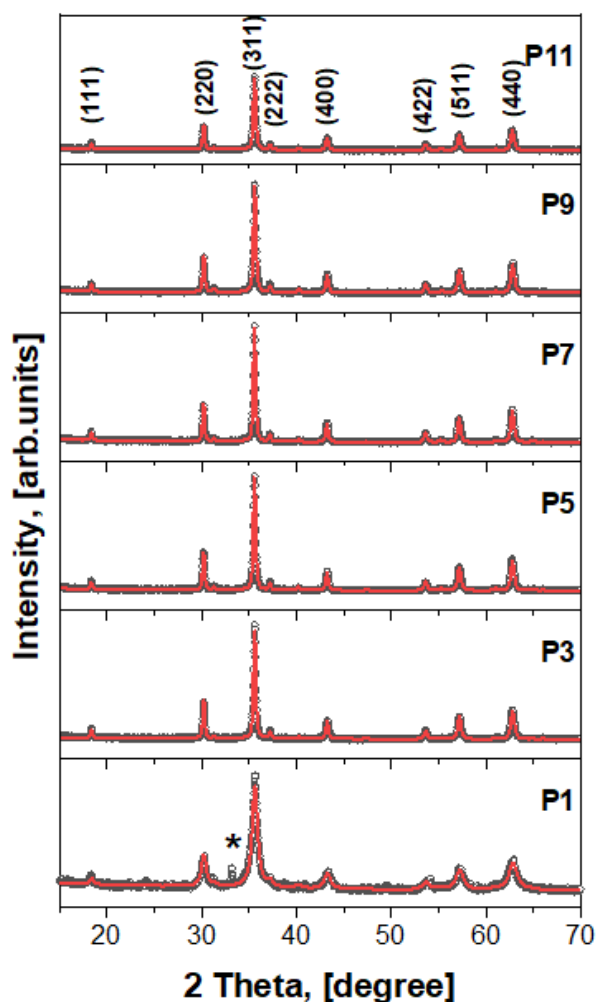
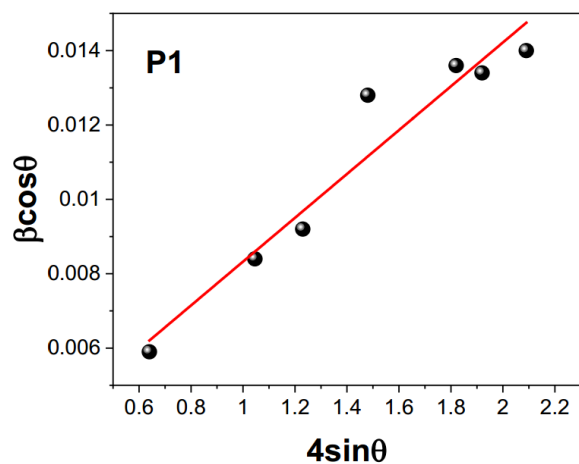
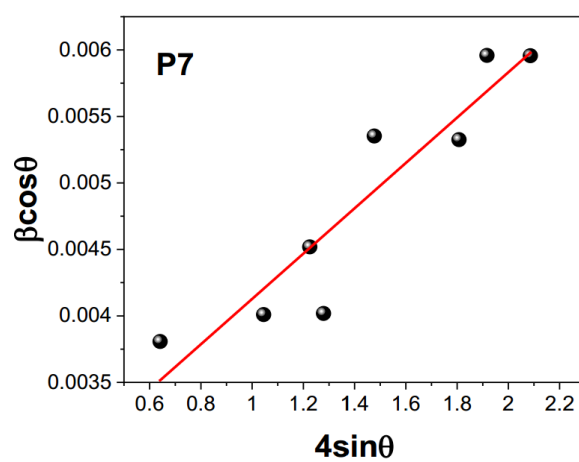


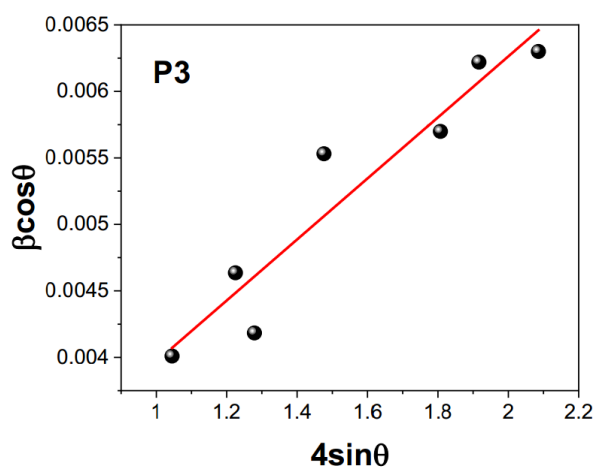
Рис.3.1. Експериментальні Х-променеві дифрактограми системи CuFe_2O_4 , синтезованої методом золь-гель самоспалювання при різних значеннях рН реакційного середовища: 1, 3, 5, 7, 9 та 11 (серія P1-P11).



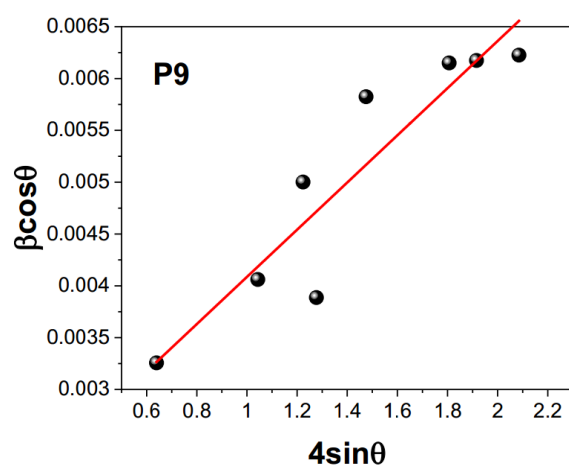
(a)



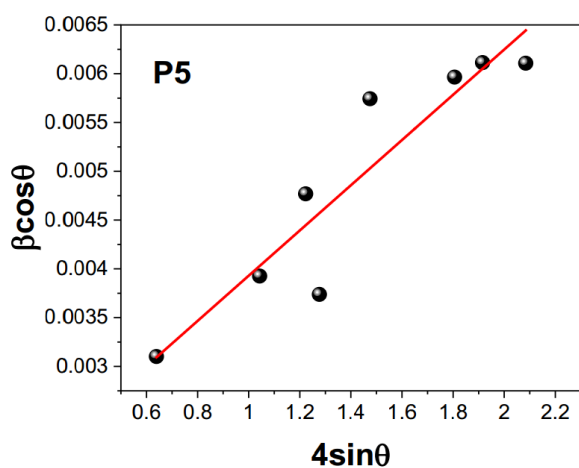
(г)



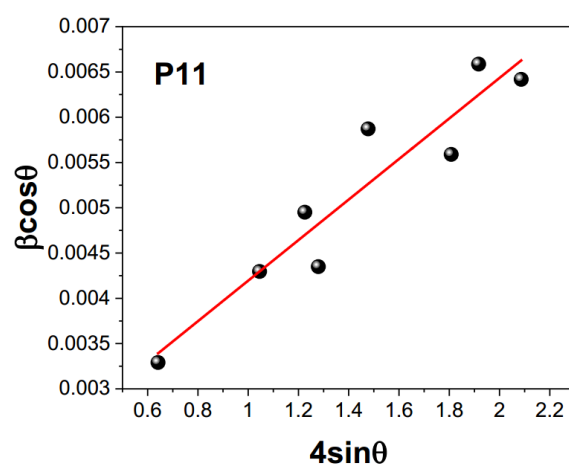
(б)



(д)



(в)



(е)

Рис.3.2. Залежності Вільямсона-Холла для системи CuFe_2O_4 , синтезованої методом золь-гель самоспалювання при різних значеннях рН.

Таблиця 3.2.

Структурні та морфологічні параметри ромбодричного CuFeO_2 , синтезованої методом золь-гель самоспалювання при різних значеннях рН.

Зразок	Вміст фази, %	Стала гратки a, нм	Об'єм комірки V, нм ³	X-пром. густина	Точність
P1	11,22	a=b=0,3037 c=1,7154	0,13718	5,506	0,65
P3	4,58	a=b=0,3037 c=1,7154	0,13702	5,506	1,93
P5	8,96	a=b=0,3036 c=1,7153	0,13690	5,509	1,59
P7	7,40	a=b=0,3037 c=1,7147	0,13697	5,506	1,65
P9	9,83	a=b=0,3035 c=1,7148	0,13681	5,506	1,76
P11	7,35	a=b=0,30354 c=1,71507	0,13685	5,506	1,65

Таблиця 3.3.

Мікронапруження кристалічної гратки (ϵ), щільність дислокацій (δ), довжини стрибків L_A і L_B у позиціях A і B та розміри цих порожнин.

Зразок	Довжина стрибка A-A, Å	Довжина стрибка B-B, Å	Кисневий параметр u, Å	Радіус A-позиції R_A , Å	Радіус B-позиції R_B , Å	Деформація ϵ	Густина дислокацій δ
P1	0,2959	0,3624	0,2530	0,6073	1,7757	0,0059	0,00872
P3	0,2959	0,3624	0,2551	0,6073	1,7757	0,0023	0,00151
P5	0,2959	0,3624	0,2535	0,6073	1,7757	0,0025	0,001617
P7	0,2959	0,3624	0,2543	0,6073	1,7757	0,0017	0,001076
P9	0,2959	0,3623	0,2541	0,6072	1,7757	0,0023	0,00153
P11	0,2959	0,3625	0,2554	0,6072	1,7757	0,0022	0,001506

На рис. 3.3 показано зміну розмірів кристалітів залежно від значення рН реакційного середовища. Значна різниця у розмірах кристалітів зразка P1 порівняно з іншими системами пояснюється наступним: для регулювання рН у розчин при постійному перемішуванні поступово додавали 25% водний розчин аміаку. Зразок P1 не проходив цю процедуру. Як наслідок, реакція у присутності аміаку супроводжувалася суттєвим підвищенням температури самоспалювання, що призвело до збільшення областей когерентного розсіювання (ОКР). Порівняння значень пористості в таблиці 3.1 демонструє помітне зниження густини інших зразків порівняно з P1.

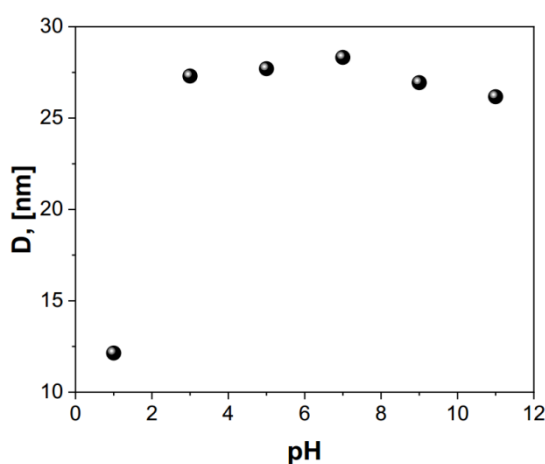


Рис.3.3. Залежність розміру кристалітів D від рН реакційного середовища.

Згідно таблиці 3.3 розміри порожнин та довжини стрибків, не залежать від рН середовища. Це свідчить про те, що середовище переважно впливає на швидкість та температуру реакції. У той же час значення мікропараметрів (стала ґратки, об'єм комірки тощо) більше залежать від хімічного складу та методу синтезу, які в даному дослідженні залишалися незмінними. Розподіл катіонів за підґратками, отриманий на основі XRD аналізу, наведено в табл. 3.4.

На основі енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (рис. 3.4) встановлено, що всі зразки мають ідентичний хімічний склад. Компоненти системи знаходяться у співвідношенні, що відповідає стехіометричній формулі;

сторонніх домішок або елементів не виявлено. Типовою морфологією частинок CuFe_2O_4 , які спостерігаються за допомогою скануючої електронної мікроскопії, є нанорозмірні утворення переважно сферичної форми агреговані у значно більші частинки мікрометричного діапазону. При цьому середній розмір сферичних нанорозмірних утворень, отриманий на основі аналізу гістограми розподілу розмірів частинок, корелює із розмірами ОКР, отриманими за даними X-променевої дифракції.

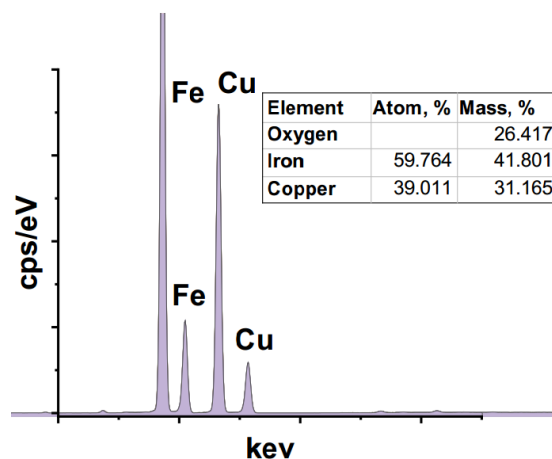
Таблиця 3.4.

Розподіл катіонів заліза (III) та міді у *A*- та *B*-підґратках системи CuFe_2O_4 залежно від величини рН реакційного середовища.

Зразок	Тетраедрична підґратка (<i>A</i> -позиція)	Октаедрична підґратка (<i>B</i> -позиція)
P1	$\text{Fe}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}$	$\text{Fe}_{1.26}\text{Cu}_{0.74}$
P3	$\text{Fe}_{0.62}\text{Cu}_{0.38}$	$\text{Fe}_{1.38}\text{Cu}_{0.62}$
P5	$\text{Fe}_{0.57}\text{Cu}_{0.43}$	$\text{Fe}_{1.43}\text{Cu}_{0.57}$
P7	$\text{Fe}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}$	$\text{Fe}_{1.40}\text{Cu}_{0.60}$
P9	$\text{Fe}_{0.55}\text{Cu}_{0.45}$	$\text{Fe}_{1.45}\text{Cu}_{0.55}$
P11	$\text{Fe}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}$	$\text{Fe}_{1.33}\text{Cu}_{0.67}$



(a)



(б)

Рис.3.4. СЕМ та EDX аналіз системи CuFe_2O_4 .

Інфрачервоні спектри з перетворенням Фур'є (FTIR) досліджуваних зразків (рис. 3.5) в діапазоні $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ свідчать про формування фази шпінелі. Це

підтверджується виявленням частот пружних коливань при 575 см^{-1} та 419 см^{-1} , які відповідають симетричним валентним модам коливань метал-кисень у тетраедричних та октаедричних позиціях відповідно $\text{Fe}_A\text{-O}$ (1) та $\text{Fe}_B\text{-O}$ (2). Група піків у діапазоні $1300\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (1384 см^{-1} , 1461 см^{-1} , 1631 см^{-1}) відповідає модам пружних коливань функціональних груп COO^- , N-H та C-H . Піки в інтервалі $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (2851 см^{-1} , 2922 см^{-1} , 2953 см^{-1}) пов'язані зі зв'язками C-H . Широкий пік у діапазоні частот 3400 см^{-1} (переважно 3443 см^{-1}) вказує на наявність у зразку адсорбованої води або функціональних OH -груп. Виявлення вуглецевих зв'язків у системі можна пояснити залишками вуглецевого каркаса в зразках, що походить від вуглецьвмісних прекурсорів хелатуючого агента (у даному випадку – лимонної кислоти).

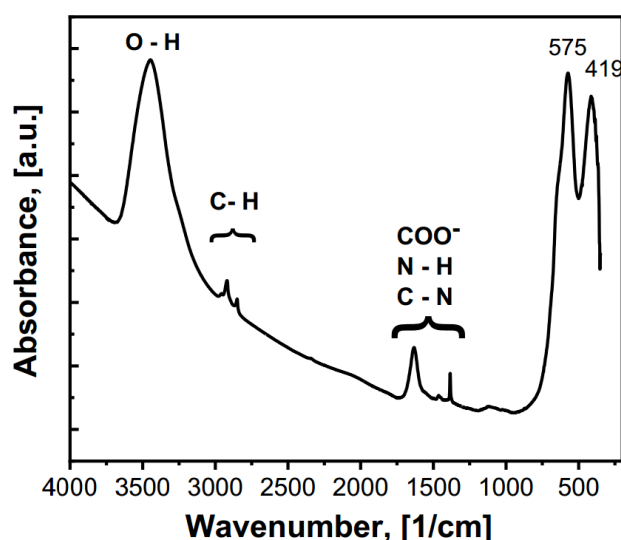


Рис.3.5. FTIR аналіз нанокристалічного фериту міді (pH=7).

Константи пружності розраховані на основі отриманих частот за методикою [150]. Для цього, згідно [149], обчислено силові константи для тетраедричних (k_A) та октаедричних (k_B) позицій застосовуючи формули (2.6) та (2.7) (табл. 3.5):

$$k_A = 7,62 M_A v_A^2 \times 10^{-7} \frac{\text{Н}}{\text{м}}, \quad (3.1)$$

$$k_B = 10,62 \frac{M_B}{2} v_B^2 \times 10^{-7} \frac{\text{Н}}{\text{м}}, \quad (3.2)$$

M_A та M_B позначають молекулярні маси катіонів, розташованих у позиціях A та B і визначені згідно з формулою розподілу катіонів, наведеною в таблиці 3.4.

Таблиця 3.5.

Силові константи та константи пружності зразків фериту міді.

pH	k_A	k_B	V_L	V_T	B	E	G	P	V_m	V_A	θ'_D	θ_D
	Н/м		м/с		ГПа				м/с	10^6 м ³	К	
1	149,58	106,32	5311,69	3682,92	152,98	214,59	73,54	0,46	1025,08	5,51	145	233
3	150,47	103,78	5292,91	3669,90	151,90	212,60	73,02	0,46	1021,45	5,51	145	232
5	145,16	103,12	5230,06	3626,32	148,31	206,05	71,30	0,44	1009,32	5,51	143	229
7	146,39	105,31	5266,40	3651,52	150,38	209,82	72,29	0,45	1016,34	5,51	144	231
9	149,84	104,01	5289,10	3667,26	151,68	212,20	72,92	0,46	1020,72	5,51	145	232
11	142,91	104,11	5216,60	3616,99	147,55	204,66	70,93	0,44	1006,73	5,51	143	229

Силові константи для тетраедричних позицій демонструють коливання зі зміною рН (рис.3.6). Вони зменшуються в інтервалі рН від 1 до 5, зростають при рН=9 і знову зменшуються при рН=11. Це може свідчити про те, що міцність зв'язків у тетраедричних позиціях (де, ймовірно, розташовані іони міді) є чутливою до змін кислотності середовища. Аналогічно, силові константи для октаедричних позицій, які переважно займають іони заліза, також змінюються залежно від рН. Вони зменшуються в інтервалі рН від 1 до 5, зростають при рН=7, зменшуються при рН=9 і дещо збільшуються при рН=11.

У випадку фериту міді ці зміни силових констант у тетраедричних та октаедричних позиціях можуть бути зумовлені змінами в координаційному оточенні, спричиненими коливаннями рН. Кисле середовище зазвичай сприяє процесам розчинення та іонізації, що може змінювати локальне оточення навколо іонів міді та заліза, впливаючи на їхні силові константи. Навпаки, лужні умови можуть призводити до осадження та стабілізації певних структур, що по іншому впливає на ці константи. Оскільки силові константи пов'язані з частотами

коливань у кристалі, ці зміни, у свою чергу, можуть впливати на такі властивості, як інфрачервона та раманівська активність, позначаючись на характеристиках матеріалу в різних сферах застосування – від магнетизму до каталізу.

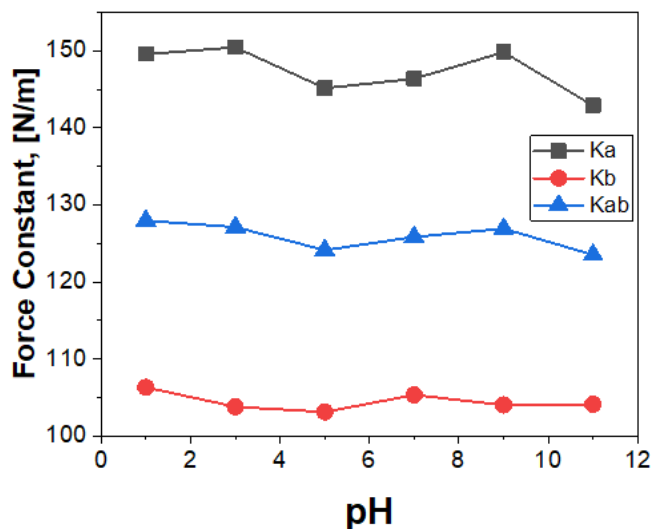


Рис.3.6. Залежність значень силових констант від величини pH.

Отримані дані свідчать про те, що стан хімічних зв'язків, а отже, і силові константи як у тетраедричних, так і в октаедричних позиціях CuFe_2O_4 , є чутливими до змін pH. Точний характер цих ефектів, імовірно, залежить від багатьох чинників, включаючи специфічні експериментальні умови, присутність інших іонів та температуру. З огляду на виявлену нелінійну залежність, можна припустити складну взаємодію різних факторів.

Для обчислення температури Дебая (θ_D) (табл. 3.5) було застосовано формулу (2.20) згідно методики [149]. Температура Дебая надає інформацію про коливальні властивості ґратки та термічні характеристики матеріалу. Вищі значення температури Дебая зазвичай вказують на міцніші міжатомні зв'язки та нижчий коефіцієнт теплового розширення. Розраховані значення температури Дебая (θ_D) наведені в таблиці 3.5 вказують, що θ_D для всіх вимірювань знаходиться в межах від 229 до 233 К. Спостерігається незначне зниження температури Дебая при переході від сильноокислого середовища (pH=1) до слабкоокислого (pH=5). Потім температура Дебая дещо зростає в нейтральному

середовищі ($\text{pH}=7$), залишається майже незмінною в бік лужного середовища ($\text{pH}=9$) і знову знижується за умови подальшого зростання лужності ($\text{pH}=11$). Виявлені зміни температури Дебая свідчать про те, що pH середовища впливає на коливальні властивості кристалічної ґратки, а отже, і на міцність міжатомних зв'язків. Зниження температури Дебая при вищих значеннях pH вказує на послаблення зв'язків у лужному середовищі, тоді як сталість θ_D в інтервалі pH 7–9 свідчить про відносну стабільність міцності зв'язків за цих умов. Проте ці зміни є досить малими (у межах лише чотирьох одиниць), що вказує на високу стійкість кристалічної ґратки та міжатомних зв'язків системи до змін pH .

Сама по собі температура Дебая не визначає провідність фериту безпосередньо, проте ці параметри взаємопов'язані, оскільки обидва залежать від коливальних властивостей ґратки. Температура Дебая є мірою коливальних характеристик, що відображають здатність атомів або іонів зміщуватися чи осцилювати навколо положень рівноваги. Вища температура Дебая зазвичай вказує на міцніші зв'язки та менші зміщення атомів, тоді як нижча може свідчити про слабші зв'язки та більші амплітуди зміщень. Провідність феритів, зі свого боку, залежить від руху носіїв заряду (електронів або дірок) крізь матеріал. У діелектриках, якими є ферити, провідність може здійснюватися за механізмом стрибків, коли заряд переходить від одного іона до іншого. Зв'язок між цими властивостями полягає в тому, що коливання ґратки впливають на цей стрибковий механізм. Наприклад, більші атомні зміщення (що відповідають нижчій температурі Дебая) можуть створювати більше центрів для стрибків, потенційно підвищуючи провідність. Навпаки, міцніші зв'язки (вища температура Дебая) можуть зменшувати кількість доступних позицій для стрибків заряду, що потенційно знижує провідність.

Розраховані значення констант пружності для досліджуваної серії зразків за методикою [150] на основі отриманих значень частот FTIR-аналізу за формулами (2.10) – (2.19) представлено в таблиці 3.5. При цьому, у наведених формулах C_{11} та C_{12} – це константи жорсткості, компоненти тензора пружних констант у кристалічній ґратці. Для кубічних кристалічних матеріалів, до яких належать

певні типи феритів, часто спостерігається, що константа жорсткості C_{11} приблизно дорівнює C_{12} [149]. Це пояснюється тим, що кубічні кристали за своєю природою мають високосиметричну атомну структуру. Атоми розташовані таким чином, що їхні взаємодії (а отже, і пружні відгуки) майже однакові в усіх напрямках. Тому в багатьох кубічних матеріалах жорсткість в одному напрямку (C_{11}) часто приблизно дорівнює жорсткості в іншому напрямку (C_{12}), що спрощує розрахунок модуля всебічного стиску (B) за формулою (2.10) до значення C_{11} .

Згідно таблиці 3.5, зі збільшенням рівня рН реакційного середовища спостерігається незначне зниження модуля всебічного стиску (B), модуля Юнга (E) та модуля зсуву (G). Автори [169] припускають, що така поведінка може бути зумовлена зміцненням міжатомних зв'язків між різними атомами в ґратці шпінелі при певних значеннях рН, проте за умов подальшого зростання рН міжатомні зв'язки прогресують до ослаблення, що призводить до зменшення модулів пружності. Згідно з наведеними даними, рН має незначний вплив на модуль всебічного стиску та модуль жорсткості порошку фериту. Модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона не виявляють чітких тенденцій у всьому діапазоні рН. Важливо зазначити, що спостережувані варіації є відносно малими, що свідчить про відсутність критичного впливу рН на механічні властивості порошку фериту в межах досліджуваного діапазону.

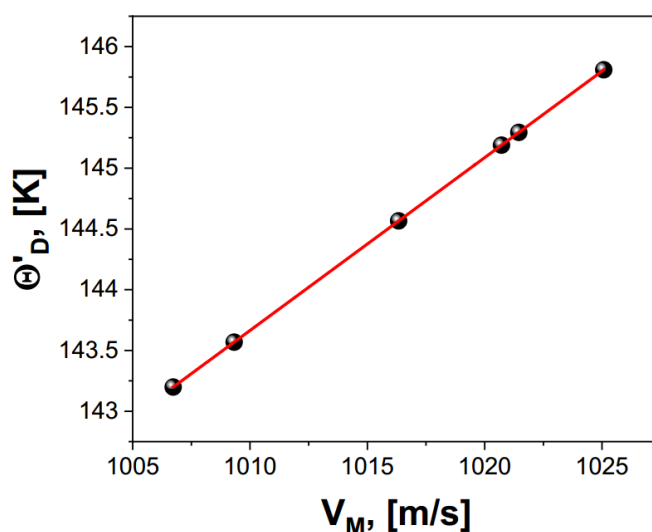


Рис.3.7. Залежність температури Дебая θ'_D від середньої швидкості звуку.

Розрахунок температури Дебая (θ'_D) за формулою (2.21) [153] також представлено в таблиці 3.5. Примітно, що температура Дебая, розрахована за рівнянням [149], вища за температуру Дебая, розраховану за формулою [153]. Однак, незалежно від методу розрахунку, обидва значення демонструють тенденцію до зниження зі збільшенням рН. На рисунку 3.7 наведено графік залежності між середньою швидкістю звуку (V_m) та температурою Дебая. Середня швидкість звуку має тенденцію до зростання зі збільшенням температури Дебая. Цей взаємозв'язок пояснюється тим, що вищі температури Дебая відповідають інтенсивнішим коливанням ґратки та посиленій рухливості атомів.

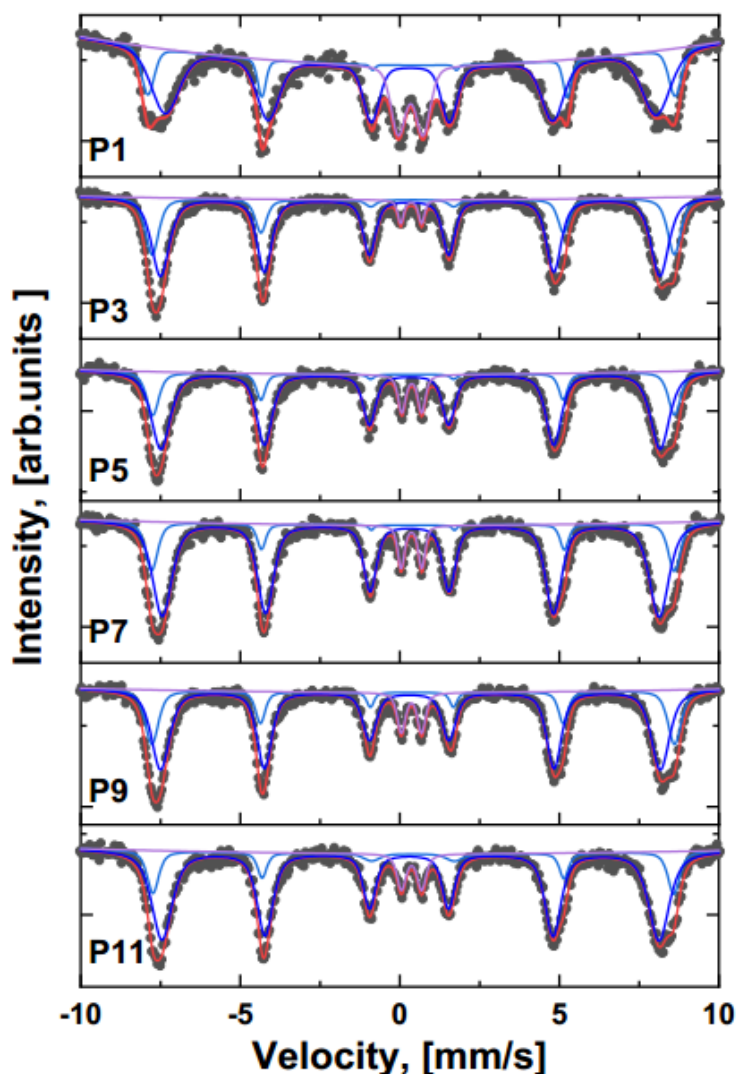


Рис.3.8. Мессбауерівські спектри системи CuFe_2O_4 , синтезованої методом золь-гель самоспалювання при різних значеннях рН реакційного середовища (1, 3, 5, 7, 9 та 11), отримані при кімнатній температурі.

Метод месбауерівської спектроскопії був застосований для дослідження магнітної мікроструктури отриманих нанорозмірних феритів міді серії P1–P11 та незалежної оцінки розподілу катіонів заліза (III) та міді у тетраедричній та октаедричній підгратках шпінельної структури цих матеріалів. Відповідні експериментальні месбауерівські спектри ізотопу ^{57}Fe , зареєстровані в режимі пропускання при кімнатній температурі, представлені на рисунку 3.8.

Таблиця 3.6.

Параметри месбауерівських спектрів для зразків серії P1–P11
отриманих при кімнатній температурі.

Зразок	Компоненти спектра	Ізомерний зсув I_s , мм/с	Квадрупольне розщеплення Q_s , мм/с	Надтонке поле на ядрі H , кЕ	Площа S , %	Ширина лінії G , мм/с
P1	Секстет 1	0,4139	-0,0950	513,08 477,85	15,91	0,4762
	Секстет 2	0,3364	0,0109		61,19	1,0398
	Дублет	0,3402	0,7687		16,90	0,5460
P3	Секстет 1	0,4046	0,0323	508,16 485,99	26,89	0,4980
	Секстет 2	0,3076	0,0323		70,05	0,6663
	Дублет	0,3553	0,6534		3,06	0,2166
P5	Секстет 1	0,4081	0,0488	507,77 485,82	18,87	0,4610
	Секстет 2	0,3112	0,0426		74,55	0,7088
	Дублет	0,3733	0,6222		6,59	0,2779
P7	Секстет 1	0,4114	0,0035	508,65 483,57	16,08	0,4557
	Секстет 2	0,3234	0,0350		78,36	0,7257
	Дублет	0,3644	0,6477		5,56	0,2524
P9	Секстет 1	0,3985	0,0413	508,69 486,37	24,25	0,4987
	Секстет 2	0,3141	0,0385		68,78	0,6794
	Дублет	0,3645	0,6360		6,97	0,3050
P11	Секстет 1	0,4198	0,0108	506,85 483,64	17,16	0,4356
	Секстет 2	0,3119	0,0454		76,49	0,7679
	Дублет	0,3677	0,6346		6,35	0,3313

Усі спектри складаються з двох секстетів, що представляють магнітно-впорядковані компоненти, та одного парамагнітного дублета. Магнітно-впорядковані секстети відповідають тетраедричному та октаедричному оточенню

іонів заліза [170], тоді як парамагнітний дублет може бути зумовлений наявністю частинок у суперпарамагнітному стані [171]. Крім того, наявність дублета може вказувати на існування немагнітної компоненти зумовленої, наприклад, наявністю іонів міді. Відомо, що коли найближче оточення іона заліза містить понад три немагнітні іони, такий іон виключається з обмінної взаємодії. У таблиці 3.6 наведено розраховані параметри месбауерівських спектрів зразків, отриманих при різних значеннях рН реакційного середовища.

Згідно приведених у таблиці 3.6 параметрів дублетної складової можна зробити висновок, що вона формується через наявність у даній серії зразків вторинної фази делафоситу з характерними параметрами ізомерного зсуву $I_s = 0,37-0,40$ мм/с та квадрупольного розщеплення $Q_s = 0,43-0,68$ мм/с за кімнатних температур [172, 173]. Окрім того, в нашому випадку прослідковується чітка кореляційна тенденція щодо вмісту фази делафоситу згідно даних Х-променевого структурного аналізу та величиною інтегральної інтенсивності дублетної складової відповідних зразків.

Розрахований на основі даних месбауерівського аналізу катіонний розподіл елементного складу по тетраедричним та октаедричним підґраткам шпінельної структури CuFe_2O_4 , отриманої методом золь-гель самоспалювання при різних рН, представлено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7.

Розподіл катіонів заліза (III) та міді у тетраедричній та октаедричній підґратках шпінелі CuFe_2O_4 для зразків серії P1–P11 (за даними месбауерівських досліджень проведених при кімнатній температурі).

Зразок	Тетраедрична підґратка (А-позиція)	Октаедрична підґратка (В-позиція)
P1	$\text{Fe}_{0.617}\text{Cu}_{0.383}$	$\text{Fe}_{1.383}\text{Cu}_{0.617}$
P3	$\text{Fe}_{0.445}\text{Cu}_{0.555}$	$\text{Fe}_{1.555}\text{Cu}_{0.445}$
P5	$\text{Fe}_{0.596}\text{Cu}_{0.404}$	$\text{Fe}_{1.404}\text{Cu}_{0.596}$
P7	$\text{Fe}_{0.659}\text{Cu}_{0.341}$	$\text{Fe}_{1.341}\text{Cu}_{0.659}$
P9	$\text{Fe}_{0.479}\text{Cu}_{0.521}$	$\text{Fe}_{1.521}\text{Cu}_{0.479}$
P11	$\text{Fe}_{0.634}\text{Cu}_{0.366}$	$\text{Fe}_{1.366}\text{Cu}_{0.634}$

Аналізуючи табл. 3.7, слід відмітити кореляцію між двома розподілами отриманими на основі даних Х-променевого структурного аналізу (табл. 3.4) та даними мессбауерівських досліджень, що вказує на достовірність отриманих експериментальних даних та проведених розрахунків. При цьому, чіткої тенденції щодо впливу рН реакційного середовища на розподіл катіонів заліза (III) та міді у тетраедричній та октаедричній підґратках шпінелі CuFe_2O_4 для зразків серії P1–P11 не виявлено. Однак, така залежність чітко прослідковується для сформованих надтонких магнітних полів на іонах заліза, локалізованих у тетра- (*A*) та окта- (*B*) позиціях, від рН реакційного середовища на рисунку 3.9, а. На рисунку 3.9, б також проілюстровано зміну ізомерного зсуву залежно від рН.

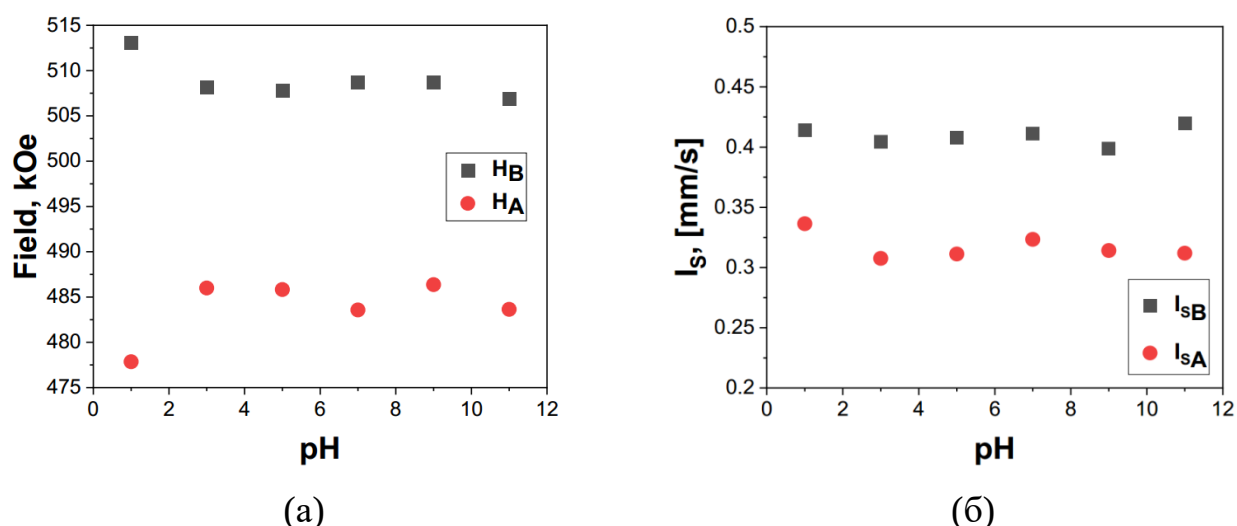


Рис.3.9. Залежність надтонкого магнітного поля на резонансних ядрах іонів заліза в тетра- (*A*) та окта- (*B*) позиціях (а) та ізомерного зсуву (б) від рН реакційного середовища.

Аналіз результатів мессбауерівської спектроскопії свідчить, що зміна рН реакційного середовища спричиняє суттєві варіації магнітних мікропараметрів системи внаслідок наявного перерозподілу катіонів між підґратками. Як відомо, підґратки мають антипаралельні магнітні моменти, і співвідношення магнітних та немагнітних іонів у них визначає властивості (зокрема магнітні) синтезованих феритів у цілому. Зразок досягає максимального магнітного моменту при $\text{pH}=7$, що відповідає найбільшій різниці між надтонкими полями *A*- та *B*-підґраток.

Отже, можна констатувати той факт, що рН реакційного середовища закладає основу для катіонного розподілу по підґратках ще на стадії формування ксерогелю. Структура ксерогелю відіграє вирішальну роль у визначенні швидкості та температури реакції цитратного самоспалювання, що, у свою чергу, впливає на розподіл іонів та загальні фізико-хімічні властивості матеріалу, зокрема його морфологічні параметри. При цьому, рН реакційного середовища має мінімальний вплив на мікроструктурні властивості, такі як параметри кристалічної ґратки, розміри порожнин та транспортні властивості. Проте розміри частинок синтезованих структур демонстрували помітні варіації залежно від рН. В той же час, рН реакційного середовища суттєво вплинув на магнітну мікроструктуру та розподіл магнітних і немагнітних катіонів за підґратками шпінелі, що, у свою чергу, позначилося на магнітних властивостях матеріалів.

3.2. Тетрагонально-кубічна еволюція шпінельної структури нанорозмірного фериту міді в різних атмосферах відпалу

На відміну від більшості феритів-шпінелей, внаслідок спотворення Ян-Теллера (Jahn-Teller distortion), CuFe_2O_4 може кристалізуватися крім кубічної (просторова група $\text{Fd}3\text{m}$), ще й в тетрагональній (просторова група $\text{I}4_1/\text{amd}$) формі [174-176] залежно від способу і умов отримання. Присутність Ян-Теллерівського іона Cu^{2+} з d електронною конфігурацією викликає сильне тетрагональне спотворення (с/а більше 1). При високих температурах кілька електронів збуджуються під дією температури і покидають “square”-зв’язки з площини, перпендикулярної до c осі, в результаті чого спостерігається трансформація від тетрагональної до кубічної фази.

Однією з причин, що викликають фазові трансформації структур, зокрема перехід з кубічної в тетрагональну фазу і навпаки, може бути зменшення розмірів частинок, особливо у випадку, коли вплив поверхні стає суттєвим [67, 177, 178]. Вплив розмірів частинок фериту на симетрію ґратки і зміну параметра ґратки порівняно з їх об’ємним аналогом розглядається в роботах [179-181], в яких

висувалося ряд моделей, що пояснюють дане явище. До таких моделей можна віднести зменшення валентності станів атомів, збільшення іонності, а також модель поверхневих дефектів. В роботі [182] було показано, зменшення розмірів частинок призводить до анізотропних змін в кристалі, в результаті чого енергетично вигідною стає фаза, що володіє більш високою симетрією.

Формування фериту в тій чи іншій конфігурації визначає можливість використання матеріалу в тих чи інших сферах і галузях. Так, наночастинки мідного фериту в обох кристалографічних формах виявили різну каталітичну активність [183-187], причому в роботі [188] показано, що тетрагональна форма є більш активною у випадку фотокаталітичного отримання H_2 .

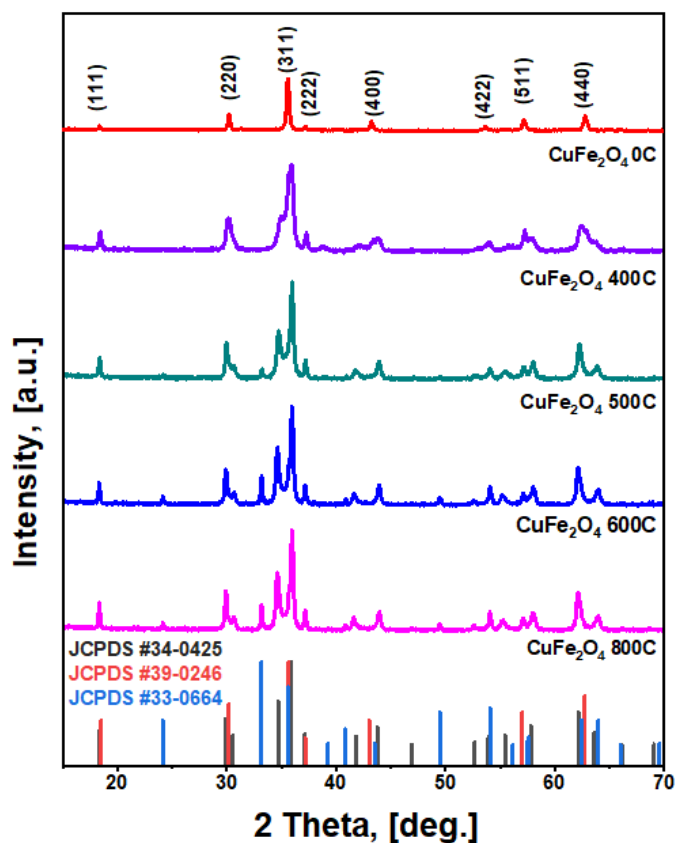


Рис.3.10. Експериментальні дифрактограми наночастинок $CuFe_2O_4$, синтезованих методом золь-гель автоспалювання і відпалених на повітрі (3 год).

З метою дослідження впливу температури відпалу на структуру і властивості наночастинок мідного фериту, синтезованого методом золь-гель автоспалювання з використанням лимонної кислоти в якості палива при $pH=7$,

отриманий продукт піддавався постсинтезному відпалу в муфельній печі в повітряній атмосфері при температурах 400, 500, 600 і 800⁰С протягом 3 год [138]. На рис. 3.10 наведено експериментальні дифрактограми вихідного і відпалених зразків. Вихідний зразок (не відпалений, CuFe₂O₄) в основному кристалізований в кубічній фазі просторової групи Fd3m, про що свідчать характерні рефлекси (JCPDS 25-0283) (рис. 3.11, а). Крім основної фази, вміст якої становить 92,7% зафіксовано порядку 7,3% фази CuFeO₂ (рефлекси (006), (012), (104), (015), JCPDS 39-0246). Зразки, відпалені при температурах 400⁰С і вище кристалізовані в тетрагональній фазі просторової групи I4₁/amd з характерними рефлексами (101), (112), (103), (211), (220), (312) (JCPDS 34-0425), вміст якої для зразка С₄₀₀ складає близько 100%, з незначними слідами фази Fd3m CuFe₂O₄ (залишковий вміст) та фази оксиду міді, для яких кількісний аналіз є неінформативним. При збільшенні температури відпалу вміст тетрагональної фази дещо зменшується, однак, починаючи від температури відпалу 500⁰С формується і починає зростати фаза гематиту (JCPDS 33-0664). Для температури відпалу 500⁰С ця фаза складає 3%, потім збільшується і для температури 800⁰С досягає 10% (рис. 3.11, б).

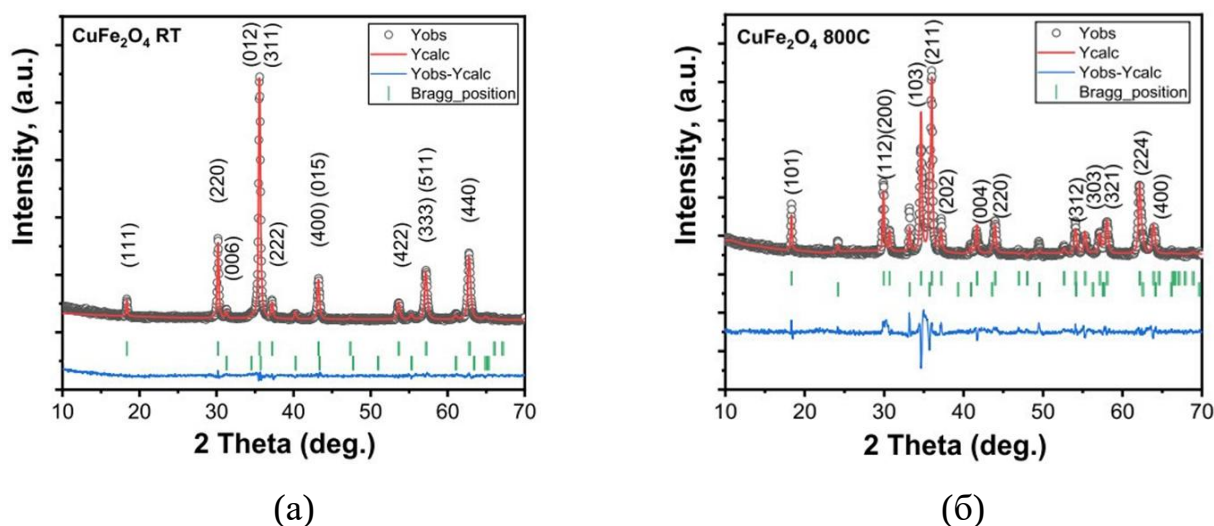


Рис.3.11. Аналіз дифрактограм наночастинок CuFe₂O₄ (FullProf, v7.95).

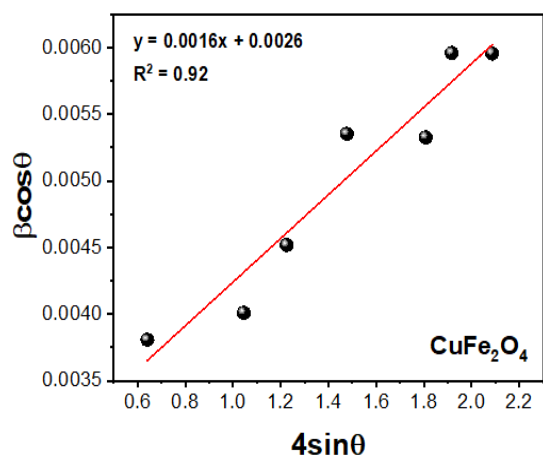
Як показано в таблиці 3.8, при підвищенні температури відпалу у випадку тетрагональної фази відбувається збільшення об'єму елементарної комірки з 292,7 Å³ (для 400⁰С) до 294,3 Å³ (для 800⁰С).

Таблиця 3.8.

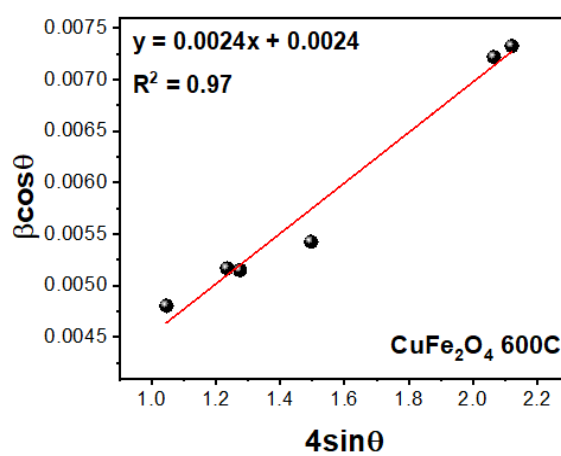
Фазовий аналіз зразків нанорозмірної шпінелі CuFe_2O_4 , синтезованої методом золь-гель автоспалювання і відпаленої на повітрі при температурах 400 – 800 $^{\circ}\text{C}$

Зразок	Вміст фаз, %			Стала ґратки, a, Å	c/a	Об'єм комірки, V, Å ³	D, нм	Мікро- напруги ϵ
	Fd3m	I4 ₁ /amd	R3c α - Fe_2O_3					
C _R	92,6	-	-	Fd3m a = 8,369	1	586,140	26	0,0017
C ₄₀₀		100		I4 ₁ /amd a=b=5,8590 c=8,5272	1,4564	292,720	11	0,0066
C ₅₀₀		97	3	I4 ₁ /amd a=b= 5,832 c= 8,630 R3c a=b= 5,065 c = 13,671	1,4798	293,512 303,684	22	0,0023
C ₆₀₀		92	8	I4 ₁ /amd a=b= 5,828 c= 8,669 R3c a=b= 5,036 c = 13,747	1,4872	294,460 301,985	24	0,0024
C ₈₀₀		90	10	I4 ₁ /amd a=b= 5,827 c= 8,668 R3c a=b= 5,031 c = 13,754	1,1476	294,310 301,504	27	0,0017

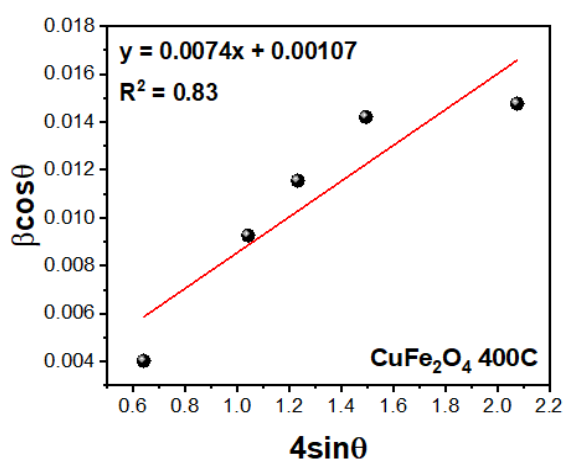
Збільшення об'єму зумовлене зростанням параметра c , тоді як параметри a та b змінюються мало. Ць підтверджується збільшенням відношення c/a . Зменшення коефіцієнта c/a для температур більше 600 $^{\circ}\text{C}$ свідчить про те, що під час відпалу за нижчих температур відбувався процес дифузії міді з октаедричних до тетраедричних позицій, і що саме поблизу критичної температури 600 $^{\circ}\text{C}$ вплив зміни октаедричної концентрації Cu^{2+} на макроскопічній деформації найбільш помітний [189]. Щодо формування гематиту в системах Cu-Fe-O при відпалі повідомлялось у [185, 190], що трактувалось як часткове перетворення Fe^{2+} у Fe^{3+} . В нашому випадку свій вклад вносить вигорання залишків вуглецевих скелетів хелатної складової, які зафіксовано у складі матеріалів в результаті FTIR-аналізу.



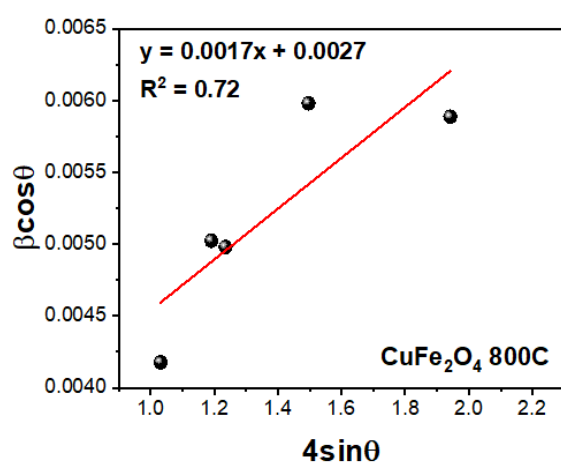
(a)



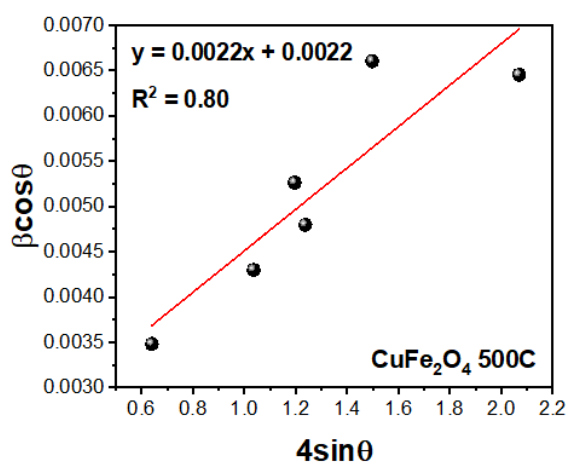
(Г)



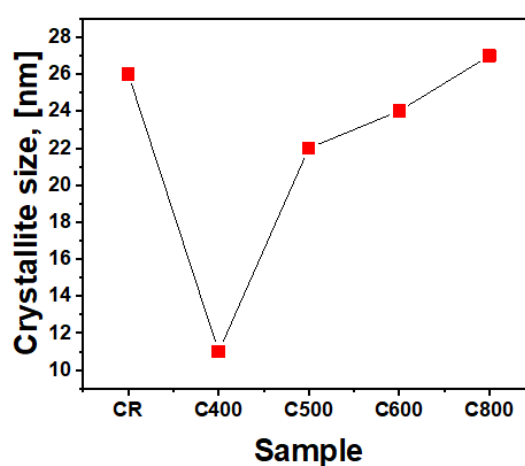
(б)



(Д)



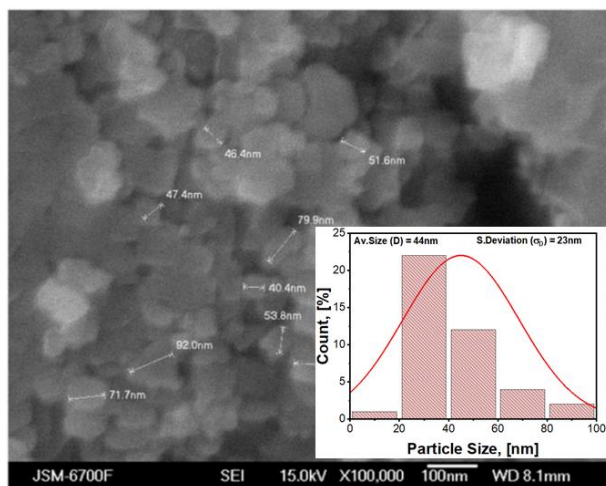
(В)



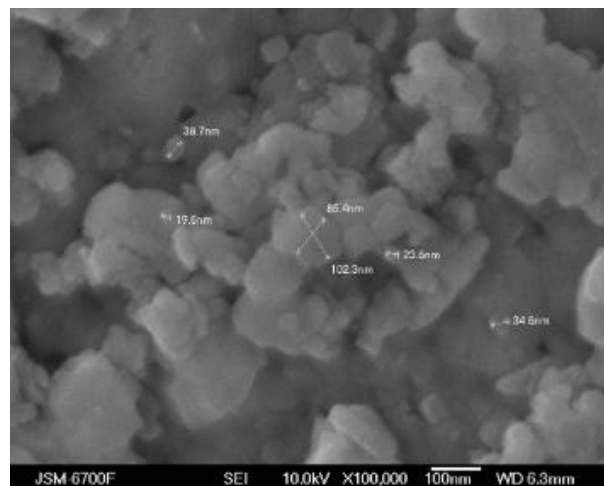
(e)

Рис.3.12. Залежності Вільямсона-Холла для CuFe_2O_4 (а) та відпалених на повітрі зразків (400 – 800⁰С) (б-д); температурна залежність розміру їх кристалітів (е).

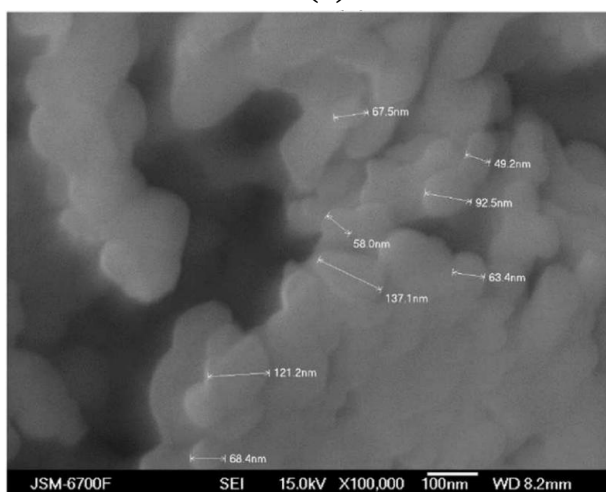
На рисунку 3.12 наведено залежності Вільямсона-Холла для вихідного і відпаленого зразків. Всі прямі мають додатний нахил, що говорить про позитивні, розтягуючі напруги. При збільшенні температури відпалу розміри кристалітів зростають до 27 нм (800°C). Максимальне значення мікронапруг спостерігається для температури відпалу 400°C , при якій система містить тільки одну фазу кристалічної групи $\text{I4}_1/\text{amd}$. Зменшення напруг для інших зразків можна пояснити випадінням гематиту, що має місце для температур 500 – 800°C . Таке укрупнення розмірів кристалітів узгоджується з термічно зумовленим зменшенням дефектів кристалічної решітки [191] і супроводжується релаксацією деформації.



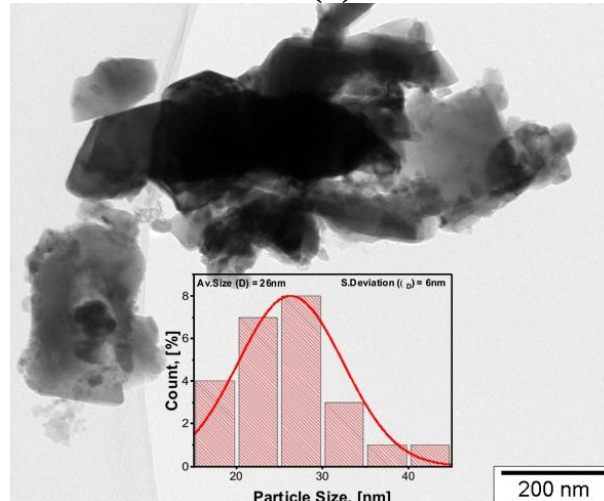
(a)



(б)



(B)



(Г)

Рис.3.13. СЕМ зображення CuFe_2O_4 при кімнатній температурі (а) та відпаленої на повітрі – 500°C (б) і 800°C (в), і ТЕМ зображення (г) для вихідного зразка. На вставках наведено відповідні розподіли частинок за розмірами.

СЕМ зображення (рис. 3.13) показують, що зразки є агломератами частинок з широким розподілом розмірів, типовим для феритів, отриманих золь-гель методом. EDX-аналіз вихідного зразка підтверджує наявність Cu, Fe та O в стехіометричному співвідношенні без виявлених домішок. Для відпалених зразків результати EDX-аналізу є аналогічними, що свідчить про те, що відпал не вніс сторонніх елементів і номінальна стехіометрія була збережена. Як видно з рисунка 3.13 всі зразки мають пористу структуру, що утворилася в результаті вивільнення газів CO_2 , H_2O та NO_2 . Окремі частинки мають регулярну форму, близьку до ромбоєдричної. Оцінка розмірів частинок на основі аналізу TEM - зображень (рис. 3.13, г) вказує, що внаслідок магнітної природи [192, 193] частинки об'єднані в агломерати, температурна динаміка зміни розмірів яких добре корелює із середніми розмірами нанокристалітів згідно X-променевого аналізу. Можна відмітити, що підвищення температури синтезу призводить до більшого об'єднання частинок а також до збільшення їх розмірів (рис. 3.13, в). Усунути або зменшити агломерацію можна за допомогою ультразвукової обробки [35, 194]. Синтезовані зразки були піддані впливу ультразвуку протягом 20, 40 і 120 хв. Результати показали, що дія ультразвуку протягом 20 і 40 хвилин практично не чинять ніякого впливу на розмір синтезованих частинок. Тільки час обробки 120 і більше хвилин дещо сприяє зменшенню розмірів агломерованих частинок. Більш перспективним в цьому плані буде створення архітектури типу ядро-оболонка з феритовим ядром і полімерною оболонкою. Правда такі системи матимуть зменшені магнітні характеристики за рахунок немагнітного покриття, однак формування подібних структур сприятимуть утворенню однорідних частинок з вузьким розподілом частинок за розміром, що особливо важливо при використанні даних частинок в медико-біологічній сфері, зокрема при гіпертермії.

Для з'ясування причин фазової трансформації нанорозмірної шпінелі, зразки були піддані відпалу в атмосфері аргону у високотемпературній камері НТК1200 Anton Paar в аналогічному діапазоні температур 400 – 800⁰С з одночасним записом X-променевих дифрактограм (рис. 3.14). Як видно з рис. 3.14 для всіх зразків домінуючою фазою при всіх температурах відпалу є кубічна фаза

просторової групи $Fd3m$. Вихідний зразок і зразок, знятий при температурі 400°C , містить 7,5 і 6% фази CuFeO_2 , відповідно. Зразки, зняті при температурах $500 - 800^{\circ}\text{C}$ крім кубічної шпінельної фази містять гематит, кількість якого зростає при підвищенні температури від 2% (при 500°C) до 12% (при 800°C) (табл. 3.9).

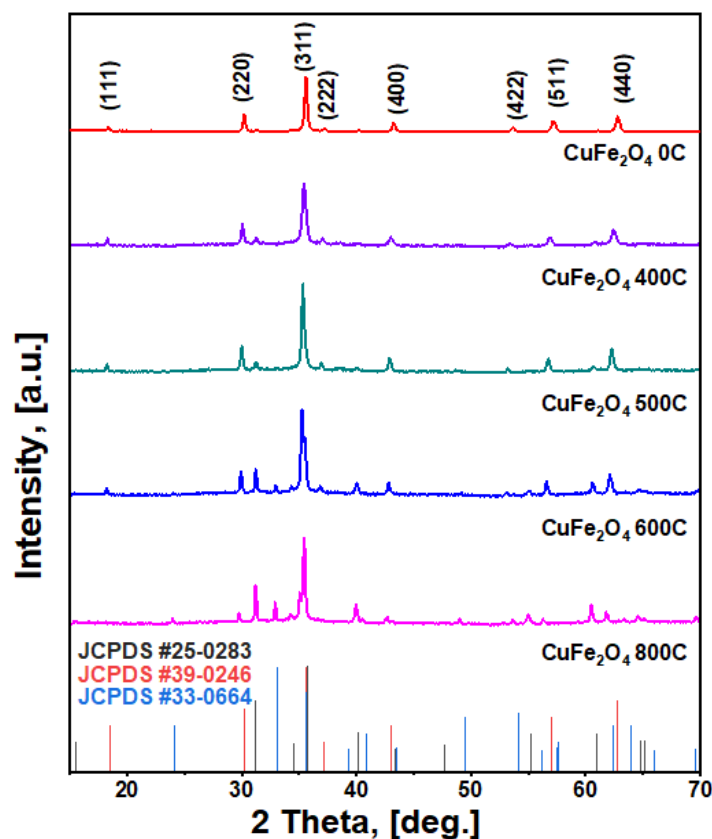


Рис.3.14. Дифрактограми CuFe_2O_4 , синтезованих методом золь-гель автоспалювання і відпалених в атмосфері аргону ($400 - 800^{\circ}\text{C}$).

Усі зразки, отримані у високотемпературному стані в атмосфері аргону, володіють кубічною симетрією. Після охолодження кубічна симетрія переходить у тетрагональну, оскільки за кімнатної температури стабільнішою є фаза з нижчою симетрією. Невідпалений зразок при кімнатній температурі зберігає кубічну структуру, що, ймовірно, зумовлено умовами та методом синтезу, зокрема методом самозаймання. Під час цього процесу знижується вміст води в прекурсорі, і при досягненні температури ініціації реакції запускається горіння з швидким поширенням теплового фронту. Локальні температури можуть досягати 1000°C і більше, хоча тривалість цього процесу дуже коротка.

Таблиця 3.9.

Фазовий аналіз CuFe_2O_4 , синтезованої методом золь-гель автоспалювання і відпаленої у атмосфері аргону при температурах 400 – 800⁰С

	Вміст фаз			Стала ґратки, а, нм	Х- пром. густина	Об'єм комірки, V, нм ³	D, нм	Мікро- напрути ε
	Fd3m	R3m CuFeO_2	R3c α- Fe_2O_3					
C_R	92,6	7,5	-	Fd3m a=8,369 R3m a=b=3,037, c=17,147	5,422	586,140 136,970	24	0,0017
C_{400}	94	6	-	Fd3m a=8,387 R3m a=b=3,043, c=17,1588	5,384	590,154 137,632	40	0,0112
C_{500}	98	-	2	Fd3m a=8,4196 Fe_2O_3 a=b= 5,065, c = 13,671	5,325	596,868 303,684	46	0,0120
C_{600}	94	-	6	Fd3m a=8,4208 Fe_2O_3 a=b= 5,036, c = 13,747	5,324	597,032 301,985	46	0,0122
C_{800}	88	-	12	Fd3m a=8,4221 Fe_2O_3 a=b= 5,031, c = 13,754	5,322	597,841 301,504	47	0,0121
Після охолодження до кімнатних температур								
C_{600} охо- лод- жен- ий	$I4_1/amd$ 94	-	6	$I4_1/amd$ a=b= 5,828, c= 8,669 Fe_2O_3 a=b= 5,036, c = 13,747	5,384	294,460 301,985	45	0,0113
C_{800} охо- лод- жен- ий	$I4_1/amd$ 88	-	12	$I4_1/amd$ a=b= 5,827, c= 8,668 Fe_2O_3 a=b= 5,031, c = 13,754	5,241	294,310 301,504	61	0,0121

Унаслідок дії високих температур протягом надзвичайно короткого часу формується нерівноважний стан, що проявляється у кристалізації фериту в кубічній формі. Це стабілізує структуру кубічної шпінелі при кімнатній температурі, незважаючи на потенційні спотворення Яна-Теллера. Початкова

кубічна фаза свідчить про те, що іони Cu^{2+} не повністю займають октаедричні позиції при кімнатній температурі. Кубічний стан зберігається і при високотемпературних X-променевих дослідженнях, оскільки при температурах 400 °C і вище кубічна фаза є більш стабільною, що показано в [195]. Нагрівання в атмосфері повітря створює окислювальне середовище, яке сприяє перерозподілу катіонів і процесам окиснення [196]. Кисень з повітря може виправити кисневі вакансії та забезпечити правильний ступінь окислення катіонів. Підвищені температури збільшують рухливість катіонів, що дозволяє іонам Cu^{2+} переважно займати октаедричні позиції, де їхня активна природа Яна-Теллера проявляється більш помітно [197, 198]. Електронна конфігурація $3d^9$ іонів Cu^{2+} призводить до спотворення Яна-Теллера октаедрів CuO_6 , що зменшує симетрію від кубічної до тетрагональної. Це спотворення знижує енергію системи, роблячи тетрагональну фазу більш стабільною при високих температурах в окислювальному середовищі.

У середовищі аргону кисневі вакансії не виправляються, а перерозподіл катіонів обмежений. Без достатньої кількості кисню іони Cu^{2+} не можуть повністю зайняти октаедричні позиції. Відсутність спотворення Яна-Теллера означає, що немає рушійної сили для зниження симетрії, і кубічна фаза залишається стабільною навіть при підвищених температурах в аргоні. Відсутність окисного середовища може призводити до утворення кисневих вакансій, що дестабілізують структуру шпінелі. Це може спричинити зміни ступеня окислення іонів заліза (Fe^{3+} на Fe^{2+}), порушуючи баланс кристалічної решітки [26]. У результаті можуть утворюватися фази з нижчим ступенем окислення заліза, такі як Fe_3O_4 та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Хоча кубічна фаза має вищу симетрію та потенційно вищу ентропію, у цьому випадку ентальпійні переваги спотворення Яна-Теллера в тетрагональній фазі переважають ентропійну перевагу кубічної фази при високих температурах в окислювальному середовищі. Система мінімізує свою вільну енергію Гіббса ($G = H - TS$) шляхом прийняття тетрагональної фази, де зменшення ентальпії через спотворення Яна-Теллера є значним [26]. Стабільність кубічної та тетрагональної фаз у CuFe_2O_4 під час відпалу визначається балансом між ентальпійним та ентропійним внеском у вільну енергію Гіббса [199]. В

окислювальній атмосфері зменшення ентальпії внаслідок спотворення Яна-Теллера іонів Cu^{2+} у тетрагональній фазі переважає ентропійну перевагу кубічної фази, що призводить до стабілізації тетрагональної структури при підвищених температурах. В інертній атмосфері відсутність ефекту Яна-Теллера усуває цю ентальпійну перевагу, а вища ентропія кубічної фази забезпечує її стабільність.

Смуги поглинання твердих тіл в області $100\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ зазвичай пов'язують з коливаннями іонів кристалічної решітки. Для аналізу спектрів у цій області необхідно розглядати коливальний спектр періодичних структур. Повний коливальний спектр іонного кристала можна класифікувати за коливаннями однієї елементарної комірки. Кожна нормальна мода елементарної комірки відповідає n нормальним модам кристала, які відрізняються головним чином зсувом фаз між сусідніми комірками. Відповідно до [149], коливання елементарної комірки кубічної шпінельної структури можна класифікувати на типи точкової групи T_d . Ця класифікація ґрунтується на ідеї, що структуру кубічної шпінелі можна побудувати з двох типів тетраедричних одиниць, а саме з AO_4 , тетраедрів, що складаються з чотирьох іонів кисню з тетраедричним катіоном A у центрі, і з B_4 , тетраедрів, які складаються з чотирьох октаедричних катіонів. Тепер припускають, що класифікація симетрії T_d справедлива для коливань цілого кристала, що означає, що взаємодією між групами AO_4 і B_4 нехтують. З нормальних коливань елементарної комірки структури кубічної шпінелі лише чотири виявляються активними в інфрачервоному діапазоні [149, 200]. У нормальних шпінелях ці чотири активні моди є тричі виродженими. Для інверсних і частково інверсних шпінелей локальна симетрія порушується, і кожне з потрійно вироджених коливань може розпадатися на три коливання. Якщо розщеплення не надто великі і існує певний статистичний розподіл різних катіонів по октаедрах, розщеплення спостерігатися не буде, а буде мати місце уширення смуг поглинання. Відповідно, широкі смуги поглинання, які спостерігаються в ІЧ-спектрах феритів міді, можуть бути наслідком цього ефекту.

Відповідно до класифікації коливань ґратки за типами точкової групи T_d , очікуються чотири смуги поглинання в інфрачервоній області: поглинання ν_1 , яке

спричинене розтягуванням тетраедричного металоокисневого зв'язку; поглинання ν_2 , яке викликано коливаннями кисню в напрямках, перпендикулярних до тетраедричної осі іон-кисень, і двома поглинаннями ν_3 і ν_4 , які пов'язані з коливаннями іонів металу в ізотропних силових полях їх октаедричного або тетраедричного оточення. Моді ν_3 і ν_4 розташовані в далекому інфрачервоному діапазоні [201]. У ряді кубічних феритів поглинання ν_1 було виявлено в районі 550 см^{-1} , а поглинання ν_2 виявлено в районі 400 см^{-1} [149]. У кубічних феритах міді відпалених при різних температурах у атмосфері повітря, поглинання ν_1 і ν_2 також були виявлені в тих самих областях, як видно з рисунка 3.15. Поглинання ν_1 не зміщувалося а поглинання ν_2 розбивається на три моді ν_{2A} , ν_{2B} і ν_{2C} .

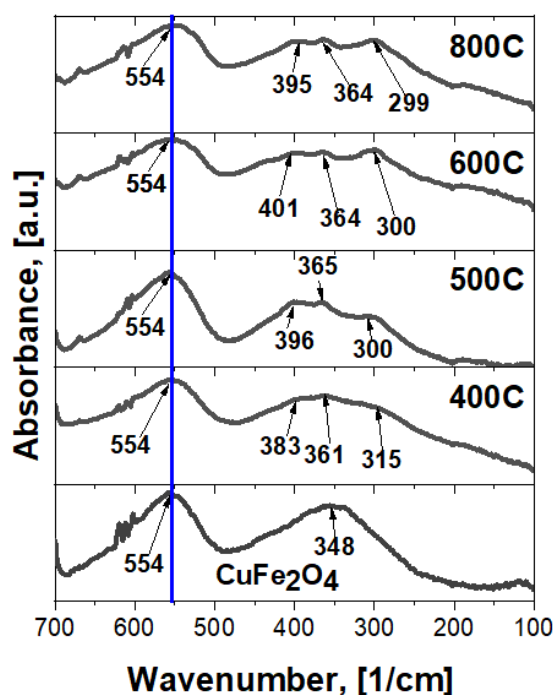


Рис.3.15. FTIR аналіз наночастинок CuFe_2O_4 , синтезованих методом золь-гель автоспалювання і відпалених в діапазоні температур $400 - 800^\circ\text{C}$.

Припускається [189, 202], що розщеплення ν_2 на ν_{2A} і ν_{2C} спричинене спотворенням Яна-Теллера октаедрів $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6^{2-}$. Аналіз ІЧ спектрів CuFe_2O_4 , відпаленого при різних температурах показує еволюцію цього розщеплення, а також, що при 400°C вже має місце локальна тетрагональна деформація ґратки, що узгоджується з результатами X-променевих досліджень.

У синтезованих системах смуги поглинання на вищих частотах (383, 396, 401 cm^{-1}) пов'язані з коротшими зв'язками Cu–O, що є результатом спотворення, тоді як смуги поглинання на нижчих частотах (315, 300, 299 cm^{-1}) відповідають довшим зв'язкам Cu–O у витягнутих октаедрах. Як видно із ІЧ-спектру (рис. 3.15) зсув частот і ступінь розщеплення стають більш вираженими зі збільшенням температури відпалу, що вказує на збільшення ступеня тетрагональних спотворень. Форма експериментальних спектрів також підтверджує тезу, що відпал на повітрі сприяє перерозподілу іонів Cu^{2+} в октаедричні центри завдяки підвищеній рухливості катіонів при вищих температурах.

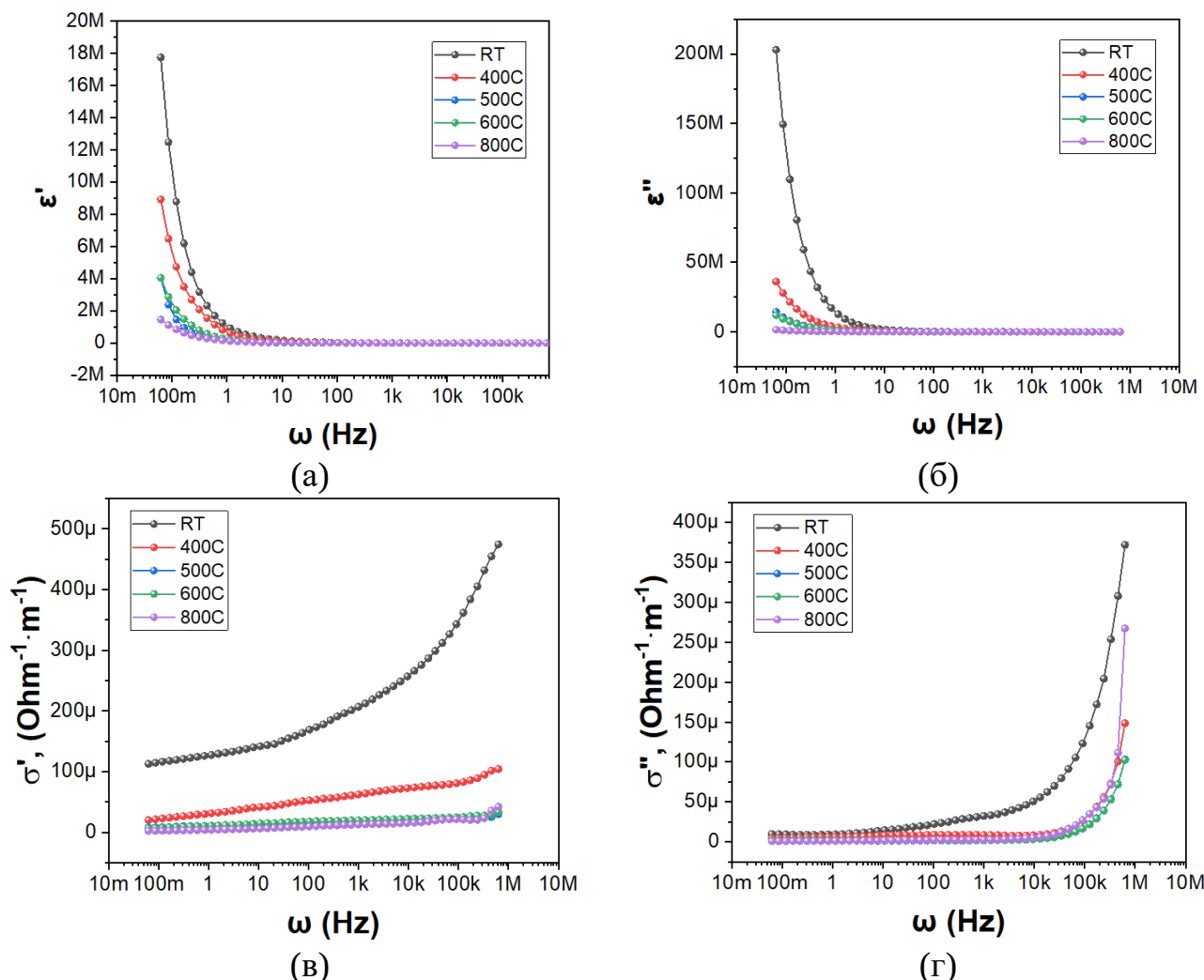


Рис.3.16. Частотні залежності дійсної (а) і уявної (б) складових діелектричної проникності та дійсної (в) і уявної (г) компонент провідності зразків фериту міді, відпалених при температурах 400-800 $^{\circ}$ C на повітрі.

Зафіксовані процеси термічно-стимульованих структурних трансформацій у феритах міді CuFe_2O_4 також відчутно відображаються і у зміні провідних та діелектричних властивостей досліджуваних систем. На рисунку 3.16 наведено частотні залежності дійсної і уявної складових діелектричної проникності та дійсної і уявної компонент провідності зразків фериту міді, відпалених при температурах 400-800 $^{\circ}\text{C}$ на повітрі, отримані методом імпедансної спектроскопії.

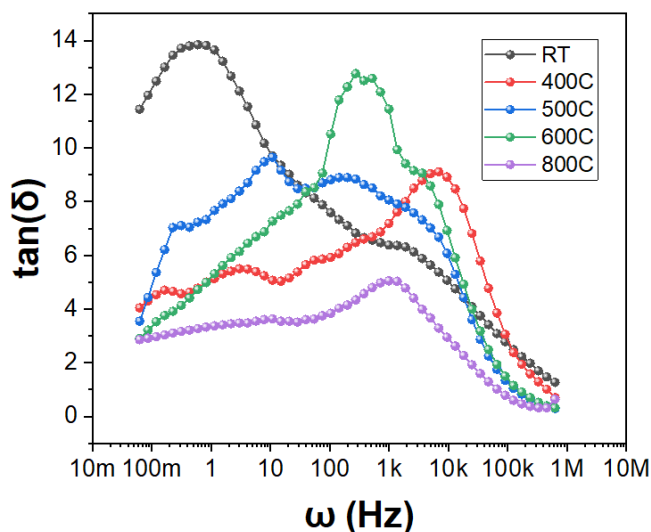
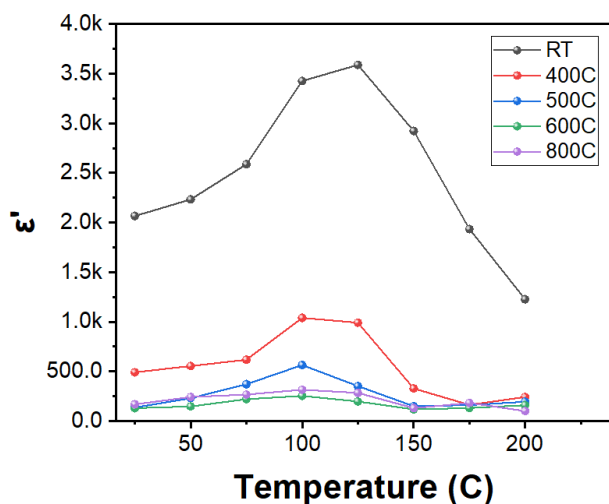


Рис.3.17. Частотні залежності тангенсу діелектричних втрат зразків мідної шпінелі, відпаленої при різних температурах на повітрі.

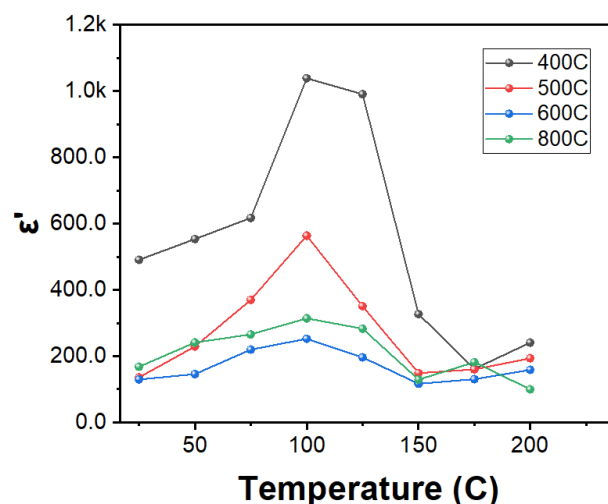
Як видно з рисунків 3.16, а) і б), значення обох частин діелектричної проникності набувають високих значень при малій частоті, натомість при зростанні частоти вони різко зменшуються і виходять на сталі значення при частотах, вищих 100 Гц. При збільшенні температури відпалу початкові значення діелектричної проникності зменшуються. Таку поведінку можна пояснити збільшенням розмірів частинок. Оскільки для нанорозмірних феритів при кімнатних температурах домінуючим вкладом в поляризацію є міжзеренна чи міжгранична поляризація, то при збільшенні розмірів частинок зменшується загальна площа міжзеренних границь і, відповідно, кількість можливих місць накопичення носіїв заряду. Швидкість зменшення уявної частини діелектричної проникності з частотою є значно більшою, ніж дійсної. Для аналізу зміни

діелектричних характеристик з частотою, на рис. 3.17 наведено частотну залежність тангенсу діелектричних втрат $\tan \delta$. На кожній залежності спостерігається один чи більше піків. Такі пікові положення характеризують частоти, при яких спостерігаються максимальні втрати діелектричних властивостей. Як видно з рисунків, для вихідного зразка таке пікове положення відповідає частоті порядку одиниць Гц. При збільшенні температури відпалу зразків положення піку немонотонно зміщується від положення десяти Гц (температура відпалу 500⁰С), близько 1 кГц (температури відпалу 600 і 800⁰С) і 10кГц при температурі відпалу 400⁰С. Очевидно причиною такої поведінки діелектричного тангенсу втрат є структурні особливості досліджуваних зразків, а саме трансформація від кубічної до тетрагональної фаз для зразка 400⁰С, а для температур відпалу 500 і вище градусів – у присутності побічної фази – фази гематиту, на що вказують додаткові максимуми тангенса діелектричних втрат.

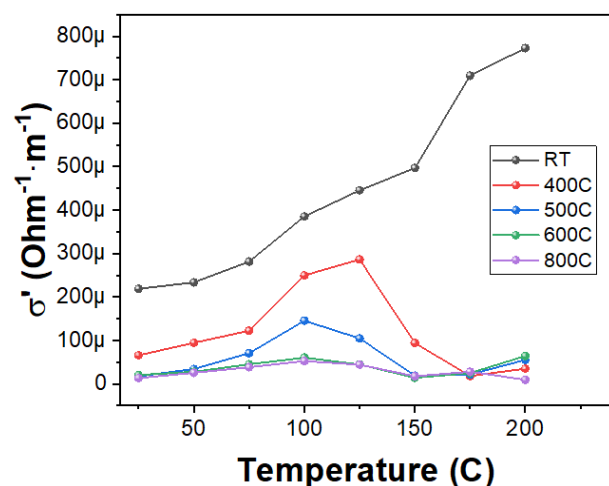
Аналіз частотних залежностей дійсної та уявної компонент провідності (рис. 3.16, в) і г)) вказує, що загальною тенденцією є зростання провідності з частотою. При збільшенні температури відпалу провідність систем зменшується. Як відомо, за кімнатної температури домінуючим механізмом провідності феритів є стрибковий [203]. Носії заряду опосередкованим чином стрибкоподібно переміщуються між іонами того самого металу, що перебуває в різних валентних станах [204]. У системі CuFe_2O_4 таким металом є іони заліза, що можуть перебувати у валентному стані II і III. Таким чином, провідність у феритах за кімнатної температури здійснюється за механізмом $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. Іони двовалентного заліза можуть утворюватись в структурі під дією температурних та частотних флуктуацій, під впливом поверхневих ефектів кристалітів, структурних дефектів і таке інше. Внаслідок великого іонного радіусу такі іони можуть локалізуватися тільки у октаедричній підгратці. Як показали результати МС досліджень і катіонний розподіл, при збільшенні температури відпалу зразків частина катіонів заліза мігрує з октаедричної підгратки в тетраедричну, і таким чином, в октапідгратці зменшується кількість можливих утворень дво- і тривалентного заліза, а отже в цілому, зменшується провідність зразка.



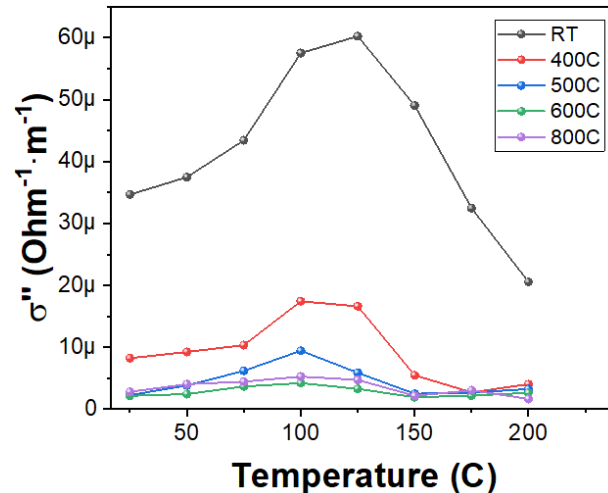
(a)



(б)



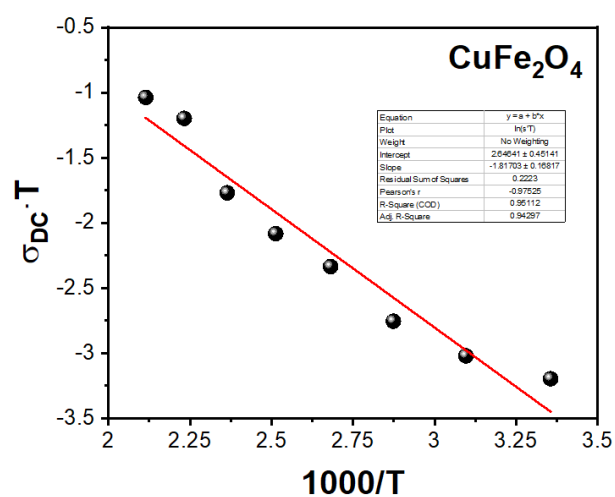
(в)



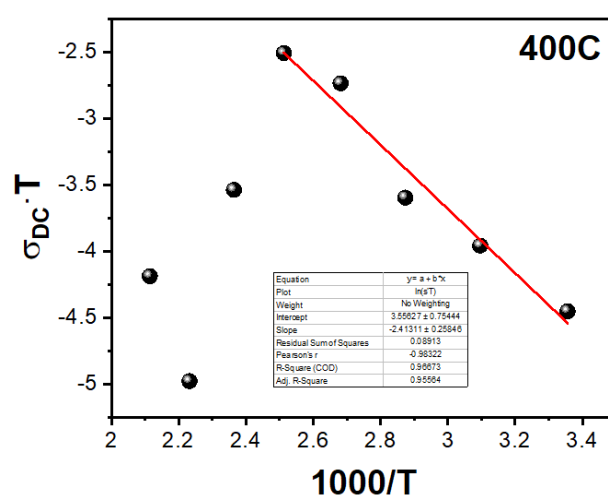
(г)

Рис.3.18. Температурні залежності дійсної (а) і уявної (б) складових діелектричної проникності та дійсної (в) і уявної (г) компонент провідності зразків фериту міді, відпалених при температурах 400-800⁰С на повітрі.

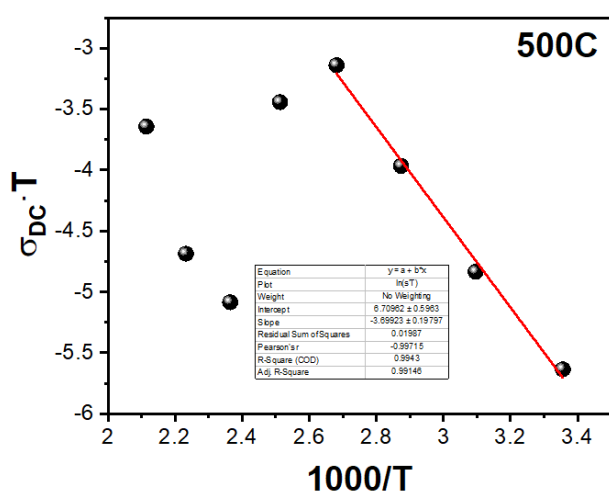
На рис. 3.18 наведено температурні залежності дійсної і уявної складових діелектричної проникності та дійсної і уявної компонент провідності зразків фериту міді, відпалених при температурах 400-800⁰С на повітрі. В околі 100-120⁰С значення дійсної частини діелектричної проникності має чітко виражений пік (рис. 3.18, а). При збільшенні температури відпалу висота піку зменшується. Найвищої інтенсивності цей пік досягає у невідпаленому зразку (крива RT).



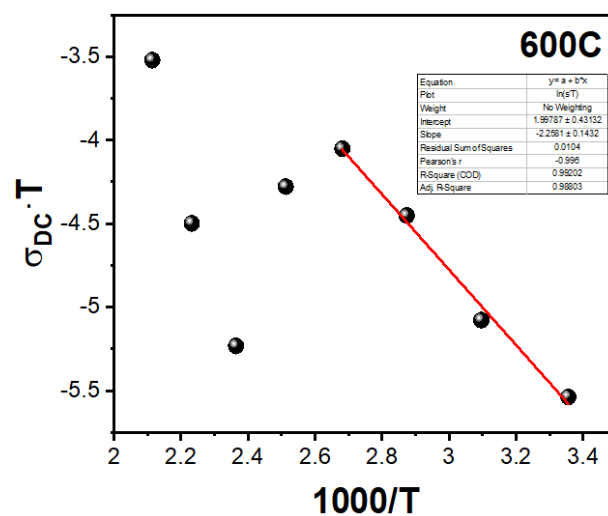
(a)



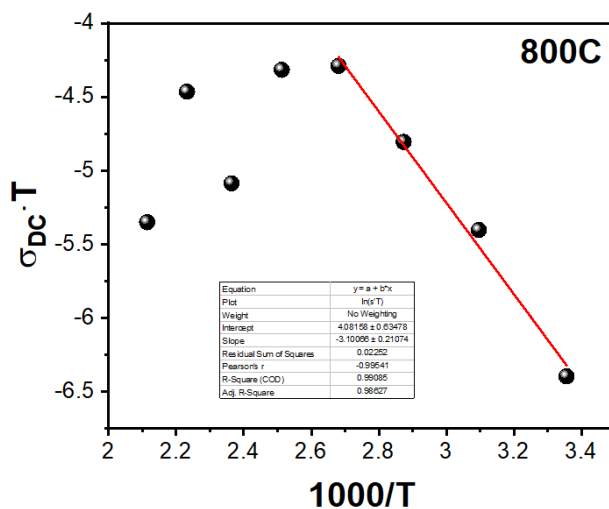
(б)



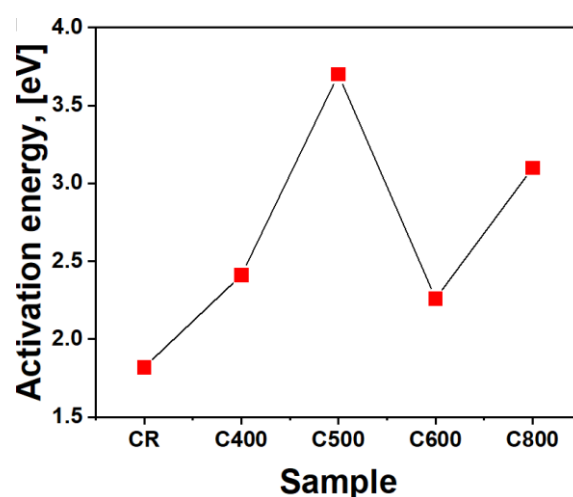
(B)



(Г)



(e)



(e)

Рис.3.19. Залежності Арреніуса зразків мідної шпінелі (а-е), і енергія активації провідності цих матеріалів (е).

Стосовно уявної складової діелектричної проникності, то відпалені зразки мають аналогічну поведінку. У вихідному зразку відсутній такий пік на температурній залежності уявної частини діелектричної проникності. Збільшення її значення при зростанні температури свідчить про збільшення втрат у поляризаційних процесах за рахунок посилення впливу фононів. Яскраво виражений пік в околі 100°C , очевидно пов'язаний з структурними трансформаціями, що мають місце при збільшених температурах. Для відпалених зразків діелектричних втрат зсувається в бік нижчих температур.

Аналіз температурних залежностей провідності (дійсної і уявної частини, рис. 3.18, в) і г)) вказує на те, що невідпалений зразок характеризується майже лінійною залежністю дійсної частини провідності від температури і, відповідно, лінійною залежністю Арреніуса (рис. 3.19, а). Відсутність перегинів чи зміни нахилу свідчить про існування єдиного механізму провідності для зразка і, відповідно, відсутністю структурних трансформацій. Як показали температурні Х-променеві дослідження, кубічна ґратка вихідного невідпаленого зразка залишається структурно незмінною і при підвищенні температури. Зростання провідності при збільшенні температури пов'язане із збільшенням рухливості носіїв заряду, так як у досліджуваному околі температур (до 200°C) концентрація носіїв практично не змінюється, оскільки перехід електронів з зони валентності в зону провідності в даному фериті має місце при вищих температурах.

Відпалені зразки в околі $100 - 120^{\circ}\text{C}$ мають максимум на температурній залежності провідності. Відповідно, вище цієї температури залежності Арреніуса відхиляються від прямолінійності. Дане явище є підтвердженням існування трансформації структури від низькотемпературної тетрагональної до високотемпературної кубічної. Очевидно, початок такої трансформації має місце при 100°C . Прямолінійна ділянка на залежностях Арреніуса говорить про те, що при відсутності фазової трансформації має місце єдиний механізм провідності, а саме стрибковий [205]. Розраховані значення енергії активації провідності наведено на рисунку (рис. 3.19, є) (для відпалених зразків аналізувалися прямолінійні ділянки). Таким чином, можна припускати, що відпалені зразки

нанорозмірних феритів міді, які після відпалу характеризуються тетрагональною структурою, починаючи з температури зйомки імпедансних спектрів близько 100⁰С, терплять зворотню структурну трансформацію, що відображається у зміні їх провідних та діелектричних властивостей.

3.3. Структурно-морфологічні характеристики та фізичні властивості фериту міді синтезованого методом золь-гель автоспалювання за умови надлишку хелатуючого агента (1 / 1,25)

Для уникнення формування додаткової фази CuFeO_2 на етапі синтезу застосовано модифікацію запропонованого способу, який відрізняється тим, що як хелатуючий агент застосовують лимонну кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні метал : кислота = 1 : 1,25 для повноти перебігу реакції феритоутворення (рис. 3.20, а) [139]. Зокрема, для отримання нанорозмірного мідного фериту CuFe_2O_4 розчиняли у деіонізованій воді нітрат міді (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та нітрат заліза (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у стехіометричному співвідношенні. Отримані водні розчини нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ шляхом покрупинного введення змішували із водним розчином лимонної кислоти $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні метал : кислота = 1 : 1,25 за умови безперервного перемішування реакційного середовища та контролю температури 75-85 °С. Значення рН регулювали до 7 покрупинним додаванням 25 % водного розчину аміаку. Отриманий золь дегідратували на повітрі при температурі 75-85 °С протягом 24 год. до утворення в'язкого гелю. Кінцеву ініціацію процесу автоспалювання здійснено за допомогою термічного удару шляхом переміщення гелю у муфельну піч попередньо нагріту до 250 °С.

У результаті отримано високооб'ємний матеріал, який являє собою мідний ферит CuFe_2O_4 зі структурою шпінелі (JCPDS 25-0283) (рис. 3.20, б) у вигляді нанорозмірних кристалітів, які агломеровані між собою по типу пористої губки (рис. 3.21). Однак, слід зазначити, що на фоні основної домінуючої фази мідного фериту CuFe_2O_4 фіксуються також сліди ($\approx 8,7\%$) додаткової вторинної фази

CuFe_2O_4 (JCPDS 39-0246), формуванню якої намагалися запобігти шляхом введення надлишку лимонної кислоти на етапі формування реакційної суміші.

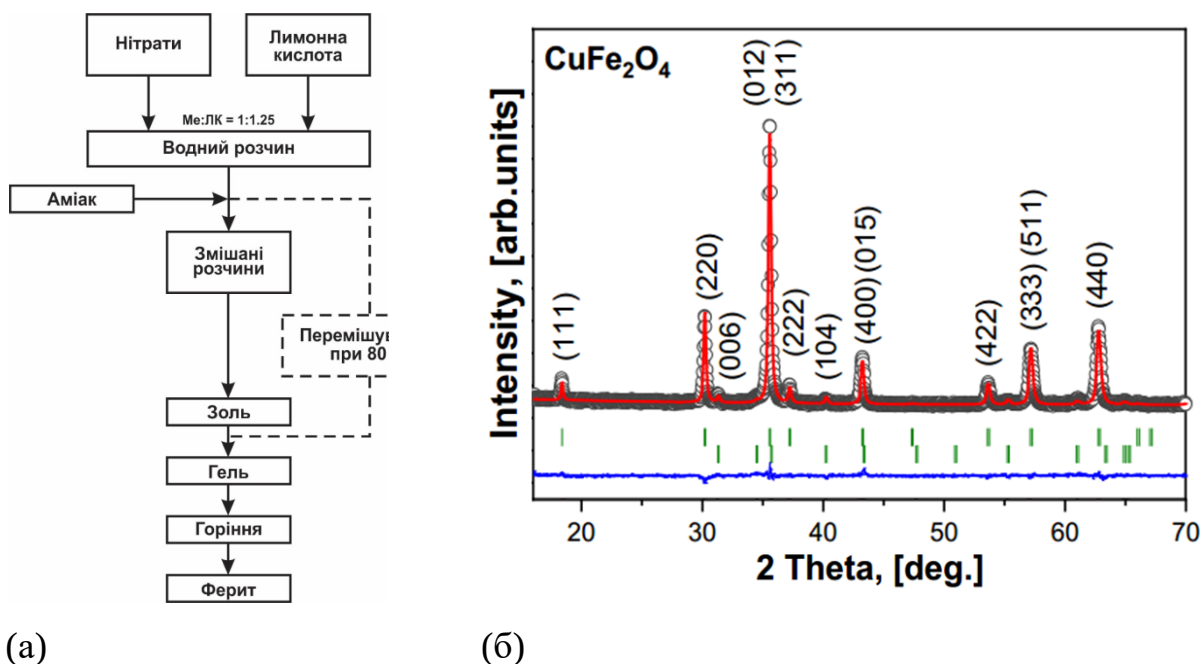


Рис.3.20. Схема синтезу феритів міді CuFe_2O_4 за умови надлишку хелатуючого агента (1 / 1,25) (а) та XRD аналіз (FullProf, v7.95) (б).

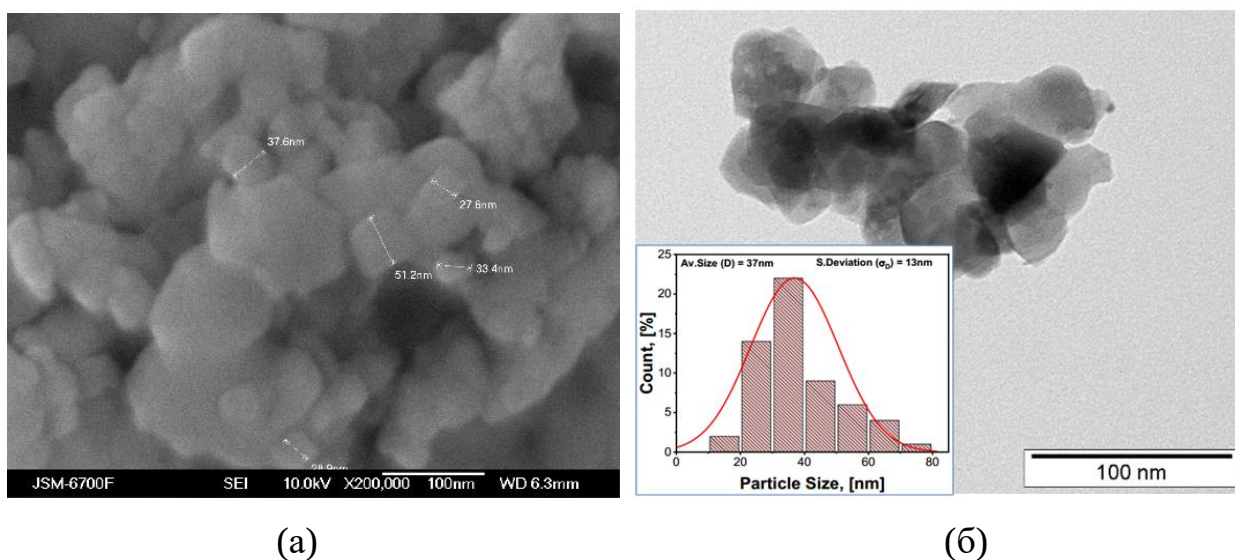


Рис.3.21. Мікрофотографії (СЕМ (а) / ТЕМ (б)) наночастинок CuFe_2O_4 , що підтверджують їх нанорозмірність (~20–30 нм) та однорідність структури.

Середні розміри ОКР домінуючої фази мідного фериту CuFe_2O_4 , визначені за методиками Дебая-Шеррера, Вільямсона-Холла та їх модифікацій, знаходяться

в діапазоні 28-29 нм і чітко корелюють із даними СЕМ і ТЕМ мікроскопії (рис. 3.21). Позитивний нахил діаграми моделі рівномірної деформації за методом Вільямсона-Холла свідчить про розширення кристалічної решітки, що вказує на внутрішню деформацію всередині нанокристалів, яка рівна 0,00199.

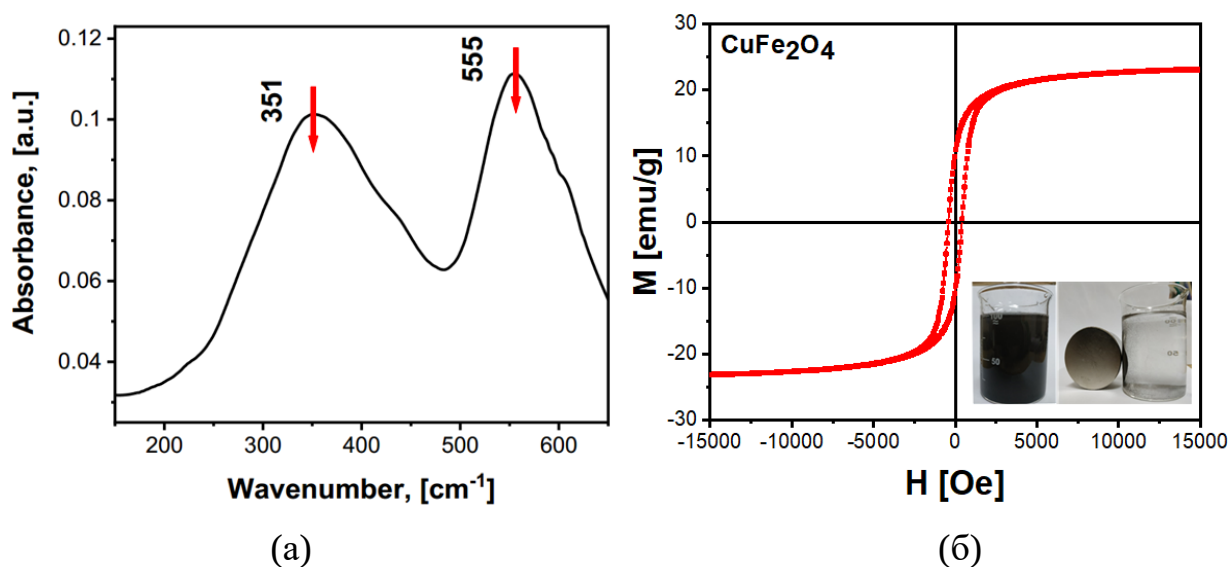


Рис.3.22. FTIR спектр (а) та М–Н крива CuFe_2O_4 (б) (на вставці фотографія нанофериту у водному розчині під дією зовнішнього магнітного поля, яке забезпечує його швидке відділення від рідини).

На FTIR спектрі (рис. 3.22, а) фіксуються дві чіткі смуги поглинання 555 cm^{-1} та 351 cm^{-1} , які відповідають симетричним валентним коливанням метал-кисень у тетраедричних та октаедричних положеннях шпінельної структури відповідно, що підтверджує повне домінування фази мідного фериту в отриманому матеріалі.

Вимірювання методом вібраційної магнітометрії (рис. 3.22, б) свідчать про магнітну природу матеріалу із типовою петлею гістерезису з параметрами намагніченості насичення (M_S) $\approx 23,4\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ та коерцитивної сили (H_C) $\approx 416\text{ E}$. Магнітні властивості шпінельної структури відкривають можливості легко видаляти каталізатор із очищеної води зовнішнім магнітним полем та повторно використовувати його у подальших циклах (рис. 3.22, б, вставка).

Загалом, слід відзначити, що застосування надлишку лимонної кислоти на етапі формування реакційної суміші для реалізації синтезу мідного фериту золь-

гель методом автогоріння не призвело до покращення ситуації в плані уникнення формування додаткової фази делафоситу. Позитивними моментами при цьому є виявлення стабільності фазового складу кінцевого продукту, морфологічних характеристик його структури (форма та розмір частинок, пориста природа матеріалу, величина мікронапруг) та його магнітних параметрів. Усі характеристики зберігають свої значення порівняно із зразками мідного фериту отриманого за умови співвідношення метал/кислота = 1/1 та pH=7.

3.4. Вплив Nd-заміщення на формування структурно-фазового стану, морфологічні та фізико-хімічні характеристики феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

На рисунках 3.23 та 3.24 показано X-променеві дифрактограми синтезованої серії наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [140, 206, 207]. Усі композиції включають чітко виражені дифракційні піки, які можна індексувати до кубічної структури шпінелі з просторовою групою $\text{Fd}3\text{m}$ [208]. Всі зразки $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ демонструють переважно дифракційну картину шпінельного типу, де основні відбиття, індексовані як (111), (220), (311), (400), (422), (511) та (440). Уточнення показує, що домінуючою фазою у базовому зразку є CuFe_2O_4 .

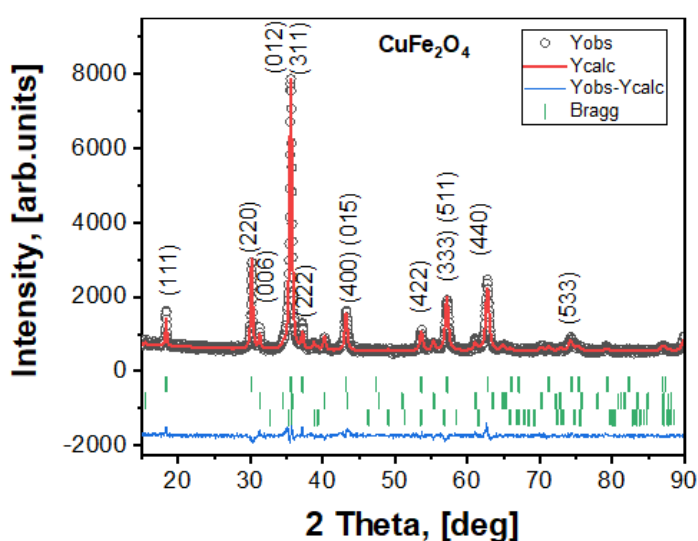


Рис.3.23. Аналіз дифрактограми зразка базової шпінелі CuFe_2O_4 за методикою Рітвельда (FullProf, v7.95).

Також присутні прогнозовані другорядні вторинні фази CuFeO_2 та CuO (рис. 3.23). Кількісно (табл. 3.10) частка шпінелі збільшується з 81,81% (CuFe_2O_4) до ~85–87% при низькому вмісті Nd ($x = 0,01$ – $0,05$), що свідчить про покращене формування феритової фази, тоді як при вищих рівнях заміщення цей процес стабілізується на рівні ~86,56–86,57% ($x = 0,09$ – $0,11$), що може відображати межу розчинності та сегрегацію на CuO та CuFeO_2 , зумовлену деформацією [209].

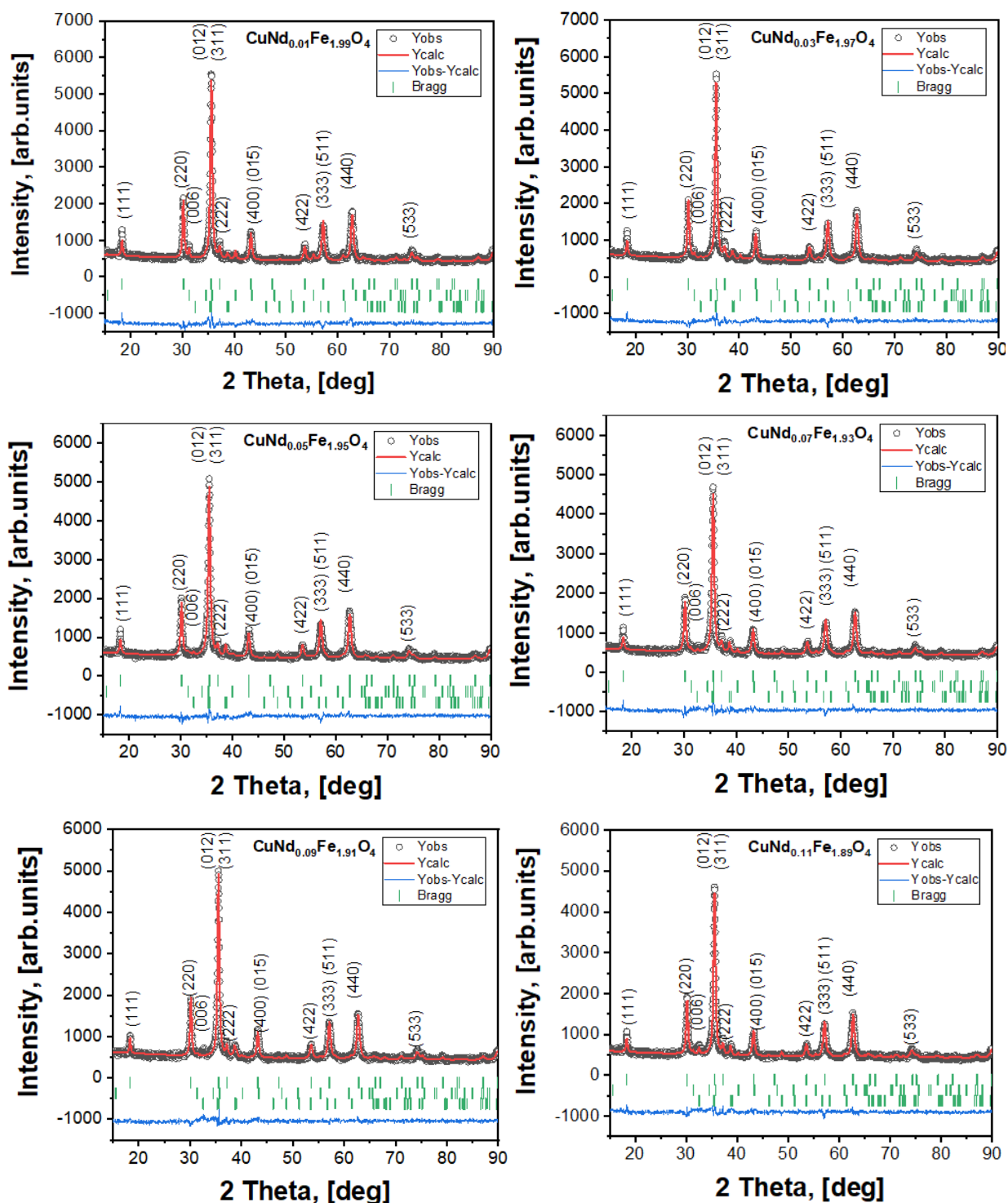


Рис.3.24. Аналіз дифрактограм системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (FullProf, v7.95).

Стала ґратки змінюється незначно (8,3784–8,3820 Å) з невеликим наростанням при проміжному x ($x = 0,03$ – $0,07$), що узгоджується з локальним спотворенням кристалічної решітки, пов'язаним з Nd. Мікроструктурні параметри змінюються сильніше: розмір кристалітів зменшується з 37,6 нм до ~25-31 нм (мінімум при $x = 0,09$, ~25,26 нм), тоді як мікродеформація збільшується з 0,003151 до ~0,003996, а потім насичується, що вказує на підвищену щільність дефектів решітки та пригнічений ріст кристалітів у зразках, заміщених Nd.

Таблиця 3.10.

Фазовий склад і структурні параметри нанорозмірних шпінелей $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Зразок	$\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$			CuFeO_2 , %	CuO , %	Напруги
	Фаза, %	a , Å	Розмір ОКР, нм			
CuFe_2O_4	81,81	8,3798	37,6	14,28	3,91	0,00315
$\text{CuNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	85,54	8,3784	31,53	10,66	3,81	0,00381
$\text{CuNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	87,49	8,3812	30,45	7,19	5,32	0,00388
$\text{CuNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	87,47	8,382	27,06	6,67	6,27	0,00396
$\text{CuNd}_{0,07}\text{Fe}_{1,93}\text{O}_4$	86,75	8,382	26,54	6,19	7,05	0,00399
$\text{CuNd}_{0,09}\text{Fe}_{1,91}\text{O}_4$	86,57	8,3805	25,26	5,8	7,63	0,00400
$\text{CuNd}_{0,11}\text{Fe}_{1,89}\text{O}_4$	86,56	8,3799	26,09	6,49	6,94	0,00399

Збереження основних рефлексів базової шпінелі разом із незначними змінами їх інтенсивності (рис. 3.24), але вираженими змінами розміру кристалітів та деформацій підтверджує висновок, що додавання Nd впливає на структуру переважно через мікроструктурний безлад та локальні спотворення ближнього порядку, зберігаючи при цьому основний каркас шпінелі далекого порядку. Ці тенденції забезпечують структурну основу для оптичної поведінки, оскільки збільшення деформації/безладу та зменшення розміру кристалітів змінюють край поглинання та сприяють немонотонній залежності величини забороненої зони від ступеня впровадження іонів-допантів [210]. На рис. 3.25 та рис. 3.26 СЕМ зображення зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ демонструють агломеровану мікроструктуру, що

складається з частинок неправильної форми для всіх складів. Така агломерація, яка є типовою для хімічно синтезованих феритів, виникає внаслідок магнітних диполь-дипольних взаємодій та часткового спікання під час горіння [211]. Нелегований зразок CuFe_2O_4 складається з відносно більших агломератів з пластинчастими та тріщинуватими агломератами, тоді як зразки заміщені Nd демонструють більш фрагментовані агрегати, що складаються з дрібніших структурних одиниць, що вказує на пригнічення росту кристалітів.

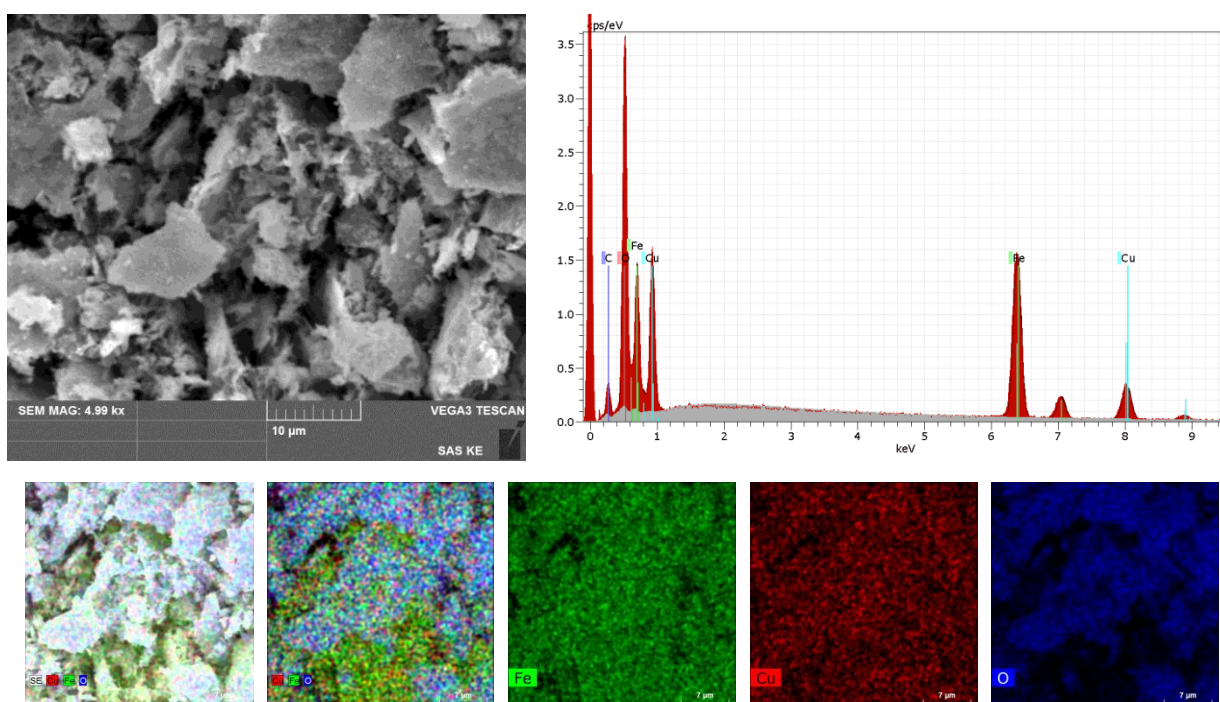


Рис.3.25. SEM зображення та EDX аналіз вихідного зразка CuFe_2O_4 .

Ця тенденція узгоджується з результатами рентгенівської дифракційної дифракції, які показують зменшення розміру кристалітів та збільшення мікродеформації після включення Nd. При найвищому вмісті Nd ($x = 0,11$) мікроструктура залишається сильно агломерованою, але стає більш компактною, що може бути пов'язано зі збільшенням щільності дефектів та перерозподілом вмісту додаткових вторинних фаз. SEM спостереження підтверджують, що заміщення Nd переважно викликає нанорозмірне структурне подрібнення в агломерованих частинках, що підтверджує взаємозв'язки структура-властивість.

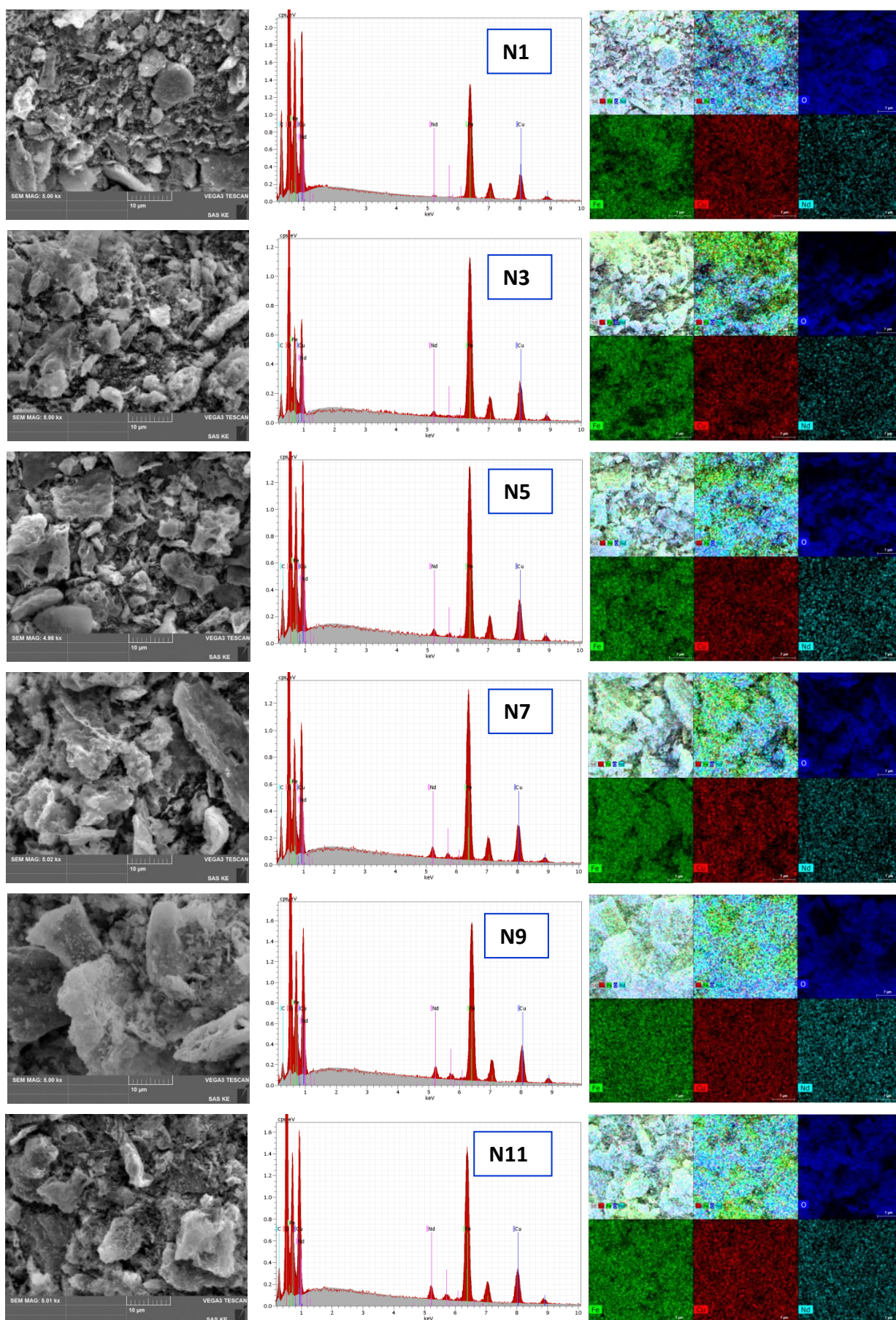


Рис.3.26. СЕМ зображення та EDX аналіз системи зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Аналіз хімічного складу зразків, згідно даних EDX, підтверджує їх склад (табл. 3.11) з незначним від'ємним відхиленням для високих ступенів заміщення та вказує на рівномірний розподіл допанта по структурі матеріалів (рис. 3.26).

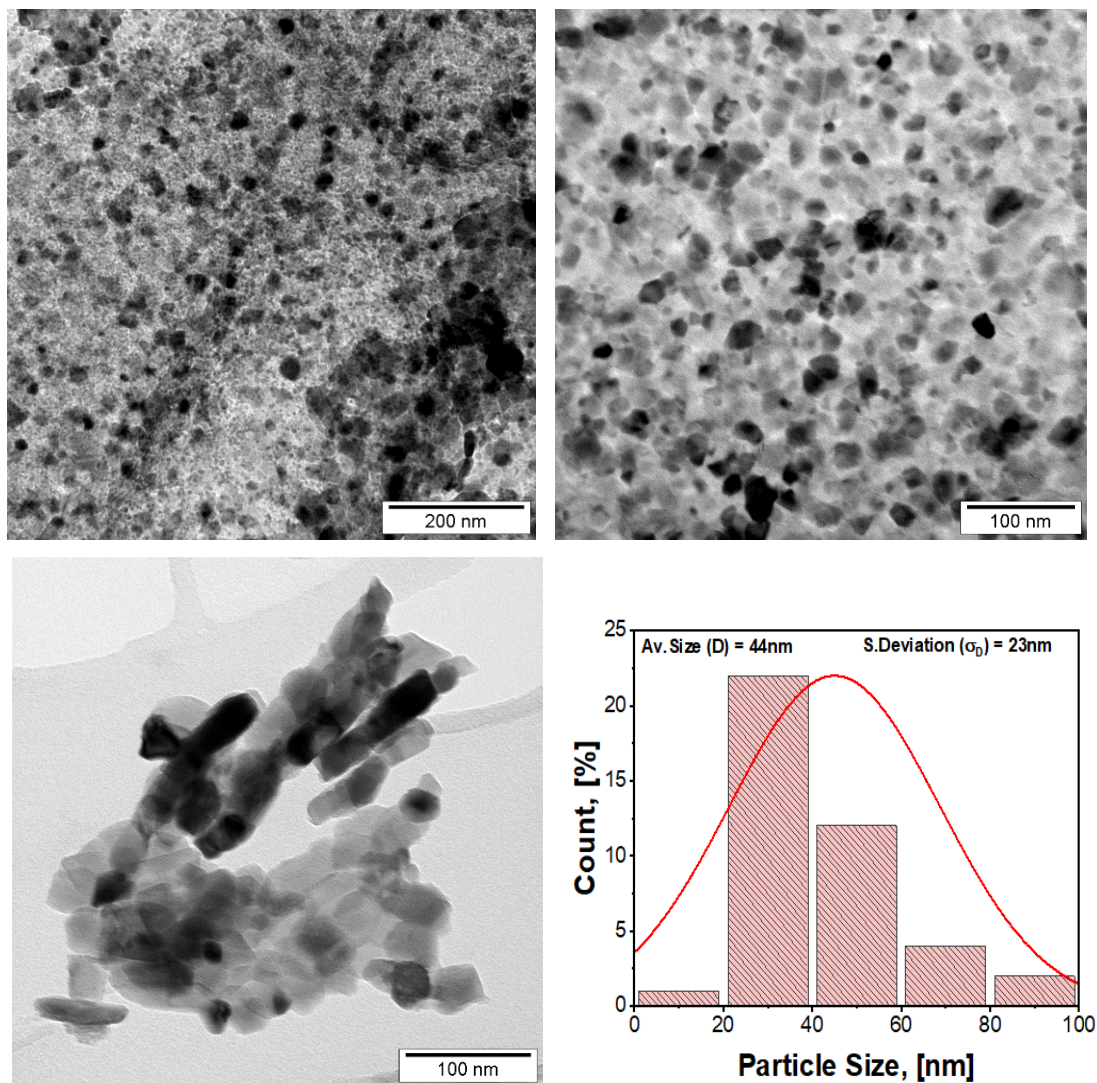


Рис.3.27. TEM зображення та розподіл частинок за розмірами зразка номінального складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

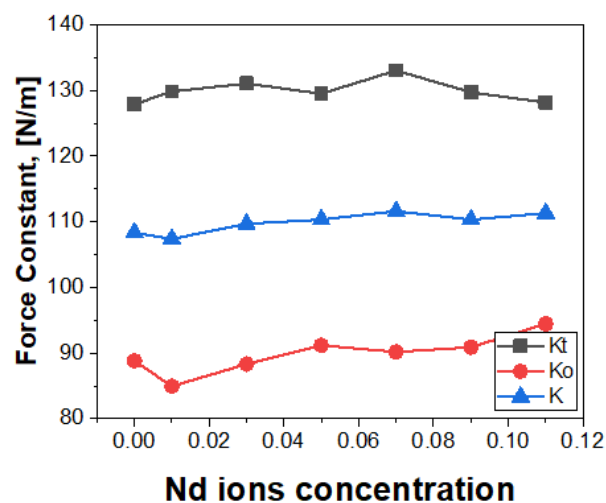
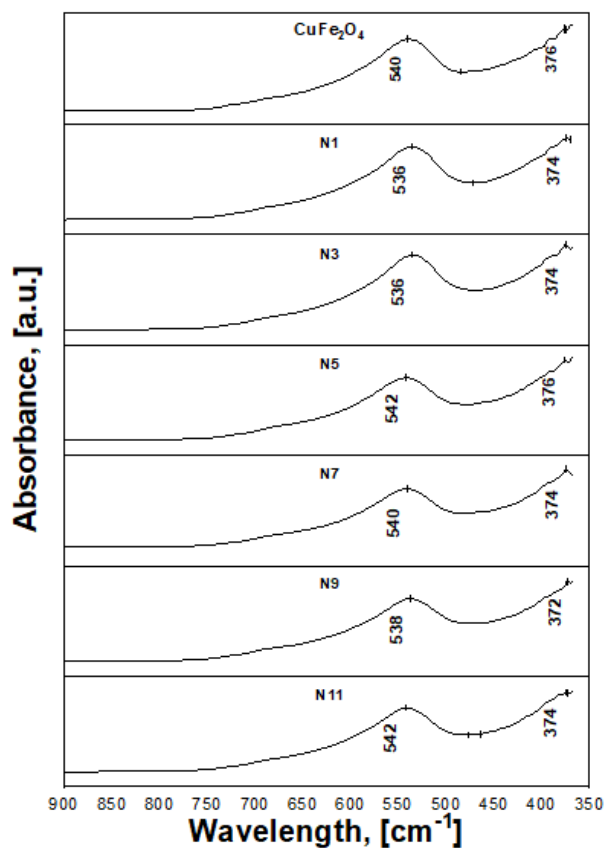
Пористу морфологію та морфологічні характеристики також було підтверджено даними TEM аналізу. Відповідні зображення та аналіз розподілу частинок за розмірами наведено на рис. 3.27. Найбільший вклад відповідає розмірам кристалітів в діапазоні 20-40 нм, що добре узгоджується як із даними XRD аналізу, так і з прямими SEM зображеннями. TEM аналіз підтверджує

губчасту структуру агломератів синтезованих матеріалів, а також розкриває будову їх внутрішньої мікроструктури – стінки губчастої структури є окремими кристалітами, які поєднані між собою міжзеренними границями в процесі росту дендритного утворення під час синтезу на етапі процесу автоспалювання.

Таблиця 3.11.

Аналіз хімічного складу системи зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ методом EDX

Зразок	Fe, ат.%	O, ат.%	Cu, ат.%	Nd, ат.%	Nd, ат.од.
CuFe_2O_4	29,40	55,88	14,72	—	
$\text{CuNd}_{0.01}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$	29,93	55,46	14,46	0,14	0,0098
$\text{CuNd}_{0.03}\text{Fe}_{1.97}\text{O}_4$	29,32	55,88	14,37	0,43	0,0301
$\text{CuNd}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$	26,10	58,95	14,39	0,56	0,0392
$\text{CuNd}_{0.07}\text{Fe}_{1.93}\text{O}_4$	30,92	52,02	16,10	0,96	0,0672
$\text{CuNd}_{0.09}\text{Fe}_{1.91}\text{O}_4$	26,98	57,49	14,47	1,06	0,0742
$\text{CuNd}_{0.11}\text{Fe}_{1.89}\text{O}_4$	26,66	58,76	13,42	1,15	0,0805



(a)

(б)

Рис.3.28. FTIR спектри системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (а) та концентраційна залежність (Nd) силових констант (б).

Інфрачервоні Фур'є-спектри (FTIR) досліджуваних зразків підтверджують утворення фази шпінелі (рис. 3.28, а). Це видно з виявлення частот пружних коливань на $\sim 540\text{ см}^{-1}$ і $\sim 370\text{ см}^{-1}$, які узгоджуються з режимами коливань Fe-O в тетраедричних та октаедричних позиціях відповідно. Кластер піків, виявлених навколо 2400 см^{-1} , відповідає модам пружних коливань вуглекислого газу, адсорбованого з повітря. Піки в діапазоні $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ пов'язані зі зв'язками C-H. Кластер піків у частотному діапазоні 3400 см^{-1} означає наявність у зразку адсорбованої води або OH-функціональних груп. Виявлення вуглецевих зв'язків у системі можна пояснити залишками вуглецевого каркасу в зразках, які походять від вуглецевмісних попередників хелатоутворювача в системі (лимонної кислоти).

Таблиця 3.12.

Розподіл катіонів заліза та міді в межах тетраедричної та октаедричної підґраток системи Nd-CuFe₂O₄ (за даними XRD)

зразок	Тетраедрична підґратка (А-позиція)	Октаедрична підґратка (В-позиція)
N0	Fe _{0.7397} Cu _{0.2603}	Fe _{1.2603} Cu _{0.7397}
N1	Fe _{0.7332} Cu _{0.2668}	Fe _{1.2568} Nd _{0.01} Cu _{0.7332}
N3	Fe _{0.7428} Cu _{0.2572}	Fe _{1.2272} Nd _{0.03} Cu _{0.7428}
N5	Fe _{0.6491} Cu _{0.3509}	Fe _{1.3009} Nd _{0.05} Cu _{0.6491}
N7	Fe _{0.6418} Cu _{0.3582}	Fe _{1.2882} Nd _{0.07} Cu _{0.6418}
N9	Fe _{0.6774} Cu _{0.3226}	Fe _{1.2326} Nd _{0.09} Cu _{0.6774}
N11	Fe _{0.6294} Cu _{0.3706}	Fe _{1.2606} Nd _{0.011} Cu _{0.6294}

Константи пружності для досліджуваних матеріалів були розраховані з отриманих значень частоти. Використовуючи формули (2.6)-(2.9) були розраховані силові константи для тетраедричного вузла (K_T) і октаедричного вузла (K_O), а також усереднену силову константу (рис. 3.28, б). Необхідні середньозважені значення атомних мас катіонів, що знаходяться в А- та В-позиціях відповідно, було визначено на основі розподілу катіонів отриманого в результаті проведеного XRD аналізу (табл. 3.12). Для розрахунку розподілу

катіонів по позиціях було застосовано метод Берто, який застосовується в рентгеноструктурному аналізі для визначення ступеня оберненості шпінелей. Було обрано кілька пар рефлексів з їх наступним усередненням: (220)/(400) – класична пара рефлексів, оскільки (220) дуже чутливий до катіонів у тетравузлах, а (400) більше залежить від катіонів в октапозиціях; (220)/(440) – для забезпечення максимальної чутливості внаслідок однакової кратності рефлексів ($P=12$), що зменшує систематичну похибку; (422)/(400) – обидва рефлекси сильно залежать від катіонів у тетравузлах, але по різному реагують на зміщення кисню; (311)/(440) – використання максимального рефлексу зменшує похибку, яка пов'язана із фоновою статистикою.

Таблиця 3.13.

Силові константи та константи пружності зразків системи $\text{Nd-CuFe}_2\text{O}_4$

зразок	K_T	K_O	V_L	V_T	B	E	G	P	V_M	Θ'_D	Θ_D
	Н/м		10^3 м/с		ГПа				10^3 м/с	К	
N0	127,87	88,81	4,8890	2,8227	87,64	83,93	43,13	0,289	3,134	659	426
N1	129,82	84,94	4,8665	2,8097	86,87	83,19	42,75	0,289	3,119	655	424
N3	131,06	88,32	4,9150	2,8377	88,96	84,47	43,64	0,289	3,150	655	427
N5	129,47	91,16	4,8944	2,8258	89,26	85,31	43,89	0,289	3,137	661	426
N7	133,03	90,17	4,9055	2,8322	90,17	86,56	44,41	0,288	3,144	658	427
N9	129,71	90,89	4,8626	2,8074	89,36	85,09	43,88	0,289	3,117	655	423
N11	128,15	94,45	4,8842	2,8199	90,31	85,66	44,29	0,289	3,131	659	424

Розраховані значення силових констант K_T і K_O наведені в таблиці 3.13. Силові константи розраховані на основі FTIR-аналізу демонструють незначну тенденцію до зростання при допуванні неодимом (рис. 3.28, б). Аналогічну поведінку демонструють і константи пружності, що підтверджує дані XRD щодо розвитку пружно-напруженого стану та відповідним ростом значення сталої ґратки домінуючої фази.

Враховуючи композитну природу синтезованих систем $\text{Nd-CuFe}_2\text{O}_4$, а також зафіксований розвиток пружно-напруженого стану їх внутрішньої структури, для

встановлення і дослідження температурно-часової стабільності матеріалів було залучено термогравіметричний і диференціальний термічний аналіз (рис. 3.29).

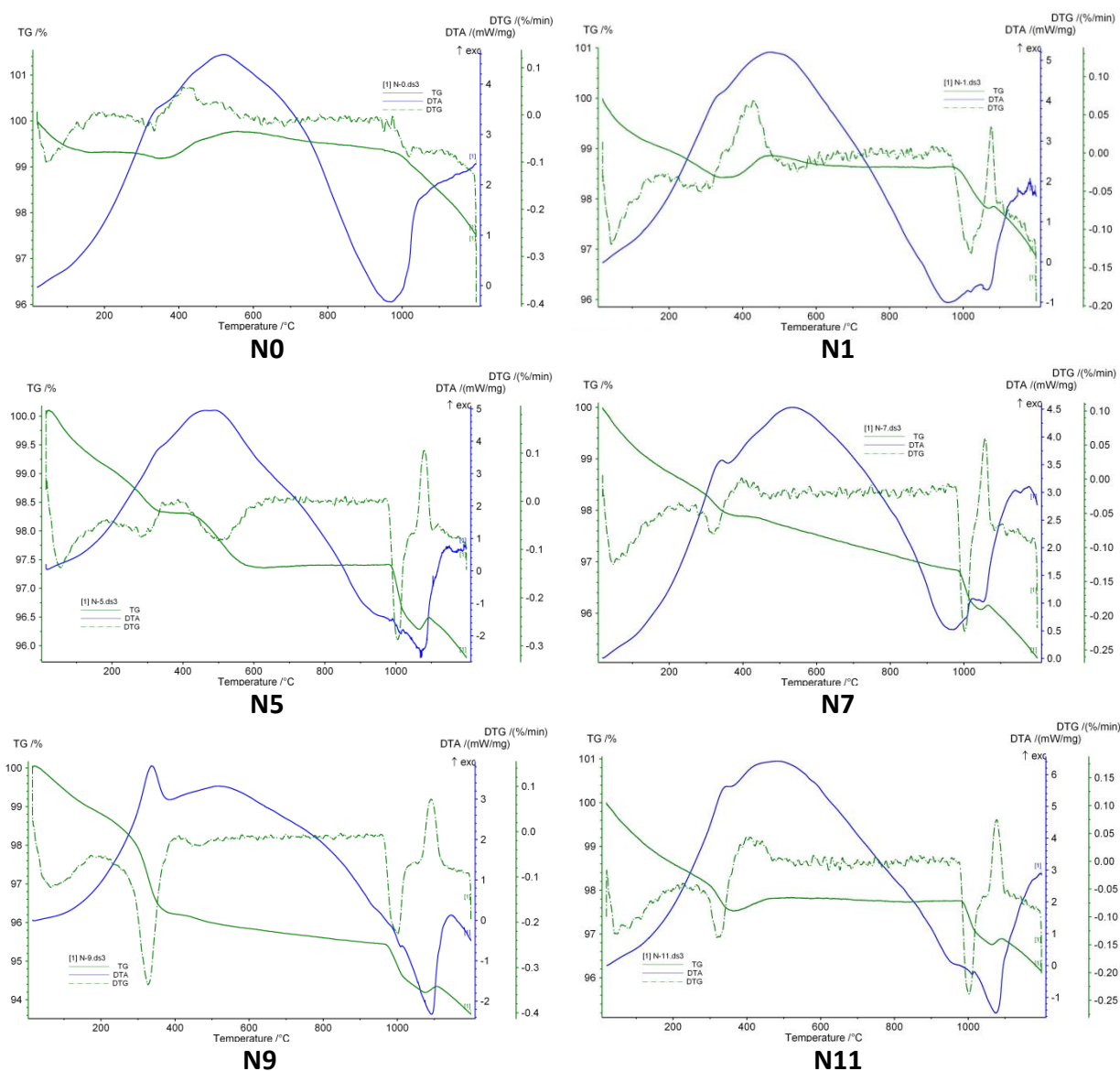


Рис.3.29. Термогравіметричний аналіз зразків системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Як видно з рис. 3.29, нанокompозити $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ залишаються термічно стабільними в широкому діапазоні температур від кімнатної до 1200°C . Зокрема, для базової шпінелі CuFe_2O_4 сумарні втрати маси в усьому діапазоні становлять не більше 2,5% (суцільна крива зеленого кольору). Із ростом ступеня заміщення Nd фіксується тенденція до незначного нарощування втрат маси порядку кількох відсотків (до 6,5%). Загалом ситуація для всіх зразків є типовою. В діапазоні до

250-300°C мають місце паралельні процеси видалення сорбованих ОН-груп та терморозклад залишків органічного хелатуючого агента. Для базового зразка мідного фериту і для низьких ступенів заміщення Nd ці процеси є менш вираженими, що повністю узгоджується із даними FTIR-аналізу, який встановив лише сліди відповідних кластерів піків. При зростанні ступеня заміщення Nd FTIR-аналіз свідчить про зростання їх інтенсивності, що повністю корелює із динамікою зміни масових втрат на ТГ-аналізі. Для діапазону 300-1000°C фіксується один широкий розмитий екзопік на фоні незначного падіння маси порядку 1%, який вказує на реакцію остаточного вигорання залишків вуглецевого каркасу хелатоутворювача, причому для високих ступенів заміщення неодимом цей процес є знову ж таки типово більш інтенсивнішим. Для температур більше 1000°C для усіх зразків фіксується подальша різка втрата маси, яка можливо може бути пов'язана із початком процесу подальшого феритоутворення в композитних оксидних системах за класичним механізмом твердотільної реакції. Більш детальні дослідження в цьому напрямку не проводилися, оскільки це не становило мету даної роботи. Окрім того, слід відмітити порядку 20 разове зменшення насипного об'єму матеріалів в ході ТГ аналізу, що вказує на основну природу зв'язків в агломерованих кластерах матеріалу – залишковий вуглецевий каркас хелатного агента, який "прошитий" водневими зв'язками поверхневих ОН-груп окремих кристалітів домінуючої вторинних фаз. Наростання вмісту цих додаткових вуглецевих компонент і ОН-груп із ростом ступеню заміщення неодимом, очевидно, пов'язано із частковим уповільненням ферито-утворюючої реакції з наростанням ініційованого утворення відповідної кількості оксиду міді в результаті сформованого дефіциту хелатоутворювача.

Для аналізу формування як кристалічної, так і магнітної мікроструктури нанокompозитних систем $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ було проведено месбауерівські дослідження за кімнатних температур (рис. 3.30). Результати апроксимації МС спектрів в рамках застосованих фізичних моделей їх інтерпретації із вказанням окремих компонент спектрів приведено в таблиці 3.14. Загалом, для інтерпретації усіх спектрів системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ було вибрано модель, яка включала в себе

одну зееманівську складову для тетрапозиції катіонів заліза, об'єднану потрійну зееманівську складову для октапозиції резонансних катіонів і одну парамагнітну складову, яка описувала дублетну компоненту спектрів в їх центральній частині.

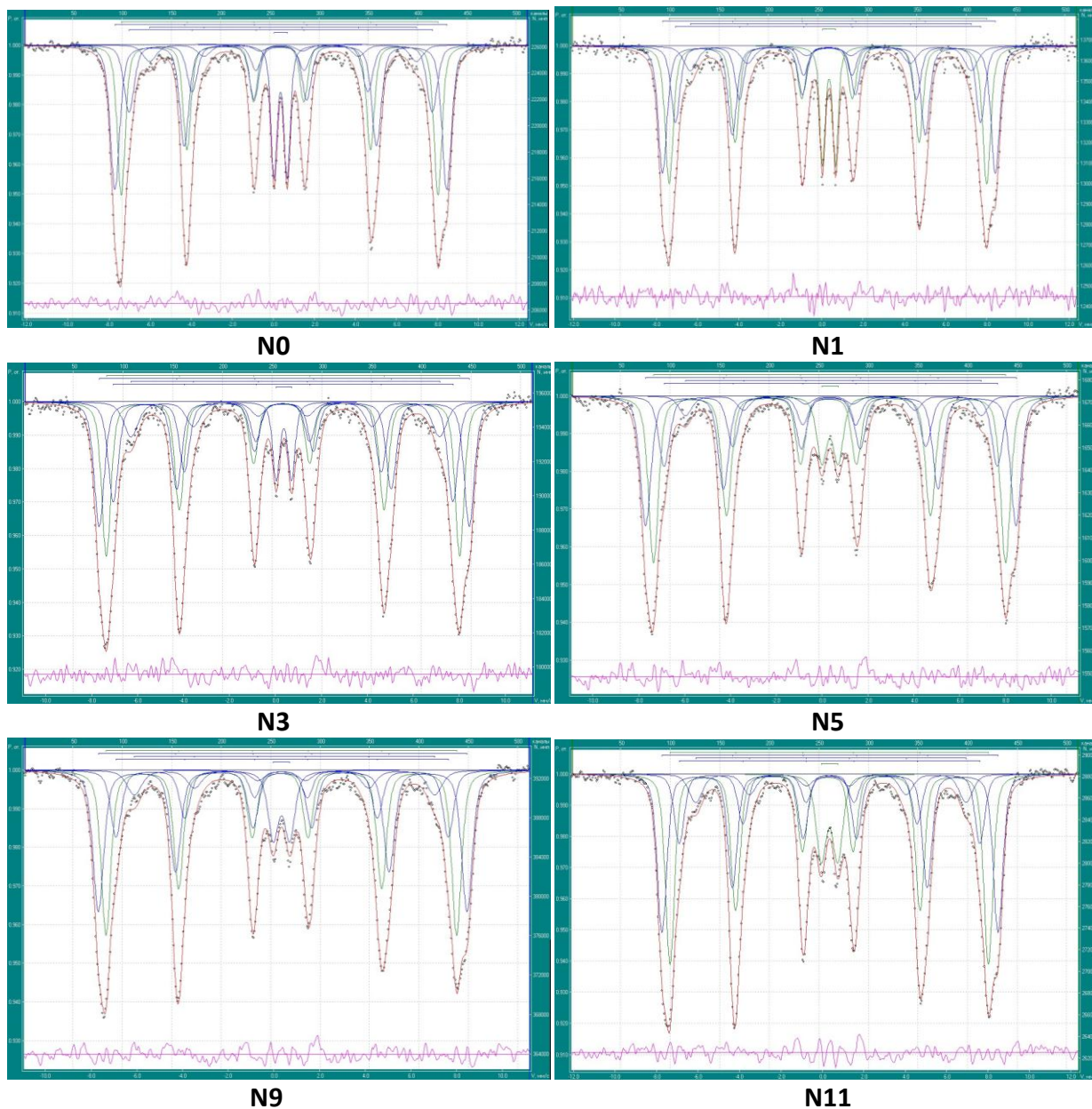


Рис.3.30. Месбауерівські дослідження зразків системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Беручи до уваги отримані результати за даними XRD дослідень та результати месбауерівських досліджень зразків системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ доцільно провести перехресний взаємодоповнюючий порівняльний аналіз формування структури цих матеріалів на етапі синтезу (рис. 3.31).

Таблиця 3.14.

Параметри апроксимації месбауерівських спектрів системи Nd-CuFe₂O₄

NN	MC	компонента	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЕ	S* отн., %	G, мм/с
N0							
A 1	S	Sextet_1	0,2982	0,0427	479,07	30,87 (30,87)	0,4611
B 2	S	Sextet_2	0,3691	0,0211	501,97	35,47 (35,47)	0,5511
B 3	S	Sextet_3	0,4420	0,0888	403,58	5,75 (5,75)	0,7760
B 4	S	Sextet_4	0,3526	0,0313	458,66	17,82 (17,82)	0,5960
* 5	D	Doublet_1	0,3675	0,6387		10,09 (10,09)	0,3625
N1							
A 1	S	Sextet_1	0,3011	0,0419	477,42	31,20 (31,20)	0,4623
B 2	S	Sextet_2	0,3692	0,0045	500,53	31,66 (31,66)	0,5082
B 3	S	Sextet_3	0,4122	0,1004	422,38	9,36 (9,36)	0,7759
B 4	S	Sextet_4	0,3226	0,0059	458,98	19,07 (19,07)	0,5076
* 5	D	Doublet_1	0,3738	0,6391		8,70 (8,70)	0,3156
N3							
A 1	S	Sextet_1	0,3054	0,0575	477,73	31,39 (31,39)	0,4711
B 2	S	Sextet_2	0,3823	0,0121	500,49	28,47 (28,47)	0,5298
B 3	S	Sextet_3	0,3792	0,1111	417,13	11,36 (11,36)	0,7536
B 4	S	Sextet_4	0,3330	0,0125	459,17	22,94 (22,94)	0,5317
* 5	D	Doublet_1	0,3718	0,6670		5,83 (5,83)	0,3692
N5							
A 1	S	Sextet_1	0,2788	0,0508	477,42	32,55 (32,55)	0,4609
B 2	S	Sextet_2	0,3701	-0,0454	499,36	28,53 (28,53)	0,5428
B 3	S	Sextet_3	0,3015	-0,0826	420,58	12,65 (12,65)	0,7759
B 4	S	Sextet_4	0,2981	0,0054	458,62	19,79 (19,79)	0,5158
* 5	D	Doublet_1	0,3651	0,6499		6,48 (6,48)	0,4438
N7							
A 1	S	Sextet_1	0,3072	0,0467	477,21	37,67 (37,67)	0,5150
B 2	S	Sextet_2	0,3856	0,0014	502,06	31,66 (31,66)	0,5582
B 3	S	Sextet_3	0,4084	0,1833	400,94	5,86 (5,86)	0,6759
B 4	S	Sextet_4	0,3520	0,0628	451,61	17,67 (17,67)	0,5737
* 5	D	Doublet_1	0,3498	0,7071		7,14 (7,14)	0,5348
N9							
A 1	S	Sextet_1	0,3048	0,0511	476,73	35,35 (35,35)	0,5089
B 2	S	Sextet_2	0,3822	0,0140	501,35	33,53 (33,53)	0,5646
B 3	S	Sextet_3	0,4052	0,1289	408,37	8,06 (8,06)	0,7756
B 4	S	Sextet_4	0,3429	0,0477	451,73	15,72 (15,72)	0,5579
* 5	D	Doublet_1	0,3372	0,7189		7,33 (7,33)	0,5502
N11							
A 1	S	Sextet_1	0,3054	0,0654	477,19	35,73 (35,73)	0,5230
B 2	S	Sextet_2	0,3757	0,0087	503,76	32,14 (32,14)	0,5555
B 3	S	Sextet_3	0,3432	0,1456	402,70	7,62 (7,62)	0,7760
B 4	S	Sextet_4	0,3698	-0,0223	450,49	15,91 (15,91)	0,6145
* 5	D	Doublet_1	0,3528	0,7803		8,43 (8,43)	0,5801

*парамагнітний делафосит при кімнатних температурах

Зліва на трьох графіках відображено динаміку перерозподілу фаз у нанокompозитах згідно даних XRD в залежності від ступеня заміщення неодимом. Справа представлено зверху вниз концентраційні залежності інтегральних інтенсивностей месбауерівських компонент. Відповідно: на першому графіку концентраційні залежності (Nd) інтегральних інтенсивностей зеєменівських шестірок для ядер заліза в А позиції (ідентифікація якої здійснена по значенню характерно меншого ізомерного зсуву 0,3 мм/с); на другому графіку – зеєменівських шестірок для ядер заліза в сумарній В позиції (на основі трьох підспектрів); на третьому графіку – площа дублету, який за параметрами чітко відповідає фазі делафоситу при кімнатній температурі. Одразу слід відмітити чітку кореляцію вмісту фази делафоситу при допущанні за даними XRD та МС (крайні графіки внизу рис. 3.31).

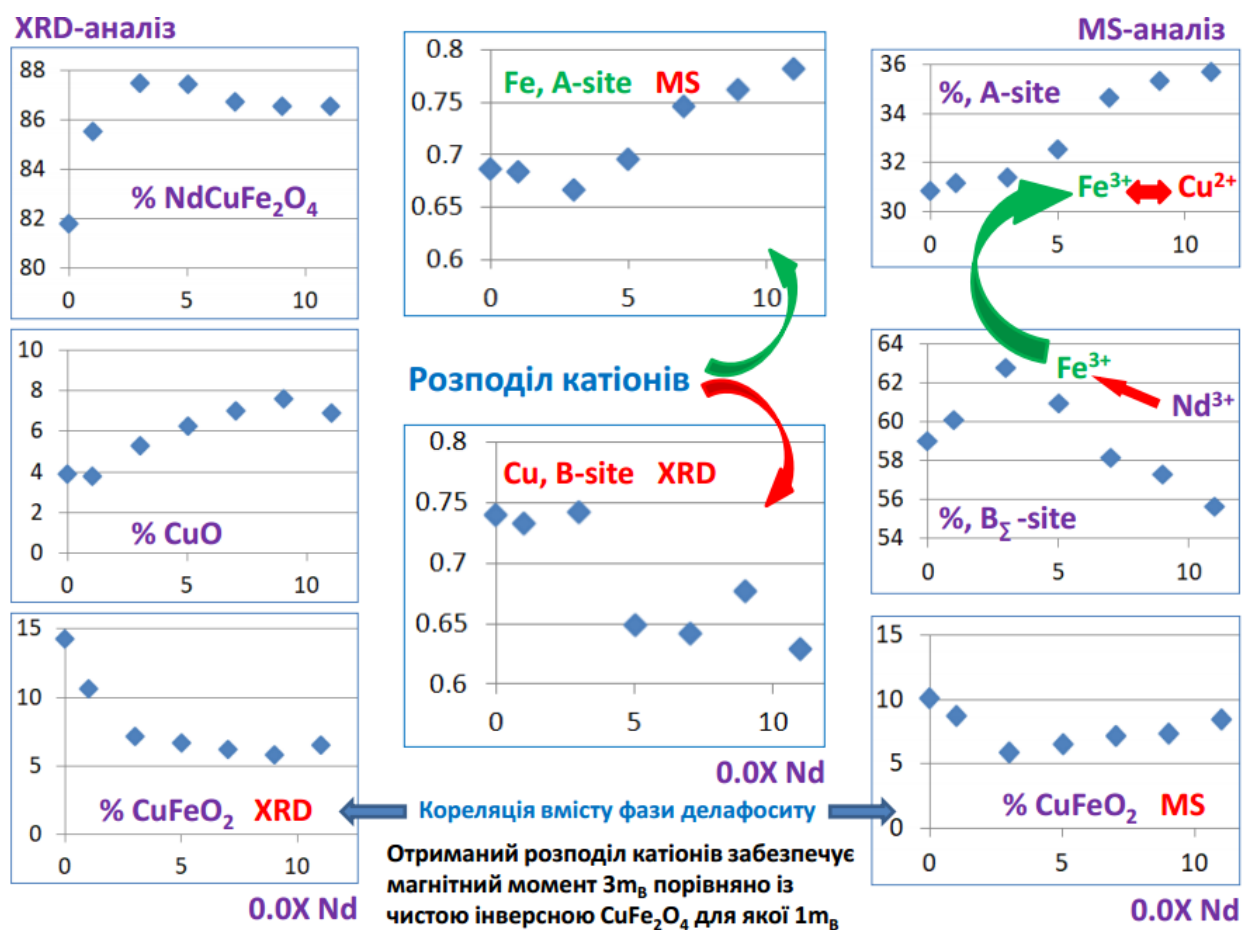
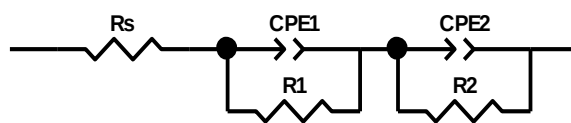
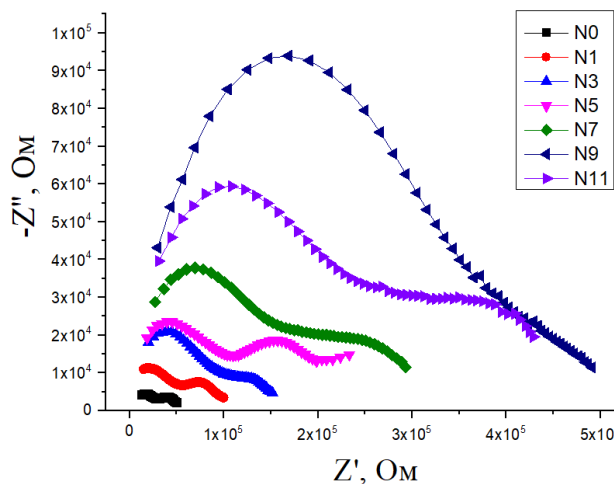


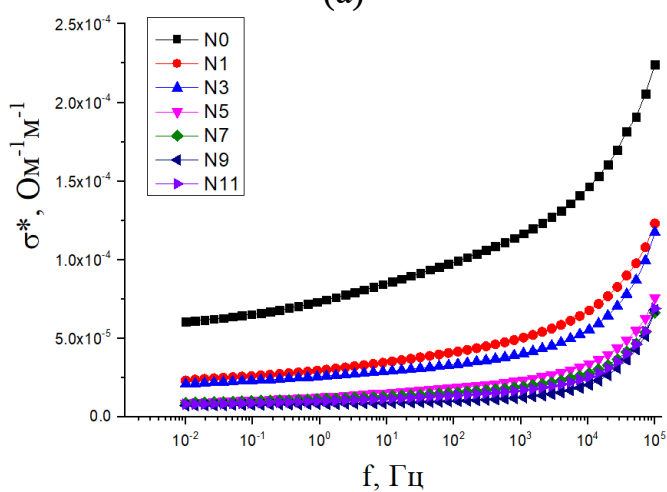
Рис.3.31. Перехресний порівняльний аналіз за даними XRD та месбауерівських досліджень зразків системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Нами запропоновано наступний механізм перебігу формування композитного матеріалу. Синхронізована динаміка зміни площ для А і В позицій вказує, що значно більший катіон Nd^{3+} заміщає Fe^{3+} в В позиції, і це фіксується як зменшення площі відповідних секстетів для більших ступенів заміщення. Тим самим, це призводить до міграції іонів Fe^{3+} в А позицію, що фіксується як збільшення площі на верхньому графіку, і створює конкуренцію для іонів міді. На центральному графіку зверху приведений розподіл катіонів заліза в А позиції за даними МС, а внизу – розподіл катіонів міді в В позиції за даними XRD згідно розрахунку ступеня оберненості шпінельної структури за методом Берто. Таким чином, знову отримуємо синхронізовану динаміку даних розподілів. Зокрема, при невеликих ступенях допування спостерігаємо невелике плато, після чого ріст катіонів Fe^{3+} в А позиції мав би призводити до зростання ступеня інверсності, тобто росту катіонів Cu^{2+} в В позиції. Натомість, ситуація абсолютно протилежна – фіксуємо відповідний спад з виходом на стабілізацію. Така динаміка свідчить про недостатнє входження катіонів Cu^{2+} в структуру фериту на цих етапах і знаходить своє відображення на графіку зліва, де приведена відповідно наростаюча динаміка вмісту фази оксиду міді. Цікавим також є те, що існує кореляція стабілізаційних плато кількості іонів міді в В позиції та вмісту домінуючої фази фериту міді при великих ступенях допування. Слід також відмітити наростання, згідно даних месбауерівської спектроскопії, рівня безладу із ростом ступеня заміщення неодимом, на що вказує ріст ширин ліній як зеєманівських шестірок домінуючої фази фериту, так і дублетної компоненти делафоситу. Це опосередковано підтверджує тенденцію до відповідного зменшення розміру кристалітів, яка була зафіксована для домінуючої фази згідно даних XRD. Для додаткової фази делафоситу здійснення такого аналізу за даними XRD було утруднене, однак дані месбауерівської спектроскопії також вказують на тенденцію щодо зменшення розміру кристалітів цієї фази. Зокрема, фіксується як уширення ліній дублету (табл. 3.14), так і наростання значення квадрупольного розщеплення, що свідчить про зниження симетрії кристалічного поля внаслідок наростання дефектної складової в цій додатковій фазі.

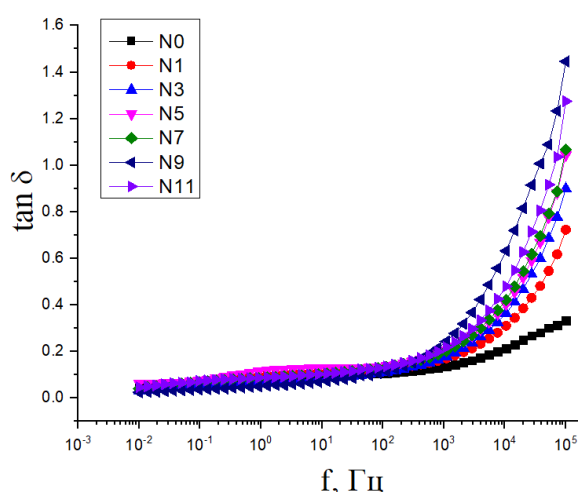
Ефективні магнітні поля на ядрах резонансних іонів заліза як для А, так і для В позиції при входженні катіонів Nd^{3+} в структуру мідного фериту демонструють тенденцію до зниження значень. Для А позиції ця тенденція зберігається для всіх застосованих ступенів заміщень неодимом, а для об'єднаної потрійної В позиції середньозважені значення демонструють відновлення та стабілізацію на рівні 475 кЕ починаючи з $x=0,07$.



(б)



(в)



(г)

Рис.3.32. Діаграми Найквіста зразків системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (а), відповідна еквівалентна схема застосована для їх інтерпретації (б) та частотні залежності повної провідності зразків цієї системи (в) і тангенса діелектричних втрат (г).

Отриманий розподіл катіонів для домінуючої фази фериту міді ($\approx 0,75$ ат.од. катіонів Cu^{2+} в В позиції) прогнозовано формує магнітний момент близько $3m_B$ порівняно із чистою інверсною шпінеллю CuFe_2O_4 , для якої він рівний близько

$1m_B$, навіть без врахування впливу неодиму, забезпечуючи тим самим відмінну магнітокерованість нанокompозиту.

Зафіксовані механізми формування шпінельної структури у системах $CuNd_xFe_{2-x}O_4$ із врахуванням їх композитної природи також відчутно відображаються і у зміні провідних та діелектричних властивостей досліджуваних зразків. На рисунку 3.32 наведено діаграми Найквіста цієї системи зразків та частотні залежності величини їх повної провідності і тангенса діелектричних втрат отримані методом імпедансної спектроскопії.

Наявність двох півкіл на діаграмах Найквіста (рис. 3.32, а) свідчить про чітке розділення в часі високочастотного (швидкого) та низькочастотного (повільного) етапів проходження струму через шпінельну структуру. Математично таку систему описують еквівалентною електричною схемою, що складається з двох послідовно з'єднаних паралельних RC-елементів або елементів з постійною фазою CPE замість ідеальних конденсаторів через шорсткість поверхні окремих зерен та неоднорідність реальних шпінелей. В нашому випадку було застосовано саме схему із двома R–CPE ланками (рис. 3.32, б), тобто використано елементи з постійною фазою CPE.

Наявність двох півкіл на діаграмах Найквіста для шпінельних структур свідчить про наявність двох різних фізичних процесів або структурних зон, що мають суттєво відмінні часи релаксації заряду. Згідно з моделлю Брік-Волла, для нанодисперсних зразків два півкола відображають архітектуру самого матеріалу, що було попередньо апробовано нами для різних типів композитних структур для відпрацювання цієї методики [212-214]. Зокрема, перше півколо у високочастотній області відповідає електричному відгуку об'єму кристалічних зерен, оскільки процеси перенесення заряду всередині кристалічної ґратки відбуваються достатньо швидко, а тому проявляються саме на високих частотах. Друге півколо у низькочастотній області відповідає електричному відгуку міжзеренних меж, оскільки на межах зерен зазвичай накопичуються дефекти, домішки чи вакансії, через що цей прошарок має значно більший опір і є повільнішим для транспорту носіїв заряду.

Таблиця 3.15.

Параметри імпедансних спектрів системи зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Зразок	$R_s, \text{Ом}$	CPE1-T	CPE1-P	$R1, \text{Ом}$	CPE2-T	CPE2-P	$R2, \text{Ом}$	χ^2
N0	10	$2,97 \cdot 10^{-7}$	0,37	28603	$2,07 \cdot 10^{-5}$	0,35	24928	0,0002
N1	10	$1,42 \cdot 10^{-8}$	0,61	35785	$6,03 \cdot 10^{-6}$	0,27	72116	0,0009
N3	10	$6,69 \cdot 10^{-9}$	0,64	66466	$3,84 \cdot 10^{-6}$	0,28	92322	0,0017
N5	10	$3,22 \cdot 10^{-6}$	0,30	178310	$5,66 \cdot 10^{-9}$	0,66	71977	0,0029
N7	10	$1,94 \cdot 10^{-6}$	0,30	191850	$3,58 \cdot 10^{-9}$	0,67	114620	0,0023
N9	10	$8,57 \cdot 10^{-7}$	0,38	194530	$1,85 \cdot 10^{-9}$	0,69	293120	0,0023
N11	10	$1,24 \cdot 10^{-6}$	0,32	268070	$2,07 \cdot 10^{-9}$	0,69	178590	0,0030

Як видно з табл. 3.15, вплив заміщення неодимом фіксується як чітке зростання опору практично на порядок як в об'ємі кристалічних зерен $R1$, так і на межах зерен $R2$ при зростанні ступеня заміщення від $x=0,01$ до $0,11$. Це чітко прослідковується на діаграмах Найквіста (рис. 3.32, а) як збільшення радіусів відповідних півкіл та їх зміщення у сторону низьких частот. Параметри елементів з постійною фазою CPE мають відмінну динаміку зміни. Зокрема, CPE1-P на початкових етапах заміщень із значеннями $\approx 0,6$ вказує на ємнісний характер цього елемента, однак зростання вмісту неодиму в структурі шпінелі призводить до зміни його характеру на резистивний із значеннями $\approx 0,3$. Для елемента CPE2 ситуація є діаметрально протилежна – межі зерен є більш провідними при малих ступенях заміщення, а починаючи з $x=0,5$ міняють характер на ємнісний, на що вказують значення $\text{CPE2-P} \approx 0,7$. Зафіксовані на рис. 3.32, в) та г) горизонтальні плато на низьких частотах та різке нелінійне зростання відповідно провідності й тангенса втрат в області високих частот після деякої критичної частоти (в нашому випадку 10^4 Гц) є класичним проявом універсального динамічного відгуку для діелектричних матеріалів, який описується відомим законом Йоншера. Можна зробити висновок, що для матеріалів характерним є стрибковий механізм переносу заряду типовий для напівпровідників. Для частот менших 10^4 Гц ділянка сталої провідності свідчить про зниження повної провідності матеріалів при

входженні в структуру мідного фериту катіонів неодиму. Слід відмітити, що фіксуються два роздільні діапазони значень ступенів заміщення $x=0,01-0,03$ та $x=0,05-0,011$ в межах яких величини повної провідності залишаються сталими (рис. 3.32, в). Для частот вищих 10^4 Гц електричне поле змінюється швидше, ніж носій заряду може здійснити довготривалий перескок. Заряди починають коливатися в межах обмежених потенціальних ям (локалізований рух), що різко збільшує змінну провідність і знаходить своє відображення на відповідних частотних залежностях (рис. 3.32, в та г). Біля критичної частоти період коливань поля стає сумірним із внутрішнім часом релаксації полярних комплексів або дефектів у структурі і заряди починають «запізнюватися» за полем, що призводить до сильного внутрішнього тертя, і прикладена електрична енергія масово дисипує (розсіюється) у вигляді тепла. Максимум діелектричних втрат зафіксовано для зразка $x=0,09$, який характеризується мінімальними розмірами ОКР згідно даних XRD. Для нього також характерним є практично повне злиття двох півкіл на діаграмі Найквіста і максимальні значення опорів переносу заряду як для об'єму кристалітів, так і для міжзеренних границь на рівні $\approx 200-300$ кОм.

Таким чином, можна констатувати, що заміщення катіонами неодиму посилює діелектричну природу матеріалу, що пов'язано як із входженням допанта в структуру мідного фериту, так і з його морфологічними особливостями, які також зумовлені структурними ефектами допування рідкоземельними іонами.

РОЗДІЛ 4. ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ МІДІ І Nd-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

4.1. Оптичні та фотокаталітичні дослідження нанорозмірних феритів міді в залежності від рН реакційного середовища при їх синтезі

Оцінка потенціалу матеріалу як фотокаталізатора залежить від таких параметрів як оптичне поглинання та енергія забороненої зони. Важливо відзначити, що властивості оптичного поглинання матеріалів тісно пов'язані з електронною структурою. Оптична ширина забороненої зони синтезованого матеріалу визначалася на основі методу Таука [154]. Метод полягає в тому, що ширина забороненої зони (E_g) пов'язана з енергією фотона, що поглинувся, за співвідношенням (2.22) за умови, що показник степеня $m=2$ для випадку прямого переходу збудженого електрона із зони валентності в зону провідності. У контексті феритів та інших напівпровідникових матеріалів термін «пряма» оптична заборонена зона стосується природи електронних переходів між валентною зоною та зоною провідності, які призводять до оптичного поглинання. У матеріалах з прямою забороненою зоною перехід електронів із валентної зони в зону провідності відбувається без зміни їх імпульсу. Це означає, що найвищий рівень енергії валентної зони та найнижчий рівень енергії зони провідності вирівняні в просторі імпульсу (k -просторі). Завдяки такому вирівнюванню електрони можуть безпосередньо поглинати фотони та переходити до зони провідності, що робить матеріали з прямою забороненою зоною дуже ефективними для поглинання та випромінювання світла. Край оптичного поглинання матеріалів із прямою забороненою зоною є відносно різким, а коефіцієнт поглинання поблизу забороненої зони є високим.

Для визначення оптичної ширини забороненої зони ретельно подрібнений порошок фериту розчиняли у дистильованій воді і піддавали ультразвуковому диспергуванню протягом 60 хв. Після цього за допомогою спектрофотометра отримували залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі.

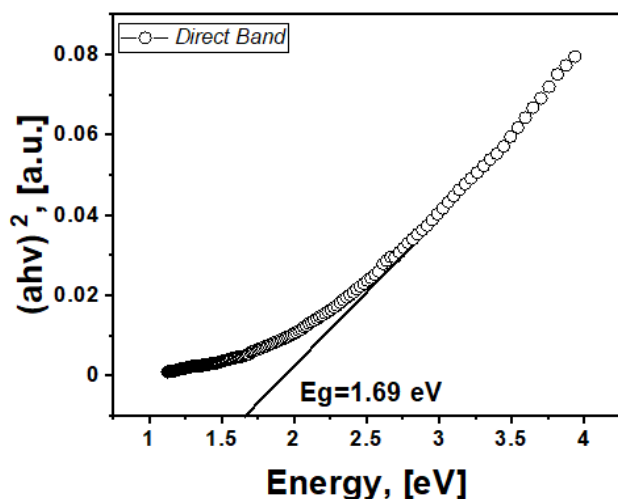


Рис.4.1. Графік Таука для наночастинок фериту міді.

На основі цих даних будували залежність $(\alpha h\nu)^m$ від $h\nu$. Апроксимуючи прямолінійну ділянку до нуля, отримували оптичну ширину забороненої зони. На рис. 4.1 наведено залежність Таука для досліджуваного матеріалу і значення оптичної ширини забороненої зони, отриманої шляхом апроксимації [137]. Пряма оптична ширина забороненої зони мідного фериту була визначена приблизно як 1,69 eV, що близько відповідає зазначеному діапазону забороненої зони для цих структур, який охоплює від 1,54 до 1,80 eV. Таким чином, енергія падаючого кванта у видимому діапазоні перевищує ширину забороненої зони, що уможливорює перехід електрона з валентної зони до зони провідності з одночасним утворенням дірки. Як наслідок, при освітленні в матеріалі генерується значна концентрація електронно-діркових пар. Швидкій рекомбінації цих електронно-діркових пар перешкоджає наявність забороненої зони, що відрізняє цей матеріал від провідних оксидів металів. Це явище створює сприятливі умови для реалізації фото-Фентон процесу, що сприяє деградації органічних барвників.

На рис. 4.2 представлена серія кривих деградації, отриманих під час опромінення модельного розчину полютанта метиленового синього (МВ) галогенною лампою потужністю 150 Вт. Спектр цієї лампи максимально наближений до природного сонячного світла. Червона крива з позначкою [no light] відображає поглинання суміші барвник-каталізатор після досягнення сорбційної рівноваги (після 40-хвилинного перебування у темряві).

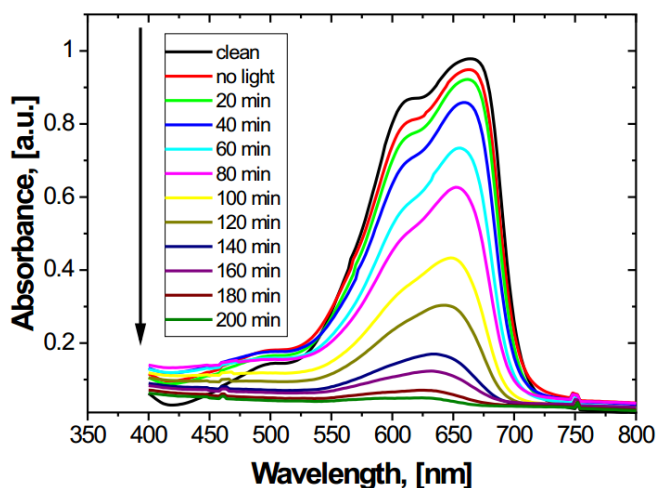


Рис.4.2. Спект деградації метиленового синього (МВ) в присутності фериту міді за допомогою галогенної лампи потужністю 150 Вт.

Наступні криві відповідають вимірюванням поглинання, проведеним через кожні 20 хвилин під час освітлення. У таблиці 4.1 наведено максимальний рівень деградації, швидкість деградації, розмір частинок та відповідні значення рН для досліджуваних зразків.

Таблиця 4.1.

Максимальні значення ступеня та швидкості деградації метиленового синього (МВ) під дією галогенної лампи протягом 180 хвилин. Як фотокаталізатор використовувався нанодисперсний ферит CuFe_2O_4 , синтезований методом золь-гель самоспалювання при різних значеннях рН.

Зразок	Розмір частинок D, нм	Максимальний ступінь деградації, %	Швидкість деградації, відн.од./хв
P1	12,14	99,3	0,0206
P3	27,3	97,1	0,0151
P5	27,7	97,4	0,0182
P7	28,3	95,28	0,0173
P9	26,9	97,0	0,0181
P11	26,2	98,2	0,0193

Максимальний ступінь деградації виявляє чітку кореляцію з розміром частинок, на який впливає рН реакційного середовища (рис. 4.3). Зразок P1, що характеризується найменшим розміром частинок (12,14 нм), демонструє найвищі показники деградації зі швидкістю 99,3%.

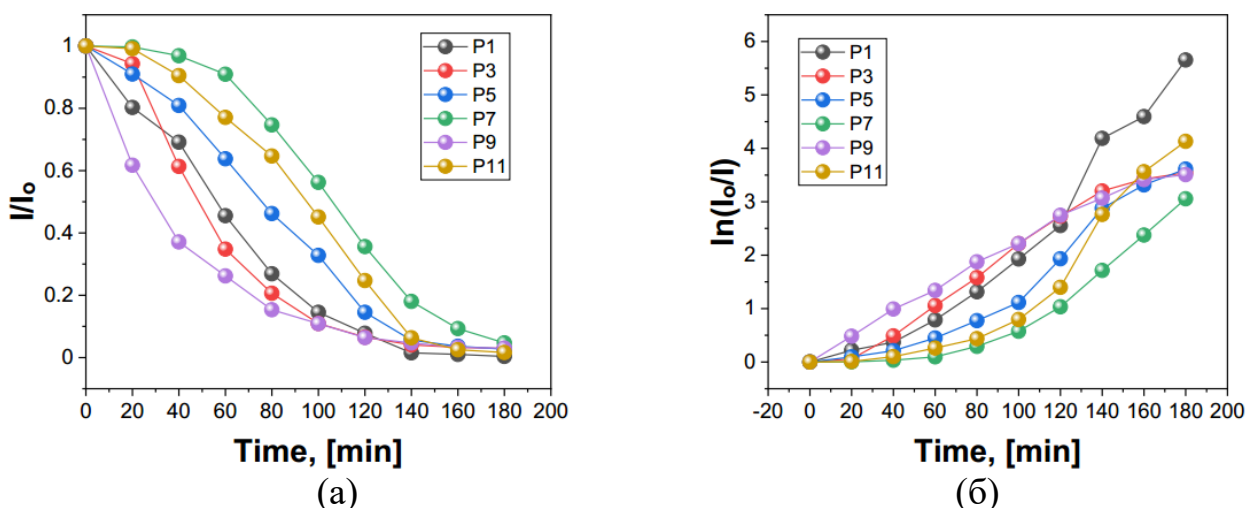


Рис.4.3. Залежність ступеня деградації барвника МВ (з наночастинками фериту як каталізатором) від часу впливу видимого світла. Панель (а) представляє залежність ступеня деградації від часу, панель (б) – логарифмічну залежність відношення інтенсивностей I_0/I від часу експозиції.

Таким чином, синтезовані порошки феритів продемонстрували відмінні характеристики як фотокаталізатори для деградації органічних барвників за допомогою фото-Фентон процесу. Встановлено, що ефективність деградації насамперед залежить від ширини забороненої зони та розміру частинок, які демонструють помітні варіації залежно від рН реакційного середовища на етапі синтезу матеріалів. Наступні характеристики цих матеріалів, такі як високий ступінь видалення забруднень, екологічна безпека, економічна ефективність та доступність вихідних реагентів у поєднанні з можливістю багаторазового використання, створюють вагомі перспективи для їхнього промислового застосування в очищенні стічних вод.

Зважаючи на виявлену значну залежність фотокаталітичної активності феритів від їх морфологічних характеристик, також було проведено відповідні дослідження для відпалених зразків фериту міді, синтезованого методом золь-гель автоспалювання з використанням лимонної кислоти в якості палива при рН=7, при температурах 400, 500, 600 і 800⁰С в повітряній атмосфері. На рис. 4.4 наведені результати фотокаталітичних досліджень по видаленню

барвника малахіт зелений (MG) з водного середовища під дією видимого світла. Розчини після додавання каталізатора витримувались у темряві протягом 40 хв для досягнення рівноваги, і після кожних 20 хвилин опромінення галогенною лампою відбиралися відповідні проби. Після вилучення каталізатора за допомогою магніту проби піддавалися спектрофотометричним дослідженням.

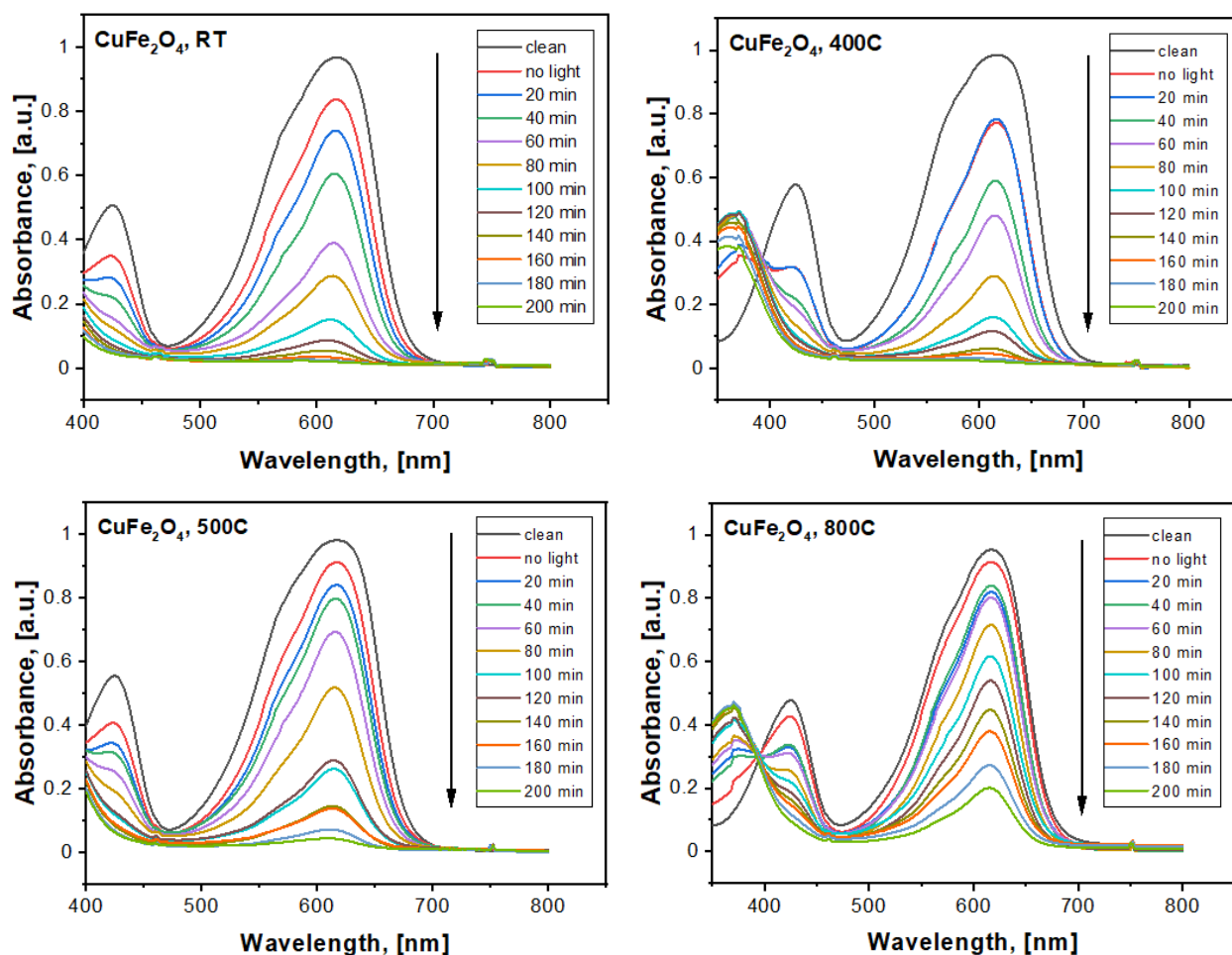


Рис.4.4. Фотодеградація малахіту зеленого при опроміненні видимим світлом на протязі 200 хв з використанням в якості фотокаталізатора синтезованих зразків CuFe_2O_4 , відпалених при різних температурах.

Як видно з рис. 4.4 при збільшенні часу опромінення величина головного максимуму, що спостерігається на довжині хвилі 619 нм, зменшується з незначним зсувом в бік коротких хвиль до 610 нм після 200 хвилин обробки. На рис. 4.5 наведено вихідні і логарифмічні кінетичні криві деградації MG у присутності фотокаталізатора CuFe_2O_4 , відпаленого при різних температурах.

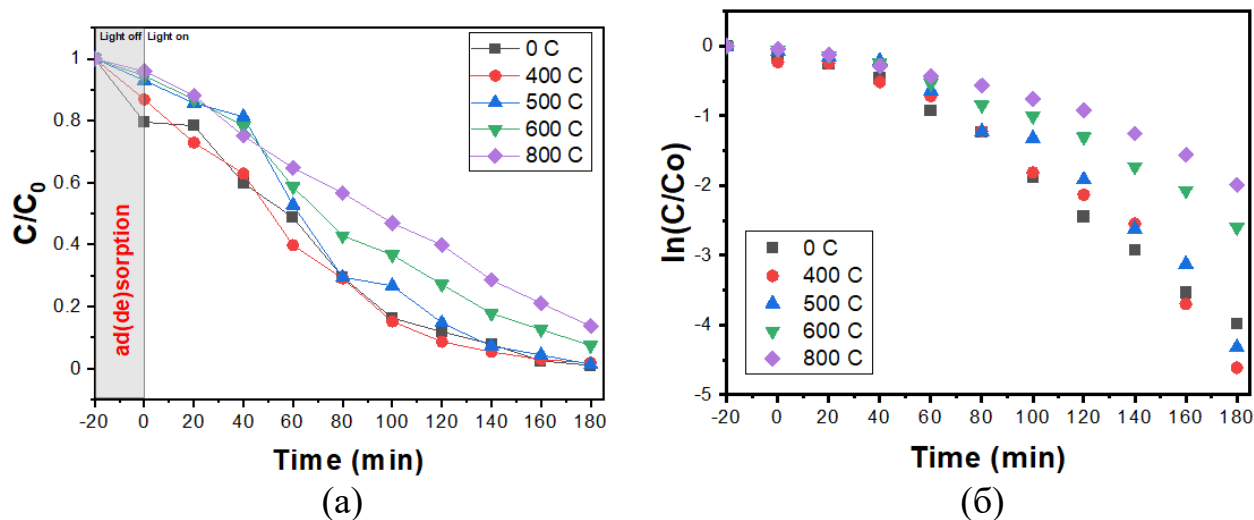


Рис.4.5. Вихідні (а) і логарифмічні (б) кінетичні криві деградації МГ у присутності фотокаталізатора CuFe_2O_4 , відпаленого при різних температурах.

Таблица 4.2.

Розміри кристалітів та деградаційні параметри МГ з фотокаталізатором на основі CuFe_2O_4 , синтезованого методом золь-гель автоспалювання і відпаленого при різних температурах

	D, нм	Ступінь деградації, %	Константа псевдо-першого порядку, хв^{-1}	Фазовий склад. Просторова група
C_R	26	98,13	0,0211	Fd3m
C_{400}	11	99,00	0,0219	$I4_1/\text{amd}$
C_{500}	22	98,66	0,0205	$I4_1/\text{amd} / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_{600}	24	92,56	0,0129	$I4_1/\text{amd} / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C_{800}	27	86,29	0,0095	$I4_1/\text{amd} / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В таблиці 4.2 наведено відповідні значення максимального ступеня деградації МГ, швидкісної константи псевдо першого порядку та розміри кристалітів фотокаталізатора. При збільшенні температури відпалу зразків, використаних в якості фотокаталізатора для деградації органічного барвника, максимальний ступінь деградації при опроміненні видимим світлом протягом 200 хв зменшується. Відповідно, також зменшується значення швидкісної константи псевдо першого порядку. Таку поведінку синтезованого продукту можна пояснити, в основному, збільшенням розмірів частинок і, відповідно, зменшенням

площі питомої реакційної поверхні. Різких змін у фотокаталітичній активності невідпаленого зразка та відпаленого при температурі 400°C, які могли б бути пов'язані із фазовою трансформацією шпінельної структури з кубічної $Fd3m$ на тетрагональну $I4_1/amd$, не зафіксовано. Відповідне зростання становить не більше 1%. Однак, сумарний вплив наростання гематиту при збільшенні температур до 600°C і 800°C та збільшення розміру кристалітів домінуючої фази фериту до 27 нм загалом призводять до втрат каталітичної активності порядку 12%.

4.2. Вплив гідрогену пероксиду та pH каталітичного середовища на фотокаталітичну активність нанорозмірних феритів міді

Для дослідження впливу H_2O_2 на процеси деградації метилену синього (МВ) з фотокаталізатором на основі синтезованого мідного фериту було приготовано ряд розчинів, що відрізняються відсотковим вмістом H_2O_2 , а саме 0; 0,04; 0,1 та 0,35 моль% [215]. На рис. 4.6 наведено відповідні криві деградації у випадку застосування цих розчинів. При відсутності H_2O_2 деградація метилену синього здійснюється досить повільно (табл. 4.3). Однак, при додаванні мінімальної кількості останнього, зниження концентрації забруднювача стає помітною. При збільшенні вмісту H_2O_2 інтенсивність деградації зростає.

Таблиця 4.3.

Деградаційні параметри MG з фотокаталізатором на основі $CuFe_2O_4$
при різних концентраціях H_2O_2 .

Вміст H_2O_2 , моль%	Ступінь деградації K, %	Швидкість деградації k_1 , $хв^{-1}$
0	9,6	0,0005
0,04	61,66	0,005
0,1	93,99	0,016
0,35	98,2	0,029

Для наочного порівняння впливу концентрації перекису водню у розчині нами визначалися швидкість зміни концентрації (C/C_0) барвника від часу освітлення. Видно (рис. 4.7), що при збільшенні концентрації H_2O_2 для вилучення

барвника потрібний суттєво менший час. Константу деградації визначали із залежності $\ln(C_0/C)$ від часу освітлення як кут нахилу апроксимаційної прямої до додатного напрямку осі часу. Як видно з рис. 4.7, б), для концентрацій H_2O_2 0,1 і 0,35 моль% кути нахилу відрізняються незначним чином.

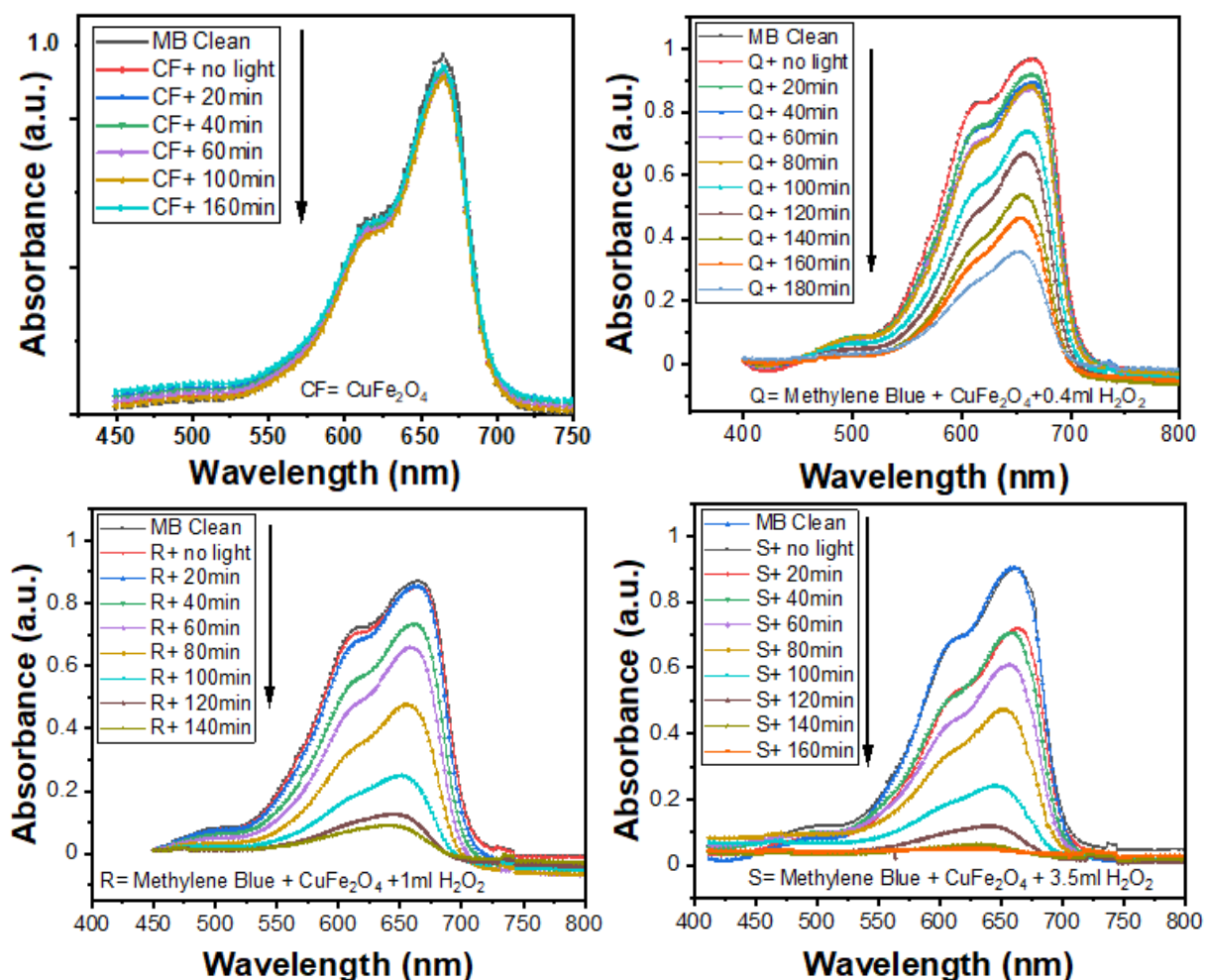


Рис.4.6. Криві деградації МВ у розчинах з різним вмістом H_2O_2 .

В таблиці 4.3 наведено основні характеристики процесу фотодегградації метилєну синього у присутності каталізатора $CuFe_2O_4$ при різному вмісті гідрогену пероксиду. Як видно з таблиці, при збільшенні вмісту H_2O_2 зростання швидкості деградації дещо сповільнюється. Так, при збільшенні концентрації від 0 до 0,04 ступінь деградації збільшилася на 52,06%, швидкість деградація зросла у 10 разів. При збільшенні концентрації H_2O_2 від 0,1 до 0,35 моль% ступінь деградації збільшилася на 4,21% при збільшенні швидкості деградації в 1,8 разів.

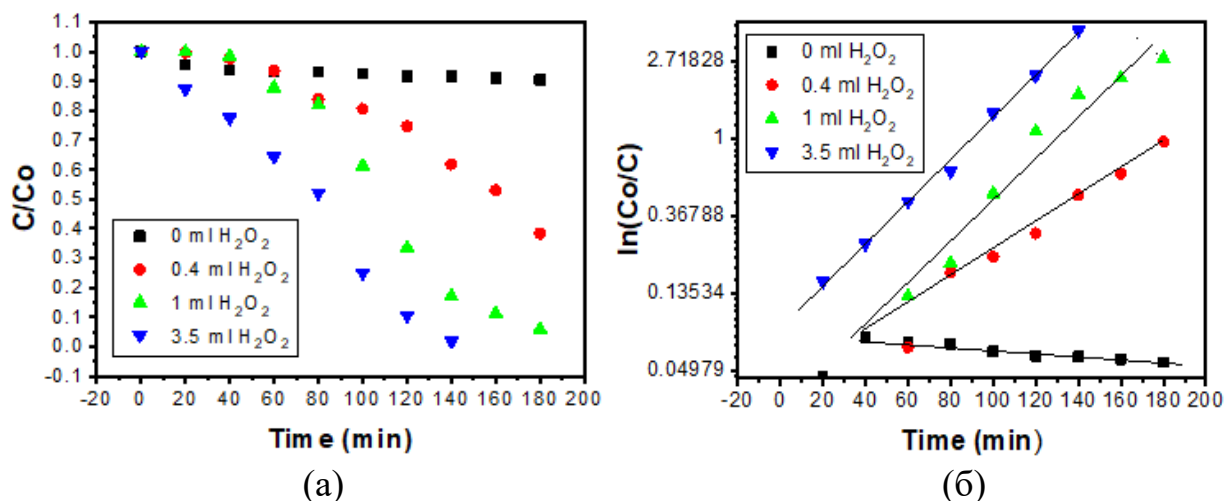


Рис.4.7. Часові залежності зміни відносної концентрації барвника МВ та логарифму відносної концентрації при різних концентраціях H_2O_2 .

Таким чином, швидкість і ступінь деградації значним чином залежать від вмісту в розчині H_2O_2 . При зростанні відсоткового вмісту останнього ступінь деградації зростає нелінійно з виходом на плато. Враховуючи те, що присутність значної кількості гідрогену пероксиду у воді є небажаною, то, як показали дослідження, можна обмежитись доволі малою концентрацією. Зокрема, можна, збільшивши час деградації, обмежитись оптимально малою кількістю H_2O_2 (0,1 моль%), оскільки величини ступенів деградації за час 140 хв є співмірними, відповідно 93,99% проти 98,2% у випадку концентрації H_2O_2 0,35 моль%.

Промислові відходи, залежно від типу виробництва, можуть мати кислий, лужний або нейтральний характер [216, 217]. Наша мета полягала також в тому, щоб дослідити поведінку фотокаталізатора на основі нанорозмірного фериту міді $CuFe_2O_4$ у відповідних модельних середовищах. Для цього проведено деградацію барвника метиленовий синій (МВ) у розчинах із різними значеннями рН: кислим (рН=2), нейтральним (рН=7) і лужним (рН=10). На рис. 4.8 показано залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для відповідних систем, витриманих в темряві та після освітлення галогеновою лампою з інтервалом у 20 хвилин. Барвник успішно деградує при всіх значеннях рН, однак характер зміни максимального значення концентрації забруднювача з часом відрізняється для кожного з середовищ. З рисунку 4.8, г) видно, що в кислому середовищі

найбільша швидкість деградації барвника спостерігається в проміжку від 100 до 160 хвилин освітлення, а у лужному – 0-60 хвилин. В нейтральному середовищі найбільш інтенсивна деградація має місце в діапазоні освітлення від 60 до 120 хвилин. Очевидно, така поведінка зміни концентрації забруднювача від часу освітлення при різних значеннях рН середовища пояснюється особливостями перебігу хімічних реакцій типу фото-Фентона.

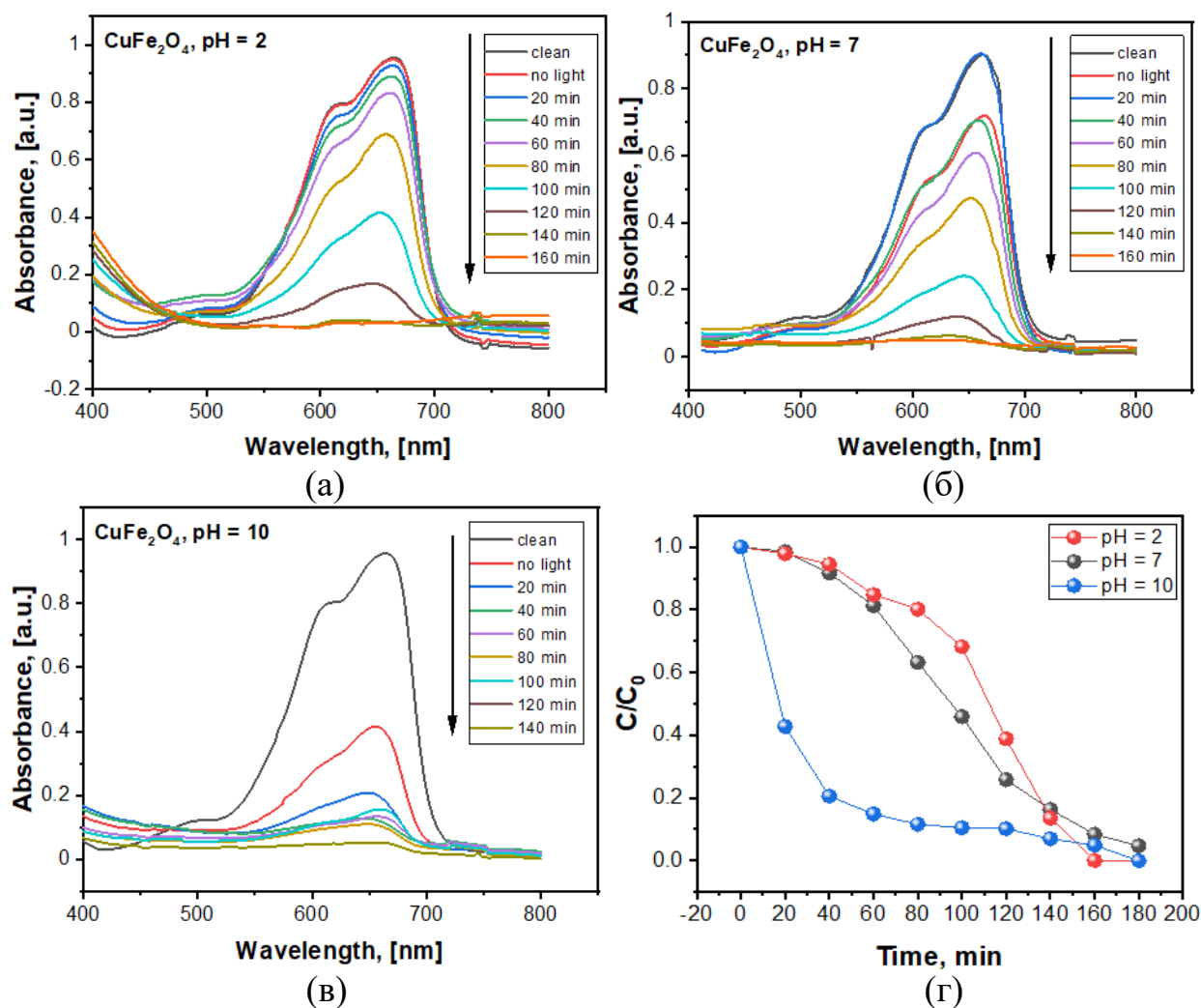


Рис.4.8. Деградаційні криві МВ з каталізатором CuFe_2O_4 в середовищах з $\text{pH} = 2$ (а); 7 (б); 10 (в) та часова залежність значення відносної концентрації МВ для різних значень рН модельних середовищ (г).

Як зазначено в роботі [218], окиснена високовалентна форма заліза (IV), що утворюється в результаті Фентон реакцій, існує у трьох основних формах: ферил-

оксо $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$, яка домінує при рН від 0 до 4; ферилоксо-гідроксо $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})]^+$, яка переважає в діапазоні рН від 4,6 до 7,9; і ферилоксо-дигідроксо $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_2]$, що стає домінуючою при рН вище 7,9 (рис. 4.9).

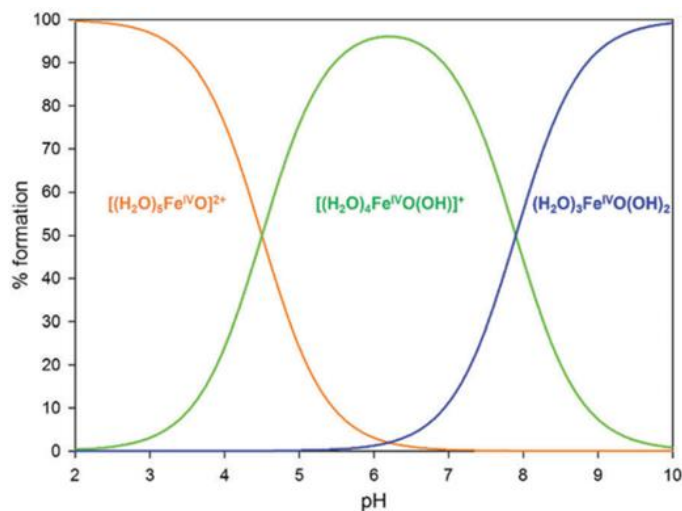


Рис.4.9. Особливості перебігу фото-Фентон реакції залежно від ступеня рН середовища [218].

Залежність $\ln(C_0/C)$ від часу, яка дозволяє визначити швидкість деградації, представлена на рис. 4.10, а). Для нейтрального середовища швидкість деградації визначалася у всьому діапазоні вимірювань, оскільки зміна концентрації відбувається практично по лінійному закону $kt = \ln(C_0/C)$.

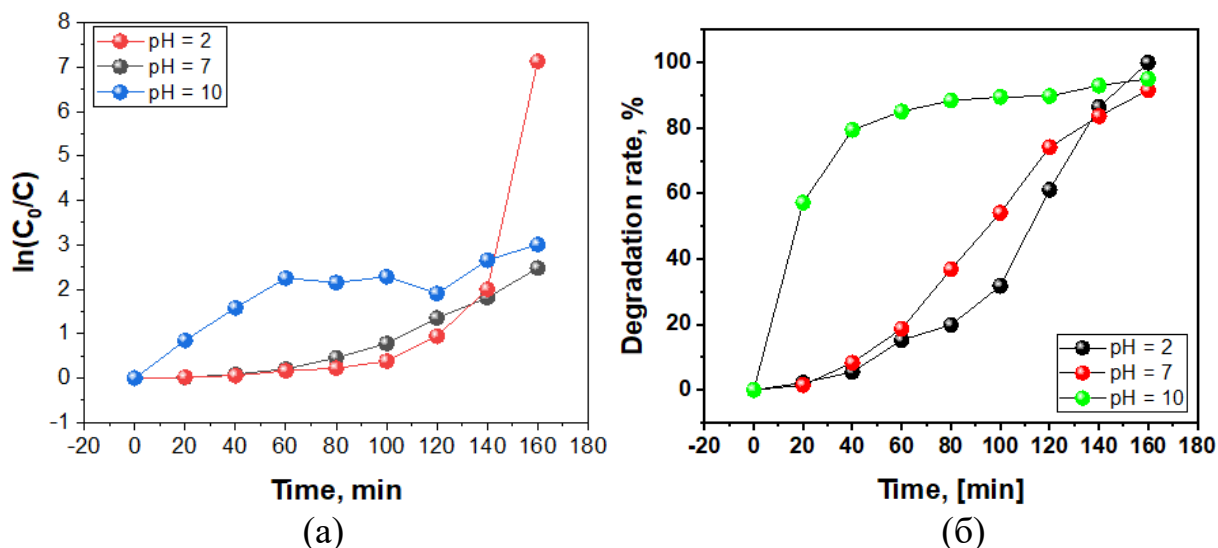


Рис.4.10. Залежність зміни логарифму відносної концентрації барвника МВ та зміна ступеня деградації від часу освітлення при різних значеннях рН каталітичного середовища.

Таблиця 4.4.

Деградаційні параметри МГ з фотокаталізатором на основі CuFe_2O_4 залежно від ступеня рН каталітичного середовища.

Значення рН	Ступінь деградації	Швидкість деградації, хв^{-1}
2	100%	0,0037 0,155
7	92%	0,017
10	95%	0,0322 0,015
		$T \leq 90$ $T \geq 90$

Для кислих і лужних середовищ, окрім фото-Фентон реакції, додається вплив кислоти або луку, що змінює загальний характер залежності. Зокрема, як зазначено в роботі [218], комплекс $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ починає депротонувати при рН 3, поступово перетворюючись на $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})]^+$, яка досягає максимальної концентрації при рН 6, після чого відбувається подальша депротонація. У середовищах з рН близько 9 більшість $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})]^+$ трансформується у $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_2]$. У зв'язку з нелінійним характером залежності $\ln(C_0/C)$ від часу для кислого і лужного середовищ ми визначали швидкість деградації в областях її максимального значення, а саме, для лужного середовища від 0 до 60 хвилин, а для кислого – від 120 до 160 хвилин. Залежності зміни ступеня деградації від часу освітлення для всіх трьох середовищ наведено на рис. 4.10, б), а відповідні основні параметри процесу деградації МВ представлено в таблиці 4.4.

Таким чином, встановлено ефективні фактори активного впливу на перебіг реакцій фотодеструкції органічних поллютантів різної природи.

4.3. Фотокаталітична активність нанорозмірного фериту міді синтезованого за умови надлишку хелатуючого агента

Для перевірки фотокаталітичної ефективності фериту міді синтезованого за умови надлишку хелатуючого агента (1/1,25) готували водний розчин органічного барвника концентрацією 4 мг/л [139]. До 300 мл такого розчину додавали 10 мг феритового порошку CuFe_2O_4 та 3,5 мл 50 % розчину перекису водню (H_2O_2).

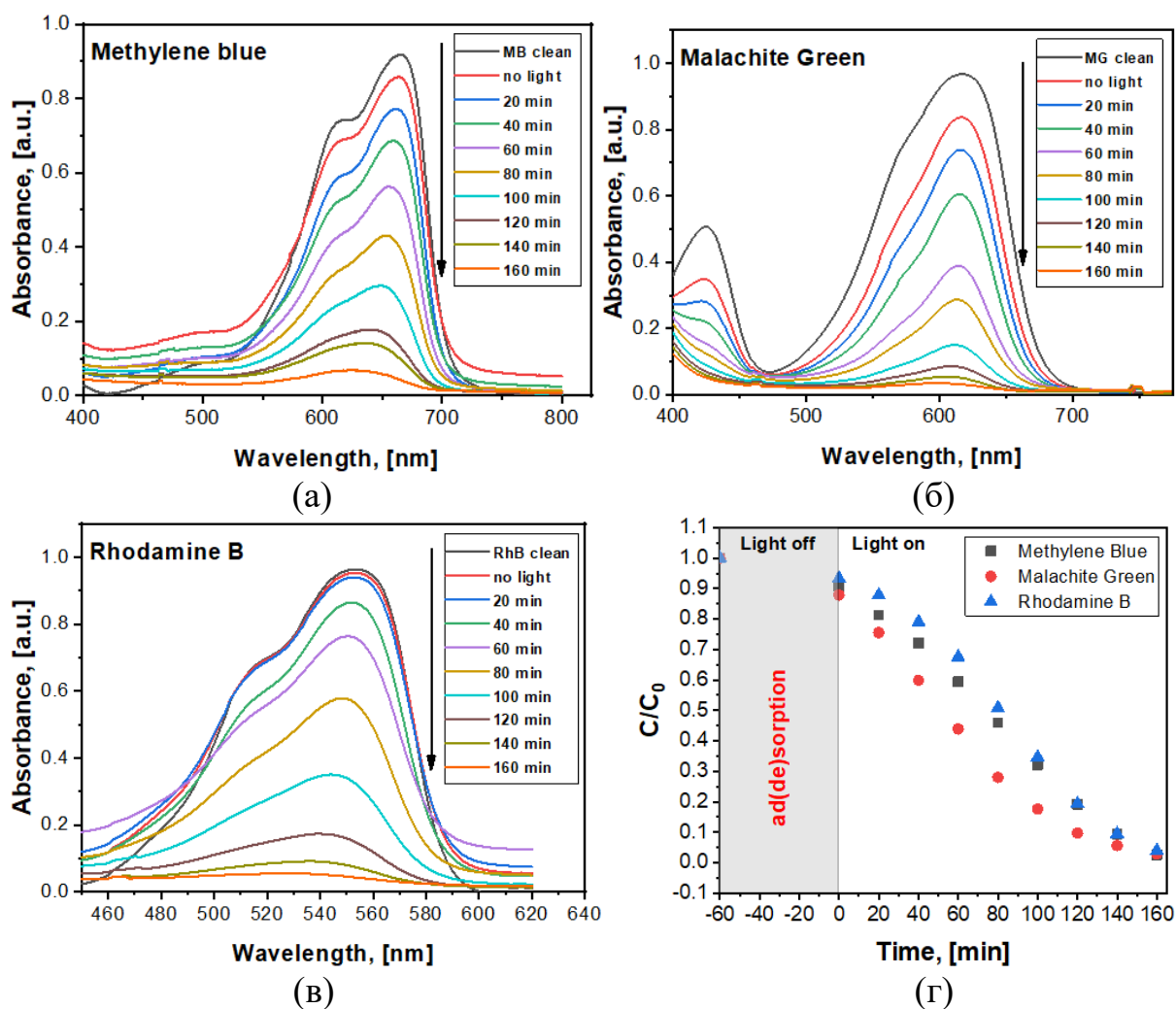


Рис.4.11. Кінетичні криві фотодеградації барвників метиленовий синій (а), малахітовий зелений (б), родамін Б (в) за участю CuFe_2O_4 отриманого за умови надлишку хелатоутворювача (1/1,25) та їх часові залежності C/C_0 .

Таблиця 4.5.

Деградаційні параметри модельних барвників з фотокаталізатором на основі CuFe_2O_4 отриманого за умови надлишку хелатоутворювача (1/1,25).

Барвник	Ступінь деградації, %	Час, хв	Швидкість деградації (хв^{-1})
Метиленовий блакитний (Methylene blue, MB)	97,44	160	0,0165
Малахітовий зелений (Malachite green, MG)	97,09	200	0,0184
Родамін Б (Rhodamine B, RhB)	96,03	160	0,0155

Суміш витримували у темному середовищі протягом 60 хв при постійному перемішуванні для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього розчин освітлювали галогенною лампою потужністю 150 Вт. Через кожні 20 хв відбирали проби об'ємом 30 мл, з яких ферит видаляли магнітною сепарацією. Проби аналізували на спектрофотометрі за зміною інтенсивності поглинання (рис. 4.11).

Для порівняння фотокаталітичної активності по відношенню до різного роду полютантів в якості модельних барвників обрано: метиленовий блакитний, який є поширеним медичним антисептиком та промисловим барвником; малахітовий зелений, який є токсичним антигрибковим та антипаразитарним ветеринарним засобом, та родамін Б, який використовують в промисловості як яскравий флуоресцентний пігмент. І хоча вони усі є класичними катіонними барвниками, однак вони відрізняються за своїм хімічним класом – відповідно тіазинові барвники, трифенілметанові барвники та ксантенові барвники.

Отримані результати (рис. 4.11, табл. 4.5) свідчать про ефективну фотодеградацію усіх трьох типів барвників, динаміка якої загалом узгоджується із літературними даними. Зокрема, розрахована швидкість деградації збільшується в ряду родамін Б $\rightarrow$ метиленовий синій $\rightarrow$ малахітовий зелений від $k = 0,0155 \text{ хв}^{-1}$ для до $k = 0,0184 \text{ хв}^{-1}$, що відповідає особливостям їхньої хімічної структури.

4.4. Оптичні дослідження наноккомпозитних систем на основі феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

У шпінельних феритах ширина оптичної забороненої зони визначається електронними переходами, що включають стани O_{2p} у валентній зоні та $3d$ -стани перехідних металів [219] у зоні провідності, і є дуже чутливою до заміщення катіонів, деформації решітки та структурного безладу. У феритах $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ заміщення Fe^{3+} на Nd^{3+} вносить локальне спотворення решітки через великий іонний радіус Nd^{3+} , змінює розподіл катіонів в октаедричних позиціях, модифікує ступінь p - d -орбітальної гібридизації та спричиняє появу аніонних кисневих вакансій, що безпосередньо впливає на край оптичного поглинання [220, 221].

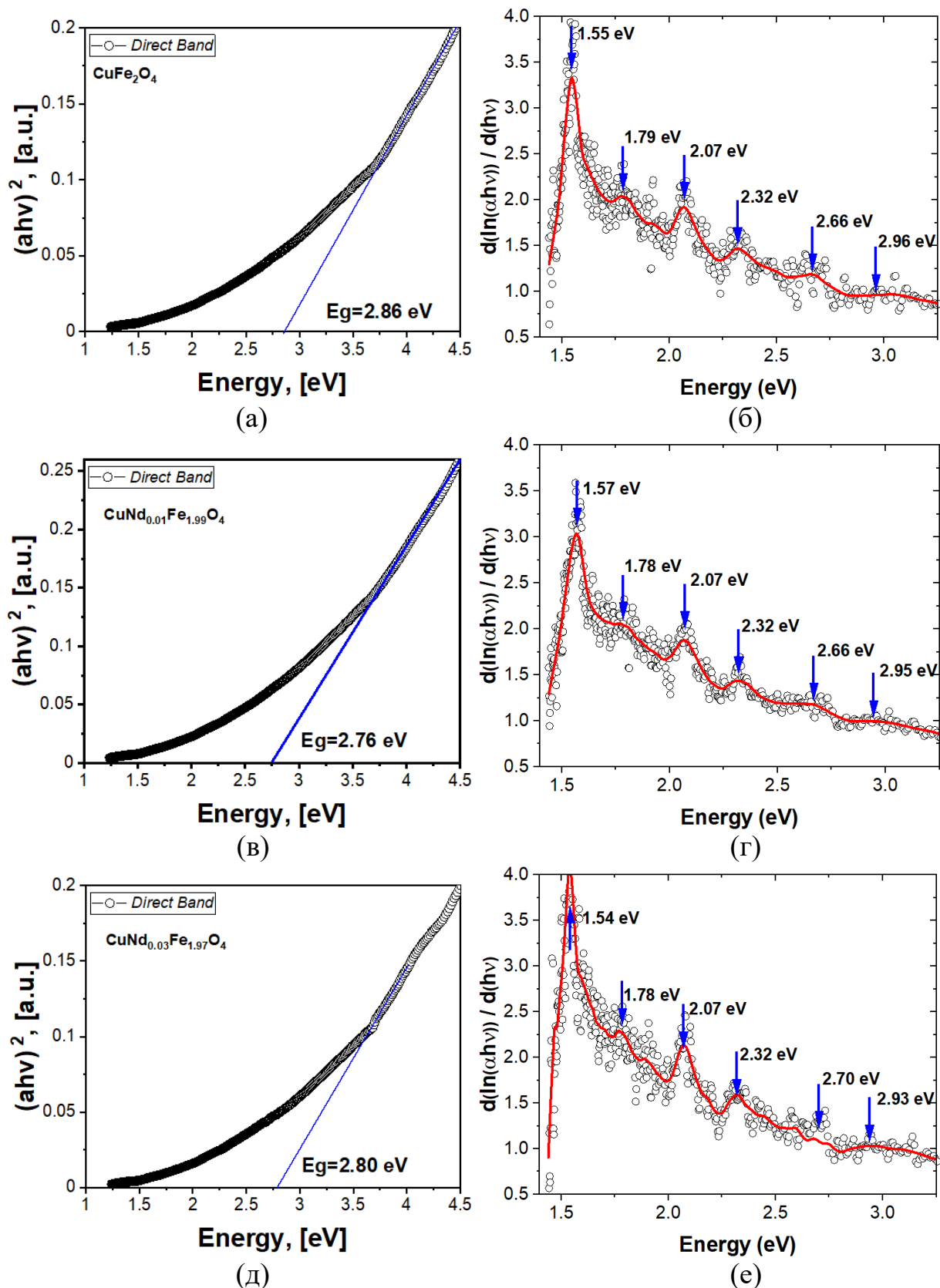


Рис.4.12. Графіки Таука для визначення оптичної ширини забороненої зони для зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (а, в, д) ($x=0; 0,01; 0,03$) та їх відповідний диференціальний аналіз (б, г, е).

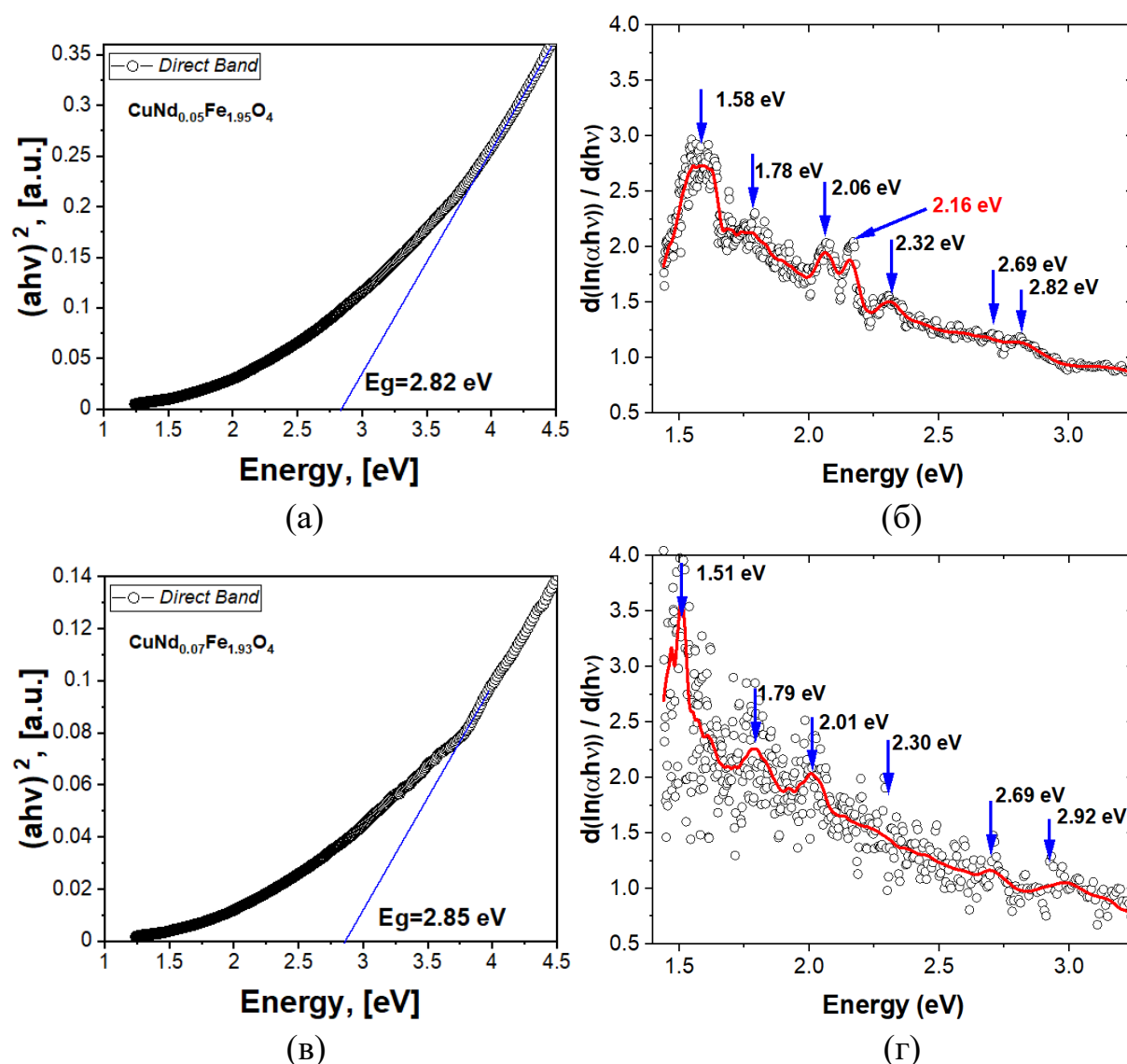


Рис.4.13. Графіки Таука для визначення оптичної ширини забороненої зони для зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (а, в) ($x=0,05; 0,07$) та їх диференціальний аналіз (б, г)

Композитна природа синтезованих систем на основі $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ із включенням додаткових фаз делафоситу та оксиду міді покликана модифікувати зонну структуру шляхом формування каскадних гетеропереходів за схемою (Тип-II) для максимального просторового розділення електрон-діркових пар і уникнення їх рекомбінації. Для кількісної оцінки впливу цих ефектів на значення енергії ширини оптичної забороненої зони E_g було використано спектроскопію дифузного відбиття у видимому та ультрафіолетовому діапазонах. Поведінку поглинання проаналізовано за допомогою співвідношення Таука (рис. 4.12–4.14).

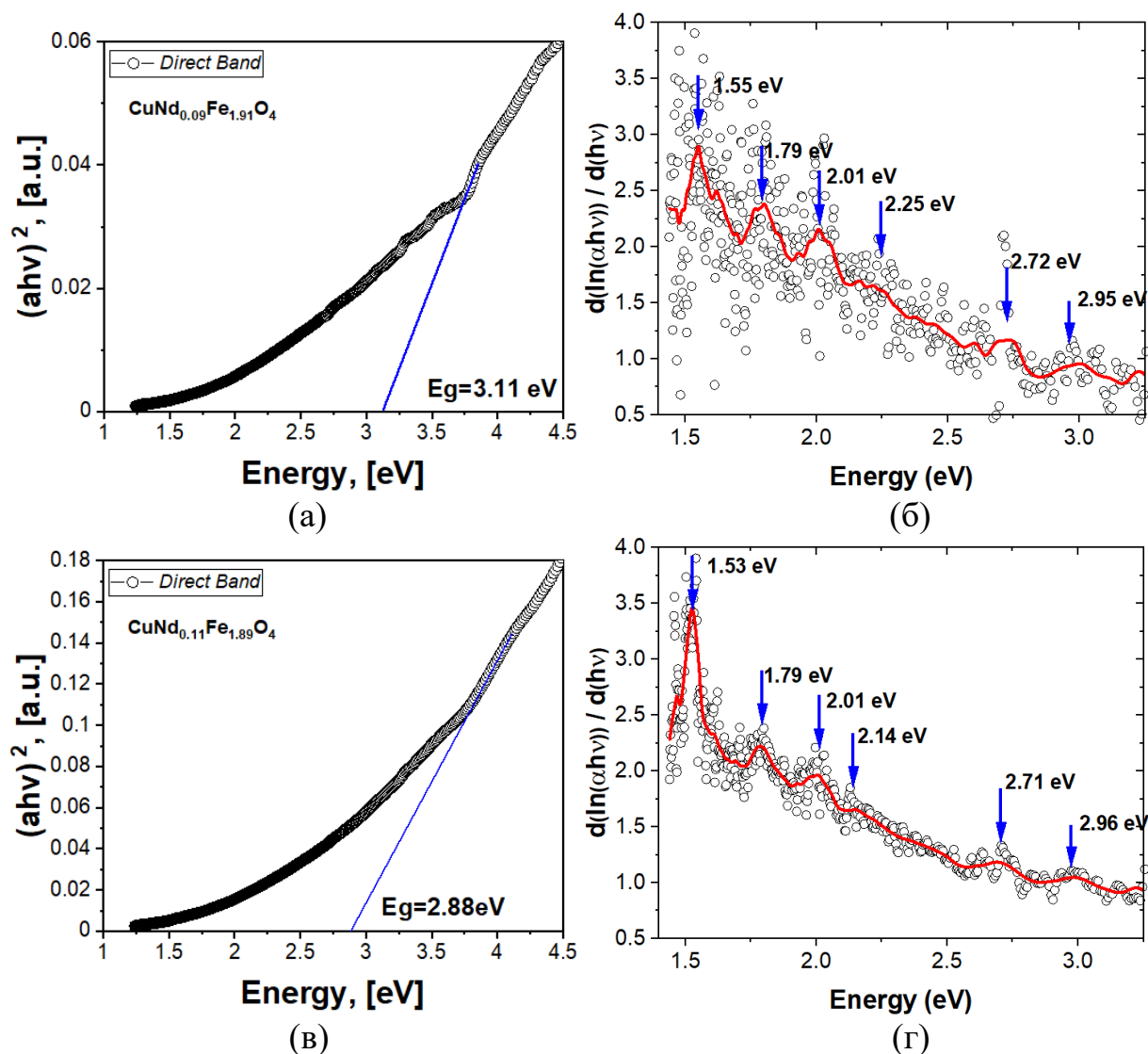


Рис.4.14. Графіки Таука для визначення ширини оптичної забороненої зони для зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (а, в) ($x=0,09; 0,11$) та їх диференціальний аналіз (б, г)

Графіки Таука для феритів $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ підтверджують, що домінуючий край оптичного поглинання можна розглядати як прямий дозволений перехід для всіх складів, і виявляють немонотонну залежність ширини оптичної забороненої зони E_g від вмісту Nd [140, 206].

Нелегований зразок CuFe_2O_4 демонструє $E_g = 2,86$ eV, що узгоджується з нанорозмірними феритами міді, тоді як низьке заміщення Nd^{3+} ($x = 0,01-0,05$) призводить до незначного зменшення ширини забороненої зони (2,76–2,82 eV) (рис. 4.15) через дефектне утворення хвостів зони, спричинене спотворенням решітки через більший іонний радіус Nd^{3+} . Зразки з низьким заміщенням Nd^{3+} до

$x=0,03$ характеризуються вираженням зменшення розміру кристалітів (від $\sim 37,6$ до ~ 30 нм) та збільшенням мікродеформації. При проміжному вмісті Nd^{3+} ($x=0,07-0,10$), розмір кристалітів досягає мінімуму ($\sim 26-27$ нм), а мікродеформація досягає максимуму, що супроводжується незначним розширенням решітки і призводить до різкого збільшення E_g до $\sim 3,10$ еВ. Така поведінка відображає комбінований вплив зменшення розміру, посилення деформації решітки та модифікованого розподілу катіонів, що змінює гібридизацію $\text{O}_{2p}-\text{Fe}_{3d}$ та розширює ширину забороненої зони [222]. При вищих концентраціях неодиму перерозподіл вторинних фаз (CuO та CuFeO_2) та збільшення структурного безладу протидіють цим ефектам, що призводить до подальшого зменшення E_g .

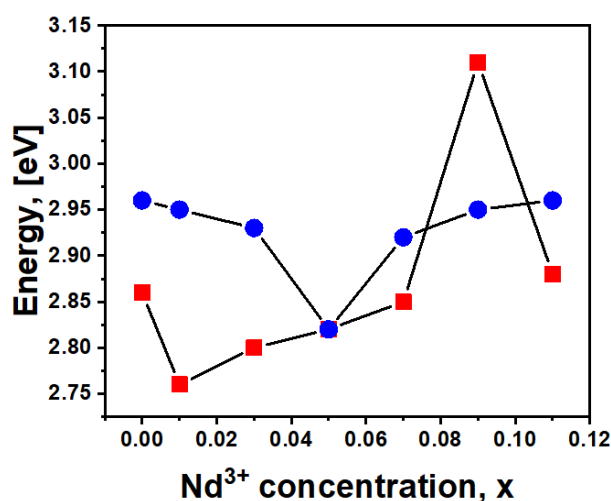


Рис.4.15. Концентраційна залежність ширини забороненої зони системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ на основі лінійних апроксимацій побудов Таука ($-\blacksquare-$) та диференціального аналізу ($-\bullet-$)

Слід зауважити, що аналіз фундаментального краю поглинання світла в нашому випадку є ускладнений внаслідок неоднозначного визначення лінійної ділянки різкого зростання поглинання і наступної лінійної апроксимації дотичної лінії до точки перетину з віссю енергії фотонів, що і є шуканим експериментальним значенням ширини забороненої зони матеріалу. Зокрема, графік залежності Таука $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ (рис. 4.16) демонструє кілька квазілінійних областей, а не одну чітко визначену межу поглинання. Екстраполяція цих областей дає видимі енергії переходів приблизно на рівні 1,57 еВ, 2,14 еВ та 2,99 еВ, що свідчить про наявність більше як одного механізму поглинання.

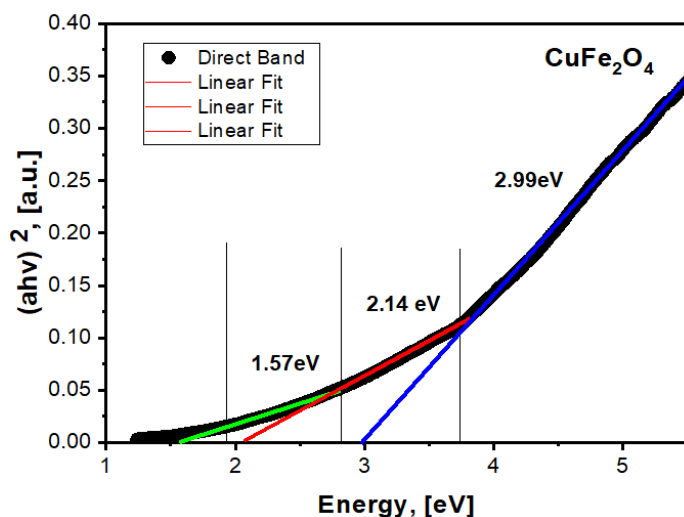


Рис.4.16. Аналіз побудови Таука для фериту CuFe_2O_4 на основі лінійних апроксимацій кількох квазілінійних областей

Таким чином, CuFe_2O_4 не може бути повністю описаний одним прямим переходом між зонами і для більш детального дослідження зафіксованих ефектів було застосовано диференціальний аналіз шляхом побудови першої похідної типу $d(\ln(\alpha h\nu))/d(h\nu)$. Зафіксовано шість відповідних максимумів приблизно на рівні 1,55 eV, 1,79 eV, 2,07 eV, 2,32 eV, 2,66 та 2,96 eV (рис. 4.12, б), що вказує на численні особливості, пов'язані з поглинанням. Найнижче зафіксоване значення (~1,55 eV) чітко відповідає ширині забороненої зони оксиду міді (II), а значення (~2,07 eV) – фазі делафоситу, що узгоджується із даними порівняльного XRD та МС аналізу, який чітко вказує на їх наявність у складі синтезованого нанокompозиту. Найбільш виражена лінійна ділянка на рис. 4.16 відповідає домінуючій фазі фериту і, згідно диференціального аналізу, уточнене значення ширини забороненої зони для цієї фази є рівним (~2,96 eV). Інші проміжні осциляції функції $d(\ln(\alpha h\nu))/d(h\nu)$ пов'язані з локалізованими станами, викликаними дефектами та неупорядкованістю, які виникають на етапі формування композитної структури матеріалу. Водночас, ефекти в діапазоні 2,1–2,7 eV можна віднести до додаткових електронних переходів та поглинання, спричиненого дефектами, що включає стани O_{2p} та $3d$ перехідних металів.

Перехід з найвищою енергією поблизу ~2,96 eV, отриманий з високоенергетичної лінійної області графіка Таука, являє собою видимий високоенергетичний край поглинання, який трохи вищий за ефективний E_g , отриманий на рисунку 4.12, а) через вплив поглинання підзон та хвостів

відповідних смуг на відповідну лінійну апроксимацію. Співіснування низькоенергетичних особливостей підкреслює синергетичний вплив композитної природи, дефектних станів, катіонного неупорядкованості та дефектів кристалічної решітки на оптичну реакцію феритових наночастинок.

Для більш детального дослідження зафіксованих ефектів диференціальний аналіз для відповідних побудов Таука (рис. 4.12–4.14) було застосовано для всієї системи зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, що дозволило виявити додаткові особливості підзон, які відображають стани, пов'язані як із композитною природою матеріалів, так і з їх дефектною складовою внаслідок значної дисперсності. Отримані дані не суперечать порівняльному лінійному визначенню E_g , однак демонструють дещо іншу динаміку для домінуючої шпінельної фази Nd заміщеного фериту. Зростання ступеня заміщення неодимом призводить до прогнозованого зменшення ширини забороненої зони в діапазоні $x=0-0,05$ (рис. 4.15) незважаючи на наростання структурного безладу в системі і зменшення розміру нанокристалітів через заміщення рідкоземельним іоном великого радіуса. Однак, подальший ріст ступеня заміщення неодимом зумовлює переважаючий конкуруючий ваговий внесок дефектної підсистеми у формування зонної структури порівняно із внеском заміщення рідкоземельним іоном, що фіксується як подальше зростання ширини забороненої зони з досягненням максимального значення 2,96 еВ для максимального заміщення $x=0,11$.

Динаміка зміни ширини забороненої зони для додаткової фази оксиду міді (II) не має чітко вираженого характеру, а відповідні значення знаходяться в діапазоні від 1,51 еВ до 1,58 еВ (табл. 4.6), що відповідає ближній інфрачервоній області спектра, і таким чином забезпечує повне поглинання всієї видимої частини спектру. Натомість, значення ширини забороненої зони для додаткової фази делафоситу демонструють чітку тенденцію до зменшення із ростом ступеня заміщення Nd^{3+} , і відповідним загальним зменшенням вмісту цієї фази у нанокомпозиті, причому динаміка зміни цих параметрів є повністю узгодженою (табл. 3.10). Відповідну кореляцію демонструє також проміжний стан 2 (табл. 4.6), що дозволяє пов'язати його із поверхневою дефектною підсистемою цієї ж фази

делафоситу. За аналогічним принципом і зафіксованими значеннями ширини забороненої зони проміжного стану 1 його слід ідентифікувати прояв як поверхневої дефектної підсистеми фази оксиду міді (II). Щодо проміжного стану 3, то динаміка незначного наростання значень ширини забороненої зони з ростом ступеня заміщення неодимом вказує на наявний взаємозв'язок між ними, який вочевидь є проявом зростання внеску вільних 4f станів рідкоземельного іона у модифікацію зонної структури шпінельної фази на який накладається конкуруючий вплив зростаючої дефектної підсистеми внаслідок відповідного зменшення розміру кристалітів. Слід відзначити, що тенденція зміни цього параметру і змін розмірів кристалітів (табл. 3.10) має чітко узгоджений яскраво виражений характер.

Таблиця 4.6.

Гетероперехід другого типу (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон для випадку наноккомпозитів на основі домінуючої фази $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Nd, ат.од.	Ширина забороненої зони E_g , eV					
Ступінь заміщення	CuO	Проміжний стан 1	CuFeO_2	Проміжний стан 2	Проміжний стан 3	$\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$
0	1,55	1,79	2,07	2,32	2,66	2,96
0,01	1,57	1,78	2,07	2,32	2,66	2,95
0,03	1,54	1,78	2,07	2,32	2,70	2,93
0,05	1,58	1,78	2,06+2,16	2,32	2,69	2,82
0,07	1,51	1,79	2,01	2,30	2,69	2,92
0,09	1,55	1,79	2,01	2,25	2,72	2,95
0,11	1,53	1,79	2,01	2,14	2,71	2,96

Загалом, результати проведеного диференціального аналізу оптичних побудов Таука для наноккомпозитних систем складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ з ініційованим утворенням додаткових вторинних фаз делафоситу і оксиду міді (II) повністю підтверджують реалізацію нашої ідеї щодо формування гетеропереходів другого типу (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон для повного уникнення рекомбінації електрон-діркових пар шляхом їх просторового розділення. Тим самим, спектр ефективного поглинання синтезованих

нанокомпозитів було розширено на всю видиму область оптичного спектру, забезпечуючи тим самим ефективні можливості роботи матеріалу як фотокаталізатора без застосування опромінення в ультрафіолетовому діапазоні.

Також встановлено значний конкуруючий вплив на формування зонної структури домінуючої шпінельної фази фактору заміщення катіонами Nd^{3+} з наявними вільними 4f-станами та фактору особливостей структуроутворення і морфології цієї фази, які значним чином зумовлені опосередкованим впливом цього самого заміщення рідкоземельним іоном великого радіуса, що призводить до нелінійної динаміки зміни відповідних значень ширини забороненої зони.

4.5. Фотокаталітична активність нанокомпозитних систем на основі феритів міді $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Проблемою фериту міді є швидка рекомбінація фотогенерованих електрон-діркових пар. Ініціація нами утворення додаткових фаз делафоситу та оксиду міді (II) дозволяє сформувати трикомпонентний подвійний гетероперехід (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон (рис. 4.17.). В нашому випадку домінуюча фаза шпінелі є напівпровідником p-типу, а додаткові фази делафоситу та оксиду міді (II) є напівпровідниками n-типу, причому для фази оксиду характерною є вузька заборонена зона, що забезпечує ефективність фотогенерації в усьому видимому діапазоні. В результаті опромінення згенеровані електрони самочинно мігрують на найнижчий енергетичний рівень у зону провідності CuO по шляху $\text{CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CuFeO}_2 \rightarrow \text{CuO}$, а дірки рухаються у напрямку – $\text{CuO} \rightarrow \text{CuFeO}_2 \rightarrow \text{CuFe}_2\text{O}_4$ за каскадним механізмом накопичуючись у валентній зоні фериту міді, що спричиняє фізичне розділення зарядів у просторі на кордонах фаз ферит/делафосит/ CuO і практично повністю усуває проблему рекомбінації електрон-діркових пар. Формування наночастинок додаткових фаз на поверхні агломератів домінуючої фази дозволяє посилити адсорбцію та збільшити кількість активних центрів різного типу для фотокаталізу забезпечуючи паралельний багатоцентровий каталіз за наступною схемою (рис. 4.18).

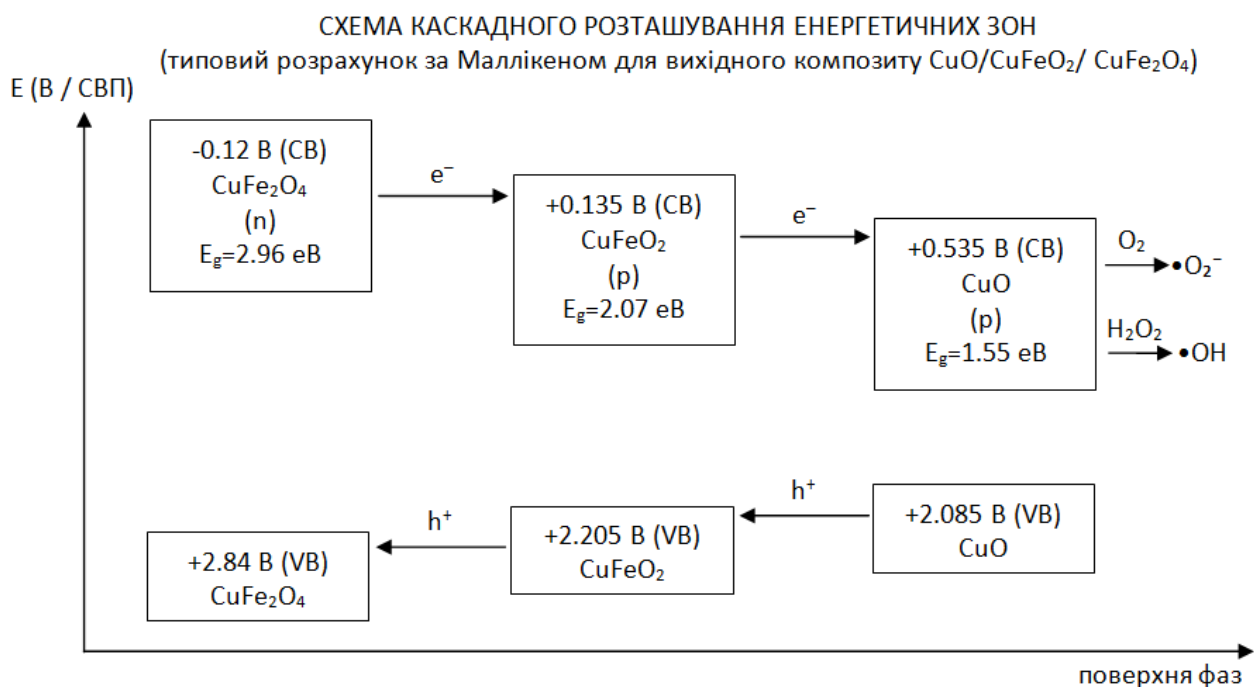


Рис.4.17. Схема каскадного розташування енергетичних зон подвійного гетеропереходу другого типу (Тип-II) для наноккомпозитів на основі CuNd_xFe_{2-x}O₄ (розрахунок здійснено за Маллікеном, числові значення вказано для випадку вихідного фериту CuFe₂O₄).

Водночас, іони Nd³⁺, внаслідок їхнього великого іонного радіусу, витісняють частину іонів міді/заліза, деформуючи ґратку та створюючи при цьому велику кількість кисневих вакансій, які виконують роль миттєвих пасток для згенерованих електронів з подальшим їх транспортом на границю з фазою делафоситу. Фаза делафоситу, в свою чергу, маючи у складі два активних Фентон-катіони Cu⁺ та Fe³⁺ забезпечує паралельний перебіг відповідно двох класичних Фентон-подібних реакцій у присутності гідрогену пероксиду. Слід відмітити, що в нейтральному середовищі, в якому ми і будемо проводити дослідження для забезпечення максимальної екологічності процесу, реакція за участю катіонів Cu⁺ працює значно ефективніше ніж для Fe³⁺ здійснюючи активацію гідрогену пероксиду з утворенням Cu²⁺. Згенеровані на фериті фотоелектрони, які потрапляють сюди через механізм неодимових пасток, миттєво відновлюють утворену Cu²⁺ назад до Cu⁺ забезпечуючи неперервність циклу активації.

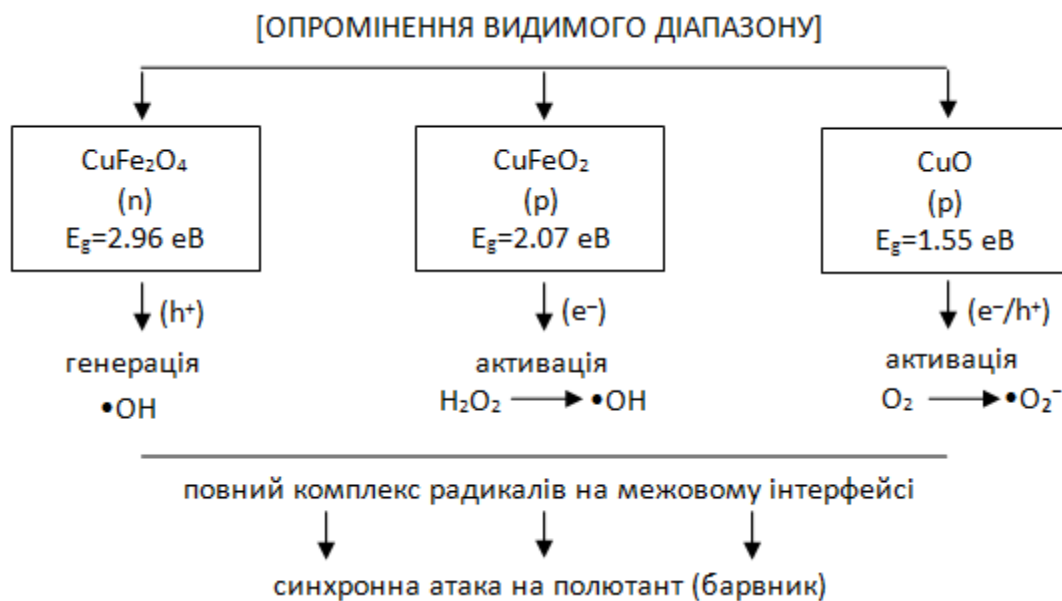


Рис.4.18. Схема багатоцентрового каталізу на гетеропереходах другого типу (Тип-II) з каскадним розташування енергетичних зон для випадку нанокompatитів на основі $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Водночас, на фазі оксиду міді, який є кінцевою ланкою транспорту фотогенерованих на фериті електронів, відбувається активація розчиненого молекулярного кисню з формуванням супероксид радикалів. Пориста структура композиту покликана забезпечити високу адсорбцію молекул барвника для реалізації їх прямого окислення на поверхні домінуючої фази фериту міді за рахунок високої концентрації дірок у валентній зоні шпінельної структури. Таким чином, наночастинка композиту володіє просторово-розділеними центрами генерації різних активних форм кисню, які здійснюють синхронну атаку на різні ділянки деструкції барвника, забезпечуючи широкий спектр дії каталізатора для швидкого знищення хромофор.

На рисунку 4.19 представлено залежні від часу спектри поглинання метилен блакитного у видимій спектральній області за наявності фотокаталізаторів $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ під дією світлового опромінення видимого діапазону. На етапі приготування відповідної фотокаталітичної суміші та її стабілізації в темновому режимі фіксується практично повна відсутність адсорбції молекул барвника катіонного типу.

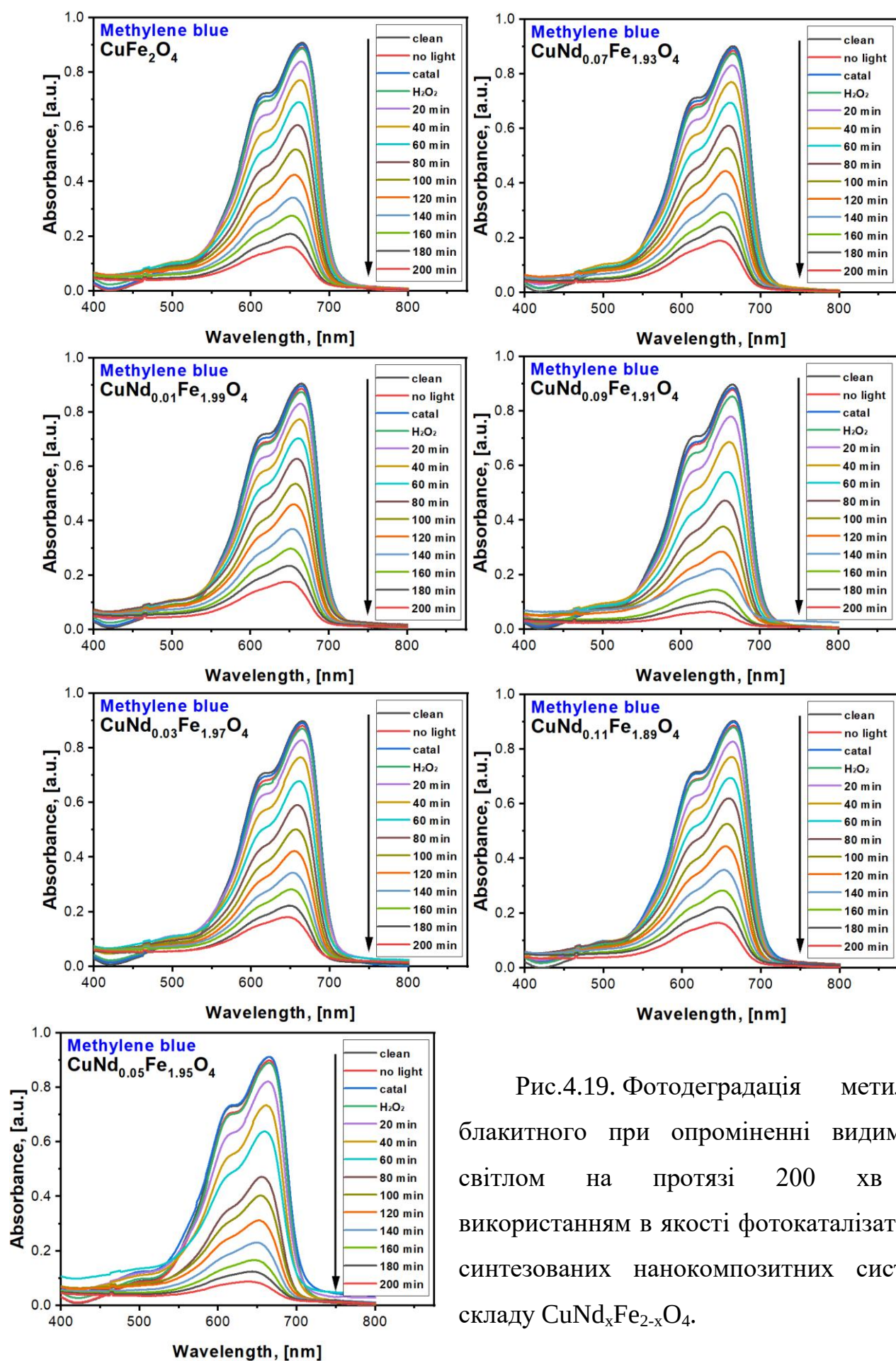


Рис.4.19. Фотодеградація метилен блакитного при опроміненні видимим світлом на протязі 200 хв з використанням в якості фотокаталізатора синтезованих нанокмпозитних систем складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

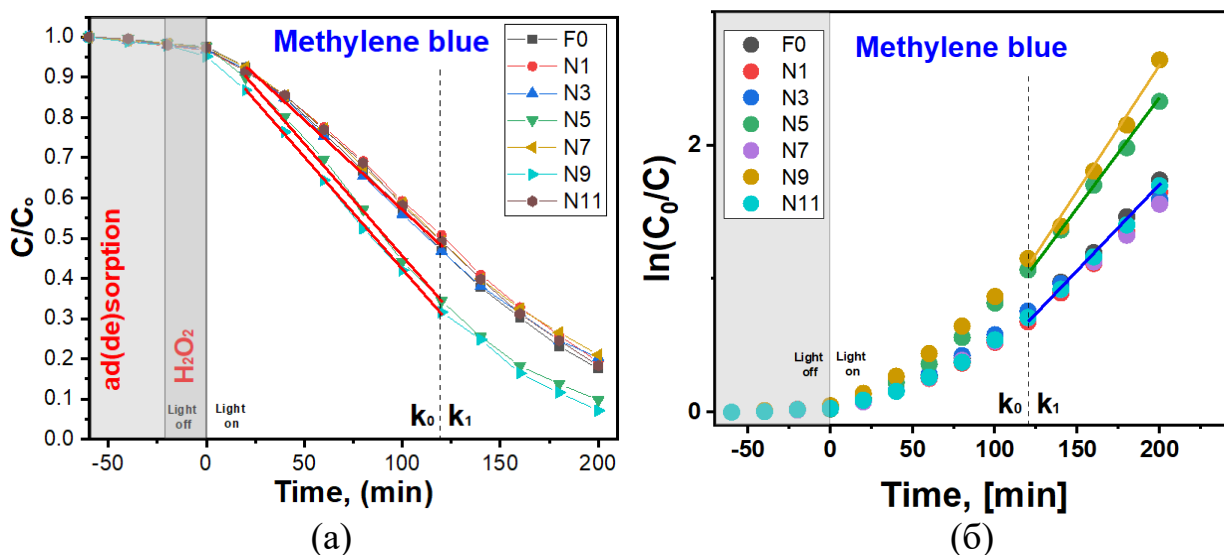


Рис.4.20. Залежність зміни відносної концентрації барвника МВ (а) та відповідно логарифму відносної концентрації від часу освітлення (б) для нанокompозитних систем складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Для всіх зразків характерна смуга поглинання метилен блакитного у видимій області прогресивно зменшується з часом опромінення, що вказує на безперервну деградацію молекул барвника. Помітного зсуву максимуму поглинання не спостерігається, що свідчить про те, що деградація відбувається переважно через руйнування хромофорної структури [223], а не простого молекулярного перетворення.

Загалом, для всіх зразків фіксуються дві зони деградації, які згідно моделі Ленгмюра-Гіншельвуда, описуються відмінними механізмами. Зокрема, для часового діапазону 0–120 хв має місце кінетична реакція фотокаталізу нульового порядку, на що вказують лінійні часові залежності зміни відносної концентрації барвника МВ (рис. 4.20, а) та характерні вигнуті залежності логарифму відносної концентрації від часу освітлення (рис. 4.20, б). Така ситуація, згідно моделі Ленгмюра-Гіншельвуда, зазвичай пов'язана із повним залученням активних центрів у процесі фотокаталізу і швидкість процесу обмежується лише кількістю генерованих світлом радикалів, а не наявністю речовини. Однак, в нашому випадку це також може бути пов'язано із позитивним дзета потенціалом поверхні каталізаторів в діапазоні (+12,4) – (+32,24) мВ для зразків різного ступеня

заміщення. Це зумовлює ефект електростатичного відштовхування катіонів барвника від поверхні каталізатора, чим пояснюється нульова адсорбція зафіксована в темновому режимі. В режимі освітлення це також може спричиняти обмежений доступ молекул барвника до поверхні каталізатора, що фіксується як фотокаталітична реакція нульового порядку. Відповідні значення швидкостей реакції k_0 в діапазоні $0,0041 - 0,0055 \text{ хв}^{-1}$ приведені в табл. 4.7, що є достатньо високим показником в умовах нейтральної реакційної суміші ($\text{pH}=7$). Максимальні показники швидкості реакції нульового порядку $0,0055 \text{ хв}^{-1}$ демонструють зразки N5 та N9, які вирізняються відповідно мінімальною шириною забороненої зони домінуючої фази фериту міді 2,82 еВ у випадку зразка N5 та мінімальними розмірами кристалітів 25,26 нм у випадку зразка N9.

Таблиця 4.7.

Кінетичні параметри для фотокаталітичної деградації барвників метилен блакитного та конго червоного за участю каталізатора $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, де k_0 – константа швидкості нульового порядку, k_1 – константа швидкості псевдопершого порядку, K – максимальна ефективність деградації.

зразок	Барвник						Барвник в суміші (MB+CR)			
	MB			CR			MB (MB+CR)		CR (MB+CR)	
	$k_0, \text{хв}^{-1}$	$k_1, \text{хв}^{-1}$	$K, \%$	$k_1, \text{хв}^{-1}$	$k_{1B}, \text{хв}^{-1}$	$K, \%$	$k_1, \text{хв}^{-1}$	$K, \%$	$k_1, \text{хв}^{-1}$	$K, \%$
N0	0,0046	0,0123	82,4	0,0068	0,0077	81,8	0,0028	54,7	0,0027	62,8
N1	0,0041	0,0121	80,8	0,0071	0,0069	81,8	0,0031	62,8	0,0026	66,9
N3	0,0045	0,0105	79,7	0,0072	0,007	83,6	0,0028	60,9	0,0026	66,1
N5	0,0055	0,0158	90,3	0,0083	0,0082	89,2	0,0033	65,5	0,0026	68,3
N7	0,0043	0,0106	79,0	0,0103	0,0068	89,4	0,0032	62,2	0,0026	67,0
N9	0,0055	0,0186	92,9	0,0116	0,0052	89,8	0,0041	72,7	0,0030	73,6
N11	0,0042	0,0124	81,7	0,0111	0,0071	89,2	0,0031	61,5	0,0025	67,0

Другий часовий діапазон 120–200 хв протікає вже за класичним механізмом реакції псевдопершого порядку зважаючи на зниження початкової концентрації метилен блакитного у фотокаталітичній суміші, що засвідчує відповідна лінійна динаміка зміни логарифму відносної концентрації від часу освітлення для усіх зразків (рис. 4.20, б). Тенденція щодо визначального впливу мінімальної ширини забороненої зони Nd заміщеного фериту міді 2,82 eV у випадку зразка N5, мінімальними розмірами кристалітів 25,26 нм у випадку зразка N9 та загалом наростаючий вплив вмісту в складі нанокмполімерів фази оксиду міді (II) з максимумом для N9 на швидкість перебігу фотокаталітичної деструкції метилен блакитного зберігається і на цьому часовому інтервалі. Зафіксовані значення швидкостей реакції k_1 0,0158 хв⁻¹ та 0,0186 хв⁻¹ для зразків N5 та N9 відповідно зумовлюють досягнення максимальних ступенів розкладу К метилен блакитного 90,3% і 92,9% для цих зразків.

Також слід відмітити, що всі маніпуляції із порошками зразків на всіх етапах фотокаталізу здійснювались шляхом керованого впливу на них зовнішнього магнітного поля, зважаючи на ініційоване нами формування їх магнітних властивостей, дослідження яких описано в 5 розділі роботи.

Таким чином, зафіксована результуюча фотокаталітична активність магнітокерованих нанокмполімерних каталізаторів $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ є синергетичним проявом впливу ряду наступних важливих факторів. Зокрема, для зразка N9 це є максимальний вміст активної в усьому видимому діапазоні випромінювання фази оксиду міді (II), яка забезпечує швидку генерацію особливо активних по відношенню до метилен блакитного супероксид радикалів, та максимальна кількість активних центрів каталізу, яка забезпечується високою дисперсністю матеріалу з мінімальними розмірами кристалітів. У випадку зразка N5 на перший план виступає сформована зонна структура каскадного типу з мінімальною шириною забороненої зони для домінуючої фази фериту, яка забезпечує відповідно вищу ефективність прямого поверхневого окиснення барвника через дірковий механізм.

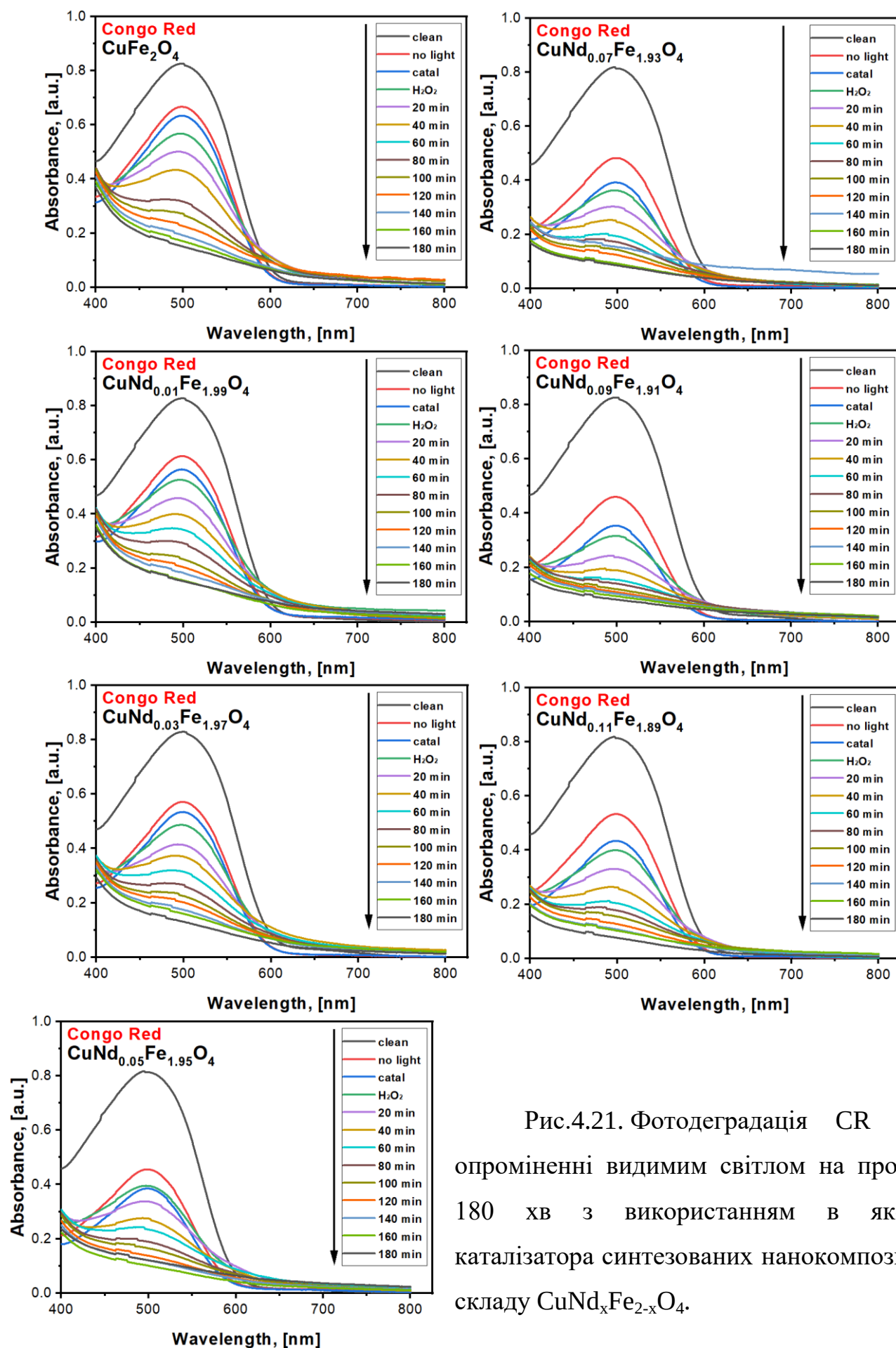


Рис.4.21. Фотодеградація CR при опроміненні видимим світлом на протязі 180 хв з використанням в якості каталізатора синтезованих нанокмполітіів складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

На рисунку 4.21 [140] представлено залежні від часу спектри поглинання конго червоного у присутності гідроген пероксиду та фотокаталізаторів нанокompозитної системи $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ під дією світлового опромінення видимого діапазону. Етап приготування відповідної фотокаталітичної суміші та її стабілізації в темновому режимі відповідав випадку метилен блакитного. На відміну від випадку барвника метилен блакитного катіонної природи, для конго червоного, який є типовим аніонним барвником, фіксується активна адсорбція на етапі приготування відповідної фотокаталітичної суміші та її стабілізації в темновому режимі. Даний ефект зумовлений активною електростатичною взаємодією позитивно зарядженої поверхні каталізатора і аніонів барвника. Сорбційний ефект підсилюється також за рахунок макропористої морфології композитів, яка ініційована ростом розвиненої дендритної структури матеріалів на етапі синтезу в результаті застосованого методу золь-гель автогоріння.

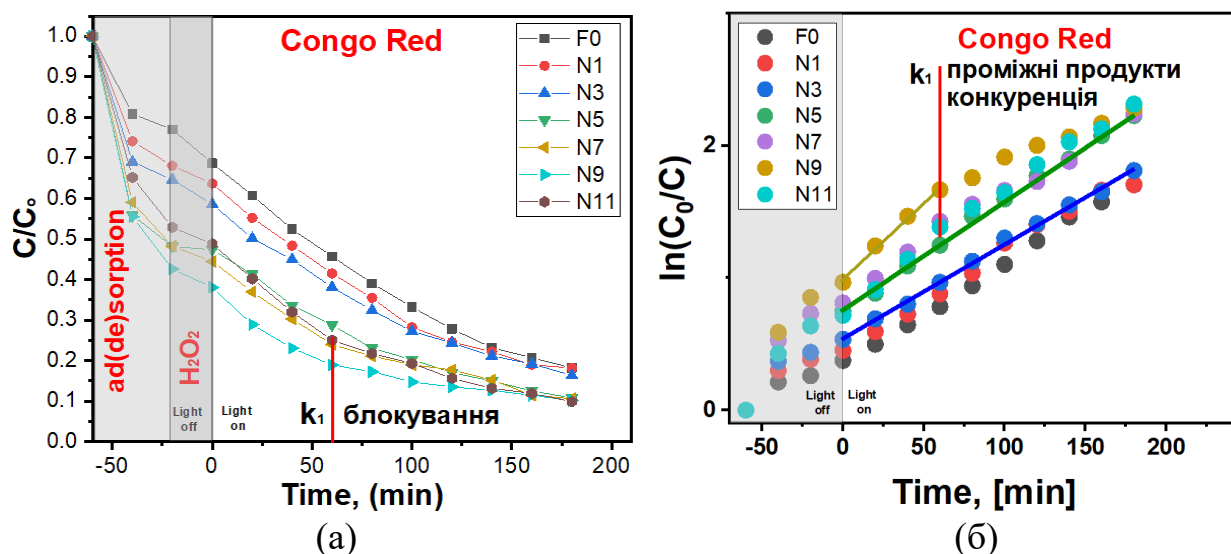


Рис.4.22. Залежність зміни відносної концентрації барвника CR (а) та відповідно логарифму відносної концентрації від часу освітлення (б) для нанокompозитних систем складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

На етапі введення в розчин гідрогену пероксиду фіксується часткове відновлення інтенсивності його забарвлення, зокрема для зразка N5 (рис. 4.22, а) з найвищим значенням дзета потенціалу +32,24 мВ. Це зумовлено конкуренцією

активних негативних дисоціатів гідрогену пероксиду за доступні центри позитивного заряду на поверхні каталізатора і, як наслідок, часткове витіснення аніонів барвника назад у розчин.

В режимі освітлення для всього часового діапазону 0–180 хв реакція фотокаталізу протікає за класичним механізмом реакції псевдопершого порядку, що засвідчує відповідна лінійна динаміка зміни логарифму відносної концентрації від часу освітлення для усіх зразків (рис. 4.22, б). Однак, для ряду зразків із вмістом катіонів неодиму від 0,07 до 0,11, які вирізняються підвищеною каталітичною активністю щодо фотодеструкції конго червоного (табл. 4.7) з швидкостями реакції в діапазоні $0,0103 - 0,0116 \text{ хв}^{-1}$ з максимумом для композиту N9, фіксується злам лінійної динаміки зміни логарифму відносної концентрації від часу освітлення для часового діапазону 60–180 хв (рис. 4.22, б). Ефект проявляє себе для зразків із мінімальними розмірами кристалітів домінуючої фази фериту міді 25,26–26,54 нм в ряду досліджуваних композитів, що пов'язано із частковим блокуванням їх фотокаталітично високоактивної поверхні продуктами розкладу конго червоного. У реакційній суміші швидко накопичуються проміжні високоактивні інтермедіати, а саме олігомери ароматичних кілець, які, маючи високу координаційну здатність, утворюють динамічний захисний шар на поверхні трикомпонентного каталізатора, знижуючи загалом його хімічну реакційну здатність. Згідно даних табл. 4.7 зниження швидкості фотокаталізу k_{1B} становить $\approx 50\%$ для часової зони блокування, зокрема для зразка N9 $k_{1B} = 0,0052 \text{ хв}^{-1}$ порівняно із вихідною швидкістю початкового етапу $k_1 = 0,0116 \text{ хв}^{-1}$.

Натомість, етапу блокування вдається уникнути у випадку зразка N5, який, незважаючи на також достатньо малі розміри кристалітів 27,06 нм, демонструє підвищену константу псевдопершого порядку $k_1 = 0,0083 \text{ хв}^{-1}$ впродовж всього часового діапазону процесу фотокаталізу порівняно із матеріалами з меншим ступенем заміщення катіонами Nd^{3+} .

Загалом, незважаючи на наявну часову зону пасивації поверхні для матеріалів із вмістом катіонів Nd^{3+} від 0,07 до 0,11 на пізніх стадіях процесу фотокаталізу, максимальний показник деструкції конго червоного 89,2–89,8%

зафіксований одразу для чотирьох наноккомпозитів із підвищеним вмістом як катіонів заміщення Nd^{3+} , так і додаткової фази CuO за умови мінімальних розмірів кристалітів 25,26-27,06 нм домінуючої фази фериту цих зразків. Найвищу фотокаталітичну активність, як і для випадку деструкції метилен блакитного, проявляє наноккомпозит номінального складу домінуючої фази $\text{CuNd}_{0,09}\text{Fe}_{1,91}\text{O}_4$ із максимальним вмістом оксиду міді (II), мінімальним розміром кристалітів та максимально напруженою сталою ґратки шпінельної структури, що вказує на ефективний електронний транспорт через формування великої кількості кисневих вакансій. Зразок N5 демонструє більш стабільний хід процесу фотокаталізу незважаючи на дещо меншу швидкість реакції псевдопершого порядку, яка однак лишається стабільною протягом всього застосованого часового інтервалу, що свідчить про вищу ефективність прямого поверхневого окиснення конго червоного через дірковий механізм. Цьому сприяє сформована зонна структура каскадного типу з мінімальною шириною забороненої зони для домінуючої фази фериту за умови достатньо високого вмісту додаткової фази оксиду міді та оптимальних розмірів кристалітів для уникнення пасивації інтермедіатами.

З метою дослідження фотокаталітичної активності синтезованих наноккомпозитів складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ в умовах складних реальних систем різноманітного катіонно-аніонного складу нами було сформовано модельну катіонно-аніонну реакційну суміш барвників метилен блакитного та конго червоного для порівняльного аналізу з окремо дослідженими відповідними системами. Умови формування суміші повністю відповідали умовам приготування окремих розчинів, а саму суміш отримували шляхом змішування половинних об'ємів вихідних розчинів окремих барвників з попередньо дослідженими концентраціями. Слід відмітити, що при змішуванні вихідних розчинів за умови $\text{pH}=7$ колір суміші прогнозовано змінився на стабільний фіолетовий без жодних ознак випадання осаду чи помутніння внаслідок формування нейтральних комплексів, що свідчить про правильно підібрані концентрації вихідних розчинів для проведення фотокаталітичних досліджень, результати яких представлені на рис. 4.23.

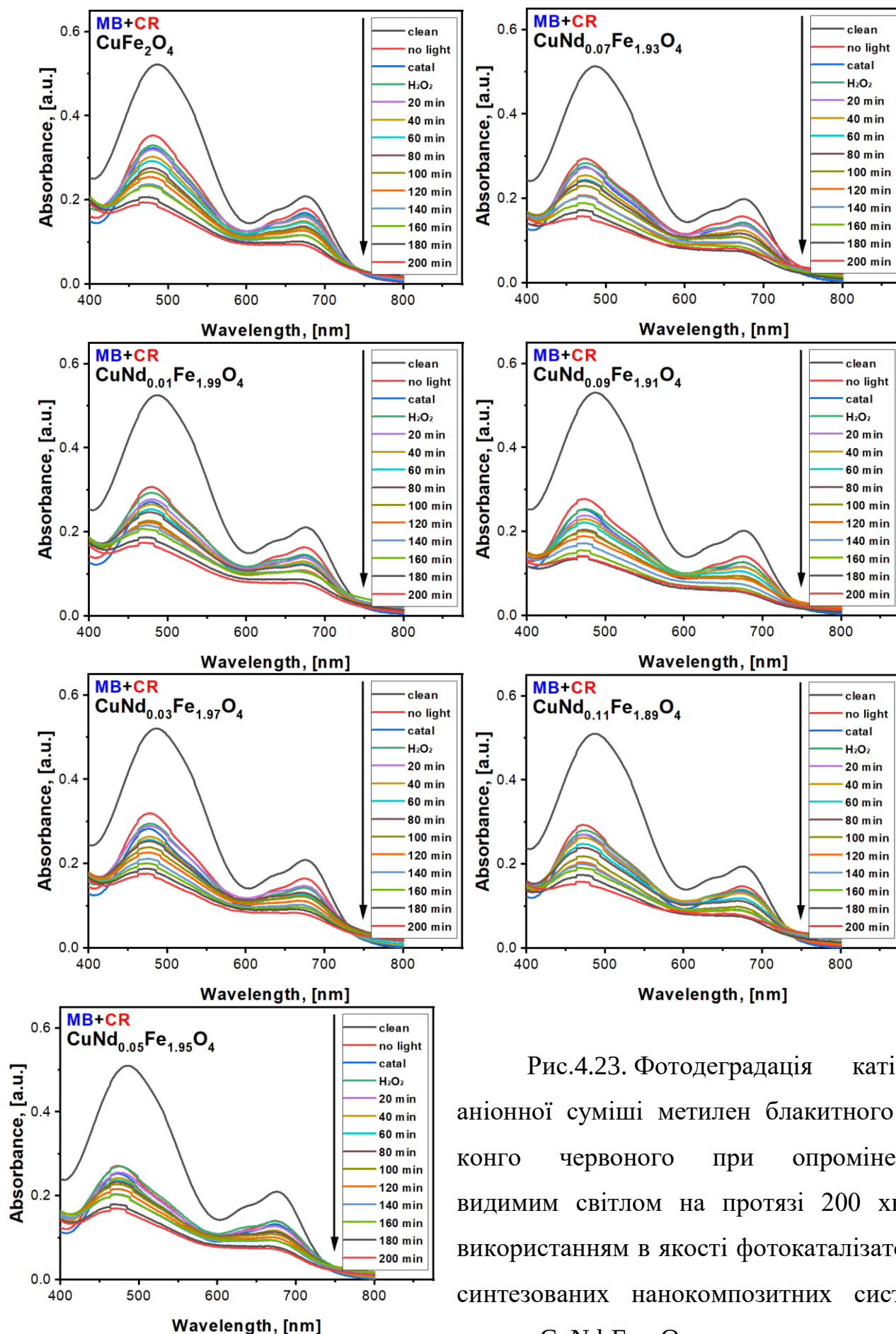


Рис.4.23. Фотодеградація катіон-аніонної суміші метилен блакитного та конго червоного при опроміненні видимим світлом на протязі 200 хв з використанням в якості фотокаталізатора синтезованих нанокompозитних систем складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Формування нейтральних катіон-аніонних комплексів на етапі темного режиму стабілізації реакційної суміші із введенням каталізатором забезпечує уникнення ефекту електростатичного відштовхування, яке мало місце для одинарного розчину метилен блакитного. Натомість, спостерігається ефект активної адсорбції обидвох типів барвників, як і для електрично стимульованої адсорбції у випадку одинарного розчину конго червоного. Це дозволяє стверджувати, що висока ефективність адсорбції в достатній мірі забезпечується сформованою макропористою морфологією композитів, утворення якої ініційовано ростом розвиненої дендритної структури матеріалів на етапі синтезу.

Введення в модельну катіон-аніонну суміш гідрогену пероксиду супроводжується частковим відновленням інтенсивності піку конго червоного для усіх зразків (рис. 4.24, в) і інтенсивності характерного піку метилен блакитного для окремих композитів, зокрема для зразка N5 (рис. 4.24, а) з найвищим значенням дзета потенціалу $+32,24$ мВ. Це, як і у випадку одинарного розчину конго червоного, зумовлено конкуренцією активних негативних дисоціатів гідрогену пероксиду за доступні центри позитивного заряду на поверхні каталізатора. Однак, для одинарного розчину конго червоного природа адсорбції його аніонів містила сильну електростатичну складову, що дозволило зафіксувати цей ефект лише для одного зразка N5. В даному випадку для формування нейтральних катіон-аніонних комплексів частково нівелює електростатичне притягання аніонної складової комплексу і, як наслідок, фіксуємо часткове витіснення аніонів барвника конго червоного назад у розчин уже для всіх складів нанокompозитів. Ситуація з частковим відновленням інтенсивності характерного піку метилен блакитного для окремих композитів не дозволяє зробити однозначних висновків щодо діючого механізму в цьому випадку. Однак, можна припустити, що свій вклад вносять також заряджені поверхні додаткових фаз, на які можуть сорбуватися катіонні складові великих нейтральних катіон-аніонних комплексів при початковій сорбції аніонного центру конго червоного на поверхню домінуючої фази фериту міді. В подальшому, десорбція може відбуватися як із збереженням структури комплексу, так і з його частковою

дисоціацією, що і фіксується як неоднозначна поведінка динаміки зміни характерного піку метилен блакитного для окремих композитів (рис. 4.24, а).

Також слід відмітити, що для приготовленої реакційної суміші з нейтральною реакцією спостерігалось взаємне придушення інтенсивності характерних піків поглинання (гіпохромний ефект) та незначний зсув їх максимумів поглинання для барвників метилен блакитного та конго червоного. Це підтверджує формування на етапі стабілізації суміші в темновому режимі розчинних міжмолекулярних іонних комплексів за рахунок сильних електростатичних взаємодій між аніонними сульфогрупами конго червоного та катіонною тіазиною структурою метилен блакитного. Формування стабільних темнових комплексів зумовлює просторове зближення молекул забруднювачів на активній поверхні нанокompозитів, що дозволяє прогнозувати подальший синхронний характер їх фотокаталітичної деструкції не як двох ізольованих барвників, а як один супрамолекулярний комплекс з відмінними властивостями.

В режимі освітлення для всього часового діапазону 0–200 хв реакція фотокаталізу протікає нерівномірно для нанокompозитів усіх складів, що засвідчує відповідна динаміка зміни логарифмів відносної концентрації від часу освітлення для усіх зразків як для випадку метилен блакитного, так і для випадку конго червоного (рис. 4.24, б, г). Слід відмітити, що зафіксований ефект сильніше проявляється саме для метилен блакитного, очевидно в силу його легшої деструкції порівняно із конго червоним. Прояв своєрідного запізнення для конго червоного чітко фіксується на прикладі зразка N9 на побудованих часових залежностях константи псевдопершого порядку для окремих 20 хв проміжках фіксації інтенсивностей характеристичних піків обидвох барвників в суміші (рис. 4.25, г). Цей графік також демонструє високосинхронний характер деструкції обидвох барвників незважаючи на нелінійність процесу фотокаталізу, що підтверджує припущення, що каталізатор діє не лише на окремі барвники в суміші, а й ефективно розкладає новостворені супрамолекулярні комплекси складної катіон-аніонної природи, хоча і з дещо зниженими усередненими

швидкостями реакції псевдопершого порядку, які є типово нижчими порівняно із фотокаталізом одинарних розчинів (табл. 4.7).

Прояв високосинхронного характеру на фоні зафіксованої нелінійності процесу можна також пояснити розвиненою макропористою агломератною структурою нанокompatитів, що забезпечує своєрідні локальні фотокаталітичні мікрореактори в яких відбувається одночасна деструкція супрамолекулярних комплексів з поступовим надходженням їх нових порцій.

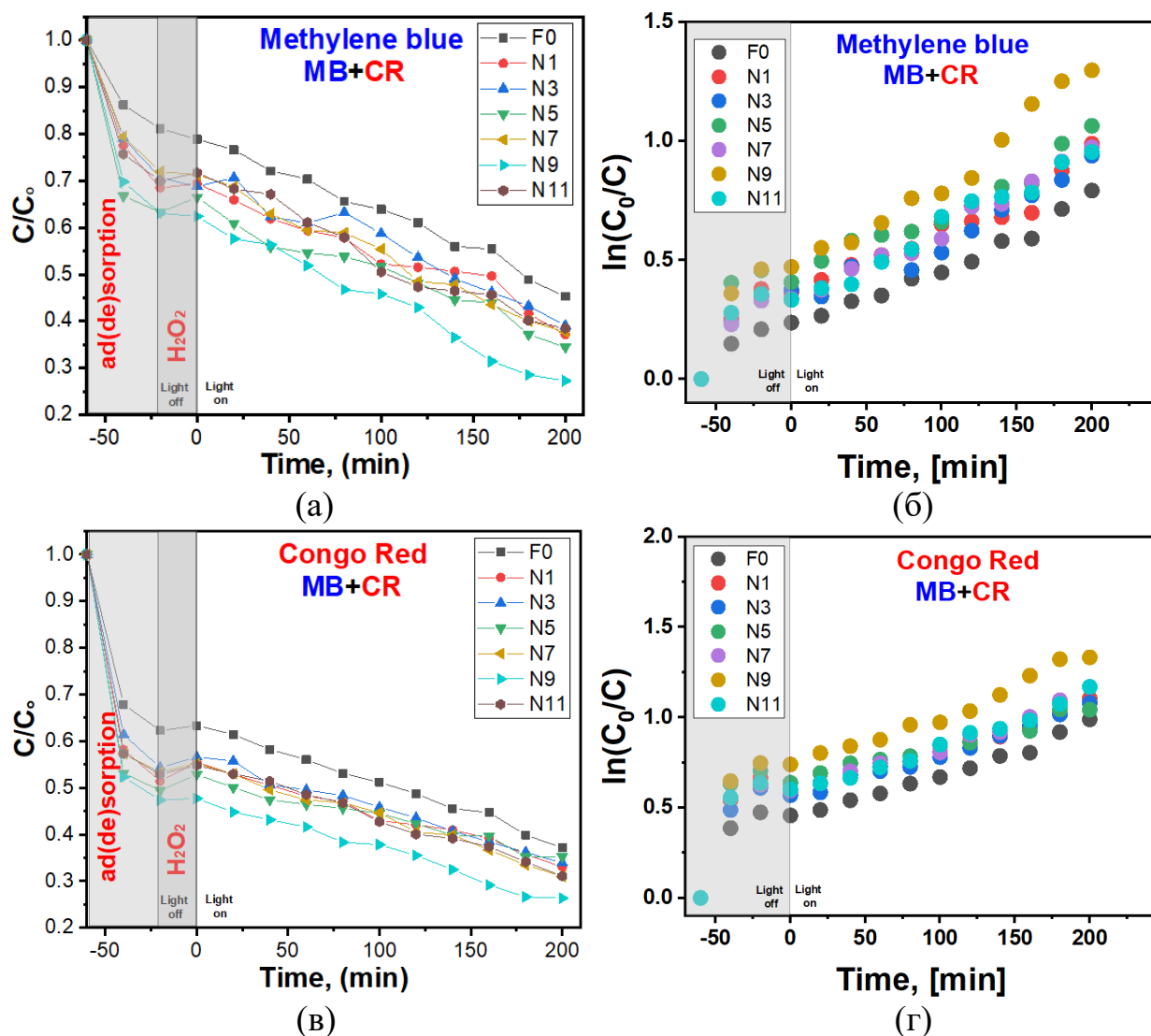


Рис.4.24. Залежності зміни відносної концентрації барвників MB (а) і CR (в) та відповідно логарифмів їх відносної концентрації (б) і (г) від часу освітлення для нанокompatитних систем складу $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ за умови процесу їх сумісної фотодеградації в катіон-аніонній суміші цих барвників.

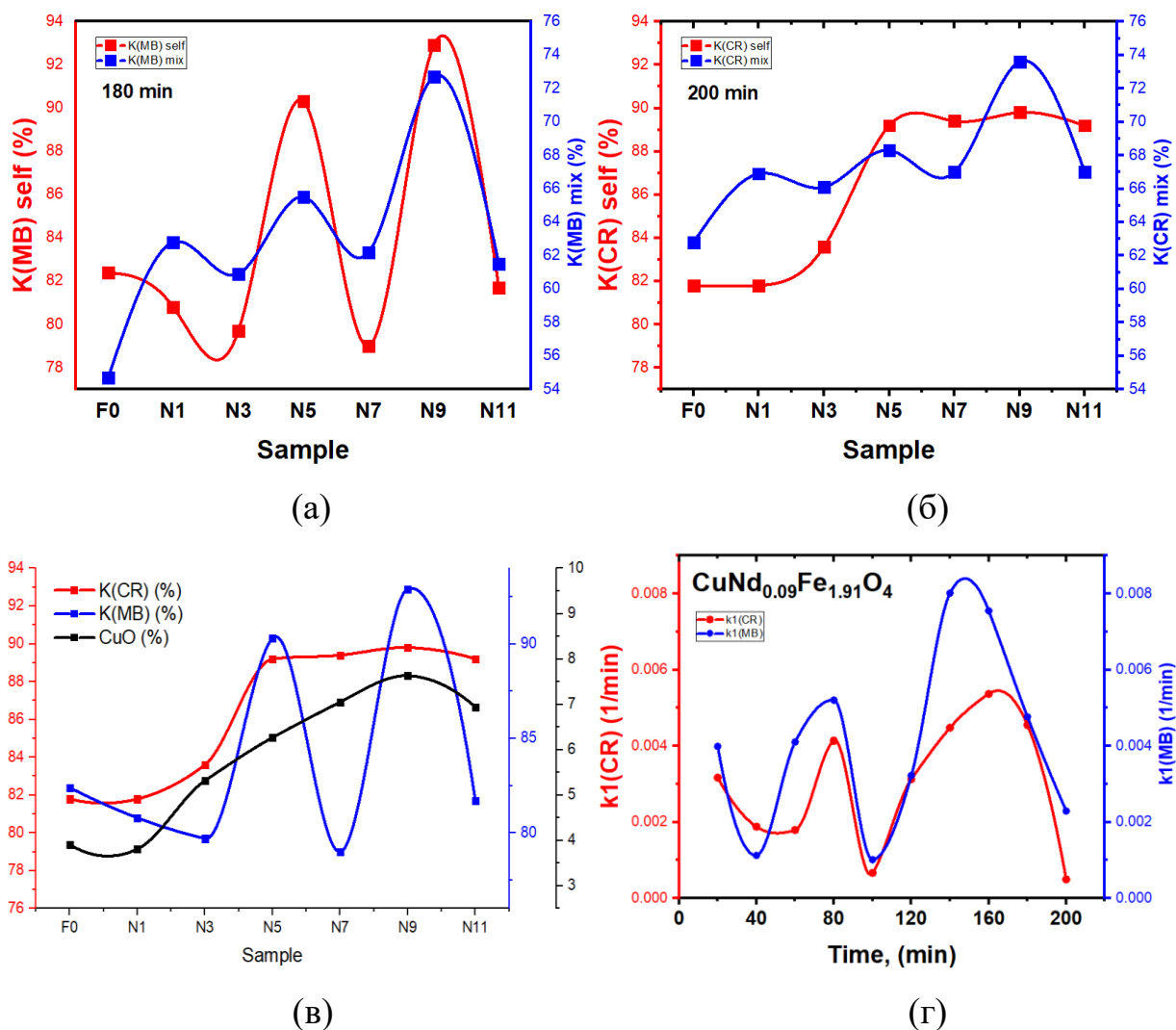


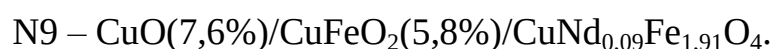
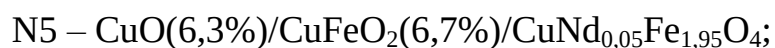
Рис.4.25. Порівняльна динаміка зміни максимального ступеня деградації для барвників метилен блакитного (а) і конго червоного (б) в одинарних розчинах та в катіон-аніонній суміші; динаміка їх зміни в одинарних розчинах в порівнянні із наростаючим вмістом фази оксиду міді при заміщенні домінуючої фази фериту міді катіонами Nd^{3+} (в); типова (N9) високосинхронна нелінійна динаміка зміни константи реакції псевдопершого порядку обидвох барвників у реакційній катіон-аніонній суміші (г).

Однак, внаслідок розмірного ефекту для супрамолекулярних утворень в катіон-аніонній суміші вони можуть короткочасно бути блоковані, що і фіксується у вигляді синхронних періодів затухання і пришвидшення фотокаталітичної реакції для обох типів хромофор згідно зниженню інтенсивності відповідних характеристичних піків. Найвищу фотокаталітичну активність знову

демонструють зразки N9 та N5. Зокрема, для зразка N9 зафіксовано значення швидкостей реакцій відповідно $0,0041 \text{ хв}^{-1}$ для метилен блакитного та $0,0030 \text{ хв}^{-1}$ для конго червоного із досягненням приблизно однакового ступеня їх максимальної деградації порядку $\approx 73\%$ (рис. 25, а, б).

Зниження максимального ступеня деградації обидвох барвників порівняно із фотокаталізом їх одинарних розчинів (табл. 4.7) становить порядку $\approx 20\%$. При цьому, усереднені значення швидкостей реакції фотокаталізу зазнають практично чотириразового зменшення порівняно із максимальними значеннями констант реакції псевдопершого порядку на етапах максимально швидкого перебігу фотодеструкції відповідних барвників у одинарних розчинах.

Аналізуючи кореляцію максимального ступеня деградації для барвників метилен блакитного і конго червоного в одинарних розчинах порівняно із наростаючим вмістом фази оксиду міді при заміщенні домінуючої фази фериту міді катіонами Nd^{3+} (рис. 4.25, в), слід відзначити її визначальний вплив на формування фотокаталітичної активності нанокомпозитів відповідних складів. Розмірний ефект для ряду заміщень Nd^{3+} від 0,05 до 0,11 ат.од., їх морфологічні характеристики та формування оптимізованого трикомпонентного подвійного гетеропереходу другого типу (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон спричиняє синергетичний ефект складнозалежного взаємного підсилення фотокаталітичної активності нанокомпозитів окремих складів:



РОЗДІЛ 5. ТЕРМОМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ МІДІ І Nd-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Магнітна гіпертермія – це малоінвазивний терапевтичний метод, який привернув увагу завдячуючи своєму потенціалу в лікуванні раку. Схвалена для клінічного використання в Європі у 2011 році, магнітна гіпертермія ґрунтується на здатності магнітних наночастинок перетворювати енергію змінного магнітного поля на локалізоване тепло. Це забезпечує цілеспрямовану термічну абляцію пухлинних тканин при мінімізації системних побічних ефектів [224-227]. Ефективність нагрівання магнітних наночастинок кількісно описується питомою швидкістю поглинання (SAR) та власною потужністю втрат (ILP), які залежать як від зовнішніх чинників (напруженість і частота поля), так і від внутрішніх параметрів – характеристик активного матеріалу [228, 229]. З числа внутрішніх параметрів критичний вплив на механізми дисипації енергії, а саме на релаксацію Неєля та Броуна, чинять такі фізичні характеристики як намагніченість насичення (M_s), коерцитивна сила (H_c), константа анізотропії (K) та суперпарамагнітна поведінка [230-232]. Ефективна генерація тепла потребує тонкого балансу між цими властивостями, адаптованими до умов змінного магнітного поля та біологічного середовища. Сучасні дослідження підкреслюють, що такі структурні особливості, як розмір частинок, кристалічність та магнітна анізотропія, безпосередньо впливають на термомагнітний відгук [233, 234]. Не менш важливою є колоїдна стабільність дисперсій наночастинок, яка визначає їхній біорозподіл, утримання в тканинах та рівномірність нагрівання *in vivo*. Дзета-потенціал, як ключовий показник колоїдної стабільності, широко використовується для оцінки електростатичних взаємодій, що запобігають агрегації та підтримують дисперсність [235, 236]. Агрегація змінює гідродинамічний розмір і динаміку релаксації, що часто призводить до зниження SAR через пригнічення броунівського руху та нерівномірні профілі нагріву [237].

Попри значний прогрес, комплексне розуміння того, як внутрішні магнітні властивості та колоїдна поведінка спільно впливають на ефективність нагрівання,

залишається обмеженим – особливо для феритів, що містять рідкоземельні елементи. Введення Nd^{3+} спричиняє зміни в розподілі катіонів та поверхневому заряді, впливаючи як на магнітні, так і на колоїдні характеристики системи. Шляхом зміни вмісту Nd^{3+} , ми прагнемо з'ясувати взаємозв'язки «структура-властивість-ефективність», що визначають їх терромагнітну поведінку.

5.1. Магнітні та індукційні теплові властивості мідного фериту

Для вивчення терромагнітної поведінки феритів міді було проведено дослідження магнітних наночастинок CuFe_2O_4 синтезованих методом золь-гель автогоріння [27]. Вимірювання методом вібраційної магнітометрії (рис. 5.1) демонструють вплив температури відпалу на магнітні властивості наночастинок CuFe_2O_4 . Намагніченість насичення (M_S) помітно зростає з 23,39 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ для невідпаленого зразка до 58,01 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ після відпалу при 400°C , що свідчить про посилення магнітного впорядкування та покращення кристалічності. Однак, при 800°C значення M_S знижується до 37,85 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, що, ймовірно, зумовлено ростом частинок, поверхневими ефектами або частковими фазовими змінами. Коерцитивна сила (H_C) стабільно зростає в процесі відпалу — від 415,5 E (RT) до 768,1 E (800°C), що відображає зміни магнітної анізотропії та доменної структури.

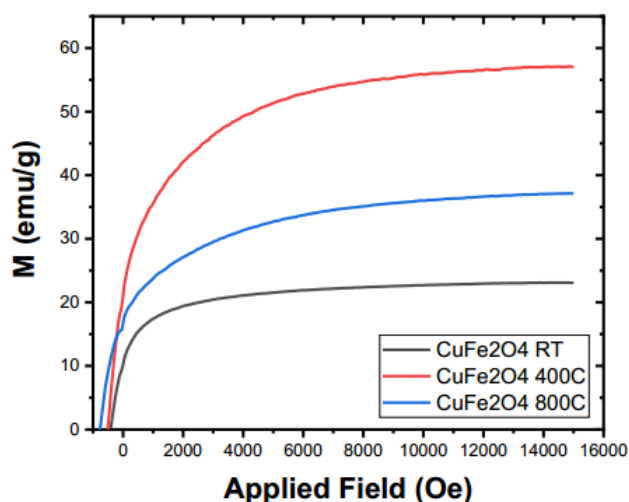


Рис.5.1. Криві намагніченості (VSM) наночастинок CuFe_2O_4 .

На рис. 5.2 представлено криві нагріву колоїдних наночастинок CuFe_2O_4 (синтезованих без відпалу та відпалених при 400°C і 800°C), протестованих під дією змінного магнітного поля напруженістю $23,8 \text{ кА/м}$ та частотою 357 кГц .

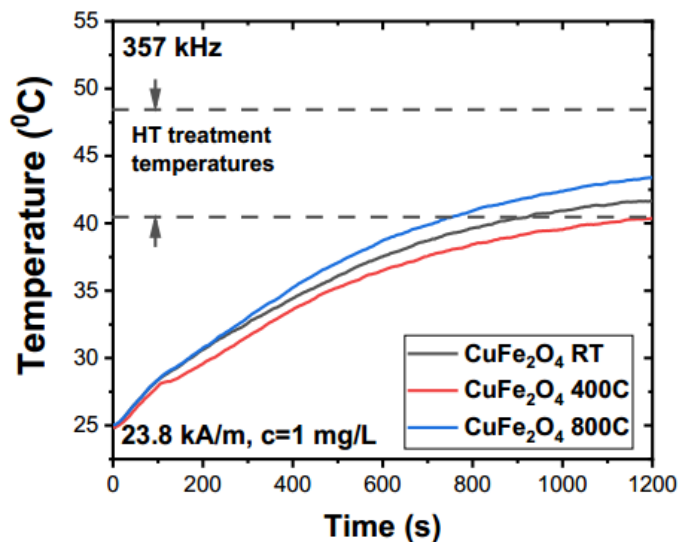


Рис.5.2. Криві термічного відгуку колоїдних наночастинок CuFe_2O_4 (RT та відпалених при 400°C і 800°C) (змінне магнітне поле $23,8 \text{ кА/м}$ та 357 кГц).

Кожен із цих зразків оцінювали при концентрації 1 мг/л [238]. Для імітації умов, наближених до живих тканин, зразки були дисперговані в агаровій матриці. Дослідження показують, що агар у концентрації до $4 \text{ мас.}\%$ має пористість і щільність, подібну до м'яких тканин [239]. Тому в даній роботі використовували агар у концентрації $2 \text{ мас.}\%$. Приготування цих емульсійних зразків у агарі проводили за методикою, описаною Серантесом та співавт. [240]. Спочатку зразок поміщали в ультразвукову ванну з гарячою водою (70°C) на 10 хвилин. Після цього в емульсію додавали 4 мг агару (виробництва Sigma-Aldrich), забезпечуючи кінцеву концентрацію агару $2 \text{ мас.}\%$ без зміни концентрації самої емульсії. Отриманий рідкий зразок піддавали додатковому ультразвуковому обробленню протягом 60 хвилин для досягнення рівномірної дисперсії. Потім суміш швидко переносили у спеціально розроблений тримач, розташований у центрі електромагніту. Для забезпечення точності вимірювань SAR було вкрай важливо підтримувати сталий об'єм зразка в усіх тестах.

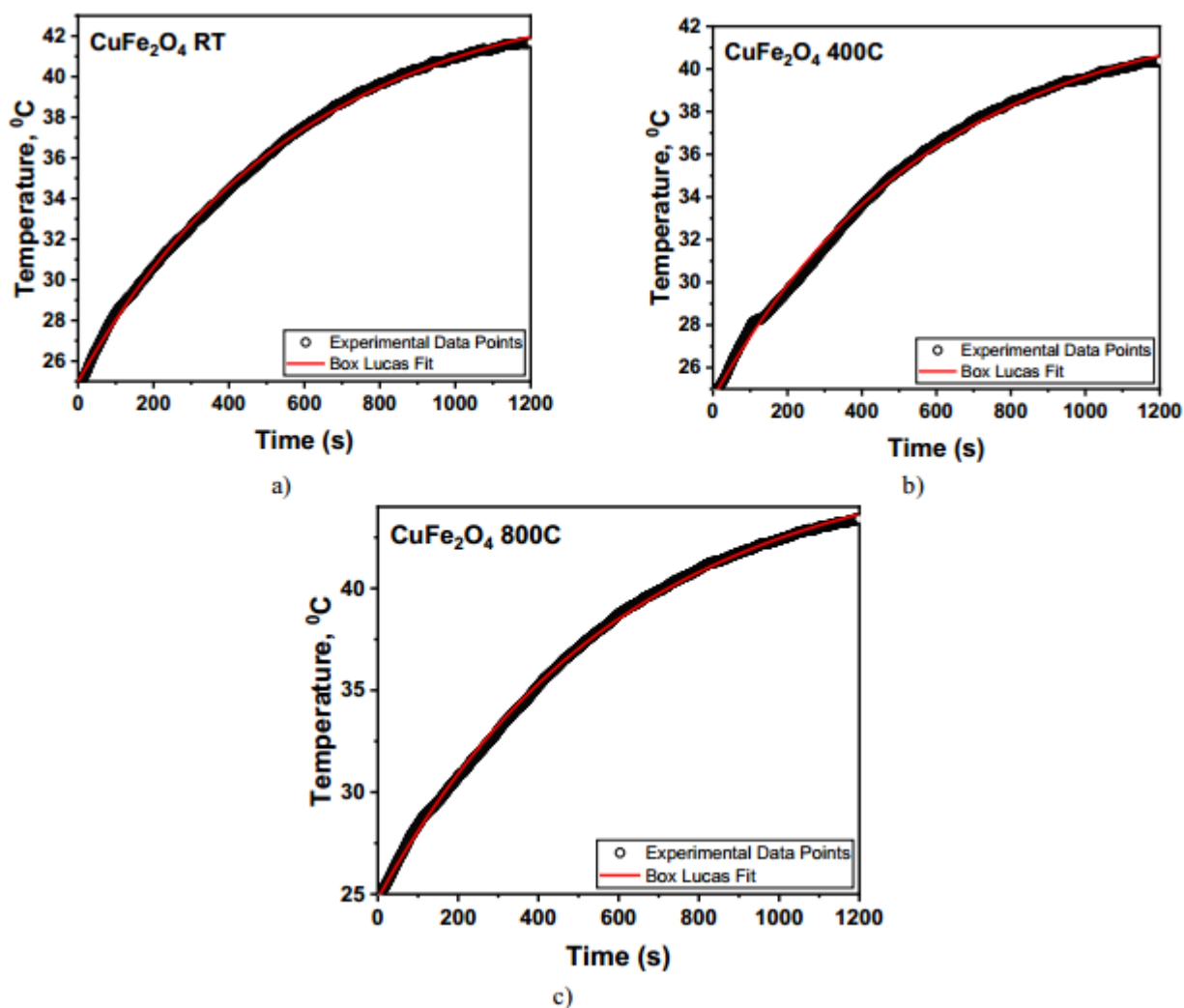


Рис.5.3. Апроксимація методом Бокса-Лукаса кривих зростання температури від часу для синтезованих наночастинок CuFe_2O_4 (RT та відпалених при 400 $^{\circ}\text{C}$ і 800 $^{\circ}\text{C}$), (змінне магнітне поле 23,8 кА/м та 357 кГц).

Для аналізу кривих термічного відгуку колоїдних наночастинок CuFe_2O_4 (RT та відпалених при 400 $^{\circ}\text{C}$ і 800 $^{\circ}\text{C}$), які виміряні під дією змінного магнітного поля, було застосовано два підходи: метод Бокса-Лукаса [241-244] та метод охолодження Ньютона (закон Ньютона-Ріхмана) [245, 246].

Метод Бокса-Лукаса (рис. 5.3) застосовується для визначення питомої швидкості поглинання (SAR) за наступним рівнянням [241-243]:

$$T(t) = a[1 - \exp(-b(t - t_0))] \quad (5.1)$$

У цьому контексті t_0 позначає початкове зміщення часу (в нашому випадку 20 секунд), тоді як a та b є параметрами, отриманими в результаті підгонки

рівняння Бокса-Лукаса до експериментальних даних. Параметр a відповідає максимальному підвищенню температури, тоді як b відображає ефективну швидкість нагрівання.

Питома швидкість поглинання (SAR), яка кількісно визначає тепло, що розсіюється на одиницю маси магнітного матеріалу, розраховувалася на основі параметрів Бокса-Люкаса:

$$SAR_{Box-Lucas} = \frac{M_s}{M_n} \times C(a \times b), \quad (5.2)$$

де C – питома теплоємність середовища (для концентрації 2 мас.% розчину агару $C = 4.13 \text{ Дж г}^{-1} \text{ °C}^{-1}$), M_s маса суспензії (1,5 г), а M_n маса наночастинок у суспензії (0,01 г).

Власна потужність втрат (ILP) [243]:

$$ILP = \frac{SAR}{H^2 f} \quad (5.3)$$

де H – напруженість поля в кА/м, f — частота в кГц, а значення SAR підставляється у Вт/кг.

Згідно із законом охолодження Ньютона, зміна температури зразка з часом при впливі змінного магнітного поля в неадіабатичних умовах може бути описана наступним рівнянням [245, 246]:

$$T = T_0 + \Delta T_{max} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right] \quad (5.4)$$

Параметри апроксимації, отримані в результаті цього процесу (рис. 5.4), а саме максимальне зростання температури T_{max} та стала часу τ , потім використовуються для розрахунку значення SAR:

$$SAR = \frac{C \Delta T_{max}}{\tau} \left(\frac{m_{sample} + m_{media}}{m_{sample}} \right) \quad (5.5)$$

де m_{media} – маса 2 мас.% розчину агару $C = 4.13 \text{ Дж г}^{-1} \text{ °C}^{-1}$), m_{sample} – маса наночастинок у суспензії.

Розраховані значення SAR за моделями методу Бокса-Лукаса та методу охолодження Ньютона наведені в таблиці 5.1. Розбіжність між значеннями SAR, отриманими за допомогою цих методів виникає через фундаментальні відмінності врахування генерації та втрат тепла під час експериментів з магнітної гіпертермії.

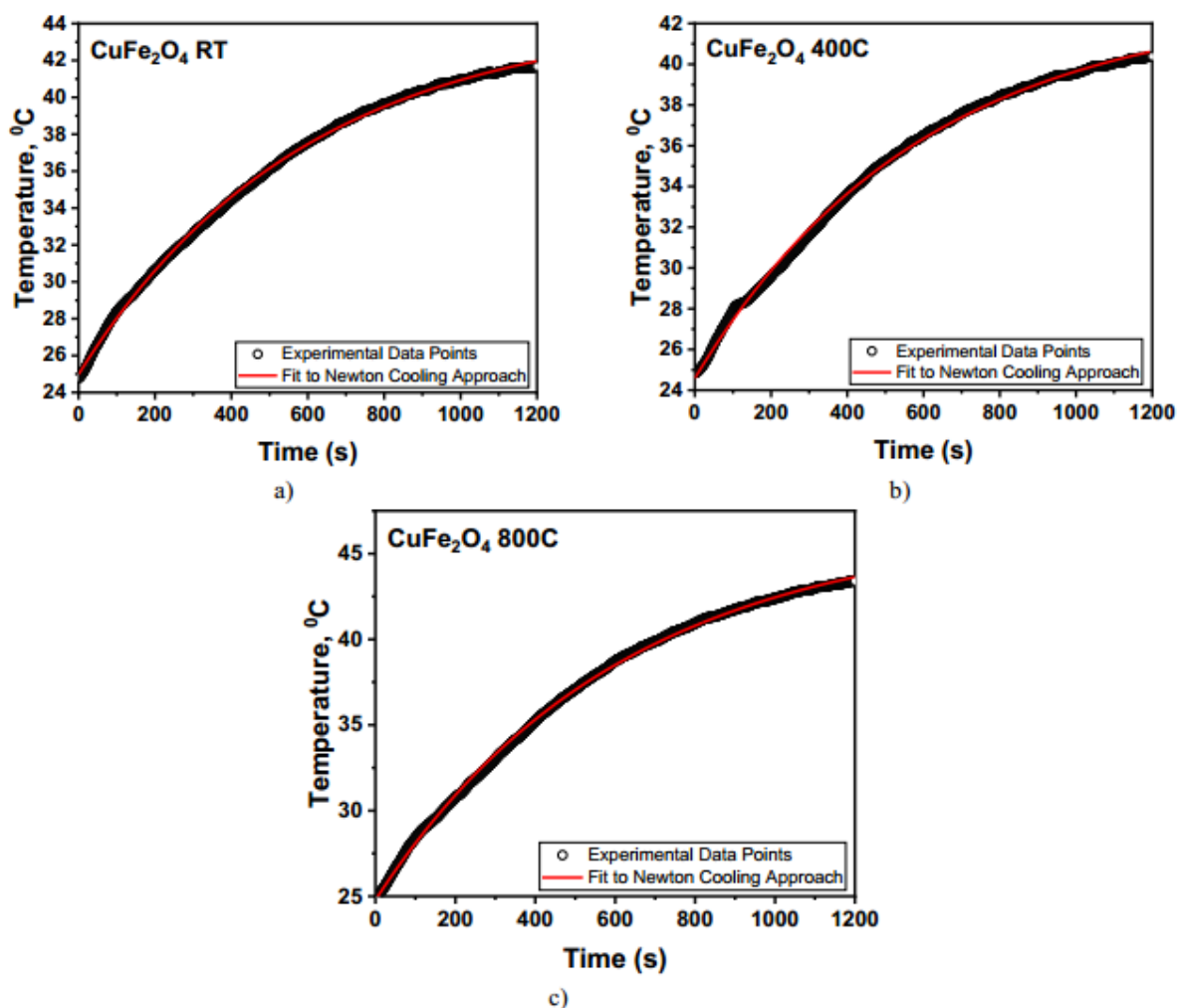


Рис.5.4. Апроксимація за методом охолодження Ньютона часової залежності кривої зростання температури для синтезованих магнітних наночастинок CuFe_2O_4 (RT та відпалених при 400 $^{\circ}\text{C}$ і 800 $^{\circ}\text{C}$), виміряних під дією змінного магнітного поля 23,8 кА/м та 357 кГц.

У підході на основі закону охолодження Ньютона розрахунок SAR базується на початковому нахилі кривої залежності температури від часу, виходячи з припущення про мінімальні втрати тепла в навколишнє середовище на ранніх стадіях нагрівання. Цей метод фокусується на початковій швидкості підвищення температури і часто не враховує енергію, що втрачається в довкілля протягом усього експерименту. Як наслідок, він має тенденцію недооцінювати фактичну кількість тепла, що генерується наночастинками, що призводить до типово нижчих значень SAR. При порівнянні отриманих значень SAR для наночастинок CuFe_2O_4 із даними, опублікованими за результатами клінічних

випробувань магнітної гіпертермії, стає очевидним, що синтезовані матеріали демонструють перспективну ефективність нагрівання. Клінічні дослідження зазвичай вимагають значень SAR у діапазоні 10–100 Вт/г для досягнення ефективного нагріву пухлини за безпечних параметрів магнітного поля (зазвичай нижче 15 кА/м та 500 кГц), мінімізуючи при цьому пошкодження навколишніх здорових тканин.

Таблиця 5.1.

Питома швидкість поглинання (SAR) та власна потужність втрат (ILP) для наночастинок CuFe_2O_4 (RT та відпалених при 400°C і 800°C), отримані за допомогою методу Бокса-Лукаса та методу охолодження Ньютона.

Метод Бокса-Лукаса			Підхід на основі закону охолодження Ньютона	
Зразок	SAR, Вт/г	ILP, нГн·м ² /кг	SAR, Вт/г	ILP, нГн·м ² /кг
CuFe_2O_4 RT	31,43	0,155	20,67	0,102
CuFe_2O_4 400C	30,21	0,149	19,42	0,096
CuFe_2O_4 800C	31,79	0,157	22,38	0,111

Досліджені в цій роботі наночастинок CuFe_2O_4 виявляють значення SAR близько 30–32 Вт/г (за апроксимацією Бокса-Лукаса), що впевнено позиціонує їх у нижньому та середньому клінічному діапазоні. Незважаючи на те, що наночастинок оксиду заліза (наприклад, Fe_3O_4) найчастіше використовуються в клінічній практиці завдяки їхній доведеній біосумісності, порівняння ефективності SAR фериту міді разом із його регульованими магнітними властивостями, свідчить про те, що він може слугувати життєздатною альтернативою або допоміжним матеріалом у майбутніх методах лікування гіпертермією.

Таким чином, в ході проведених досліджень було систематично проаналізовано магнітні наночастинок CuFe_2O_4 з метою оцінки їхнього

потенціалу для застосування в магнітній гіпертермії. Структурна характеристика методом рентгенівської дифракції (XRD) підтвердила фазовий перехід від кубічної ($Fd\bar{3}m$) до тетрагональної ($I41/amd$) структури в процесі відпалу, тоді як ТЕМ-мікроскопія виявила однорідну морфологію та нанорозмірний стан частинок. Магнітні вимірювання за допомогою вібраційної магнітометрії продемонстрували, що температура відпалу суттєво впливає на намагніченість насичення та коерцитивну силу, безпосередньо визначаючи параметри нагрівання в змінному магнітному полі. Значення SAR $\sim 30\text{--}32$ Вт/г та ILP $\sim 1,5\text{--}1,6$ нГн·м²/кг, отримані за моделями Бокса–Лукаса та охолодження Ньютона, показали, що наночастинки виявляють ефективний індукційний нагрів, причому відпалені зразки зберігають або дещо покращують термічні характеристики. Отримані результати підкреслюють, що система фериту міді CuFe_2O_4 є перспективною для магнітотермальної терапії завдяки регульованим властивостям, які можуть бути додатково оптимізовані для біомедичних застосувань. Можливі напрямки подальших досліджень можуть бути зосереджені на підвищенні біосумісності, вивченні характеристик *in vivo* та потенціалу клінічного впровадження.

5.2. Вплив заміщення неодимом на магнітні властивості, термомагнітну відповідь та колоїдну поведінку Nd-вмісного мідного фериту

З точки зору магнітної гіпертермії, помірне заміщення неодимом посилює магнітокристалічну анізотропію та сприяє ефективній дисипації енергії через релаксацію Неєля. Однак, надмірне введення Nd^{3+} може призвести до структурного розупорядкування, послаблення магнітного зв'язку та зниження ефективності нагрівання.

Магнітні властивості наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ були систематично досліджені при кімнатній температурі за допомогою вібраційного магнітометра [68, 247]. Зокрема, на рис. 5.5 представлено петлі гістерезису залежності намагніченості (M) матеріалів від прикладеного зовнішнього магнітного поля (H). Усі зразки демонструють чітко виражені петлі гістерезису, які є характерними для

феримагнітних матеріалів. Намагніченість насичення (M_s), залишкова намагніченість (M_r) та коерцитивна сила (H_c) були визначені з кривих $M-H$, а результати узагальнені в таблиці 5.2. Спостережувані значення M_s знаходяться в діапазоні від 37,4 до 62,1 А·м²/кг, причому найвища намагніченість зафіксована для зразка з 5 ат.% заміщенням неодимом (N5). Це зростання намагнічуваності насичення M_s при помірних рівнях легування, ймовірно, зумовлене оптимізованим перерозподілом катіонів між тетраедричними (A) та октаедричними (B) вузлами, що покращує надобмінні взаємодії. При вищих рівнях заміщення зниження M_s може бути наслідком посилення магнітного розбавлення або розупорядкування спінів, пов'язаного із входженням більших за розміром і магнітно менш пов'язаних іонів Nd^{3+} .

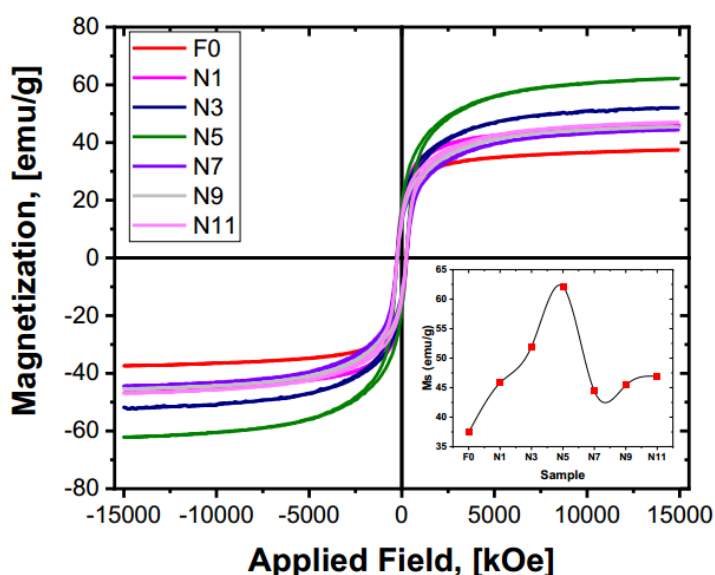


Рис.5.5. Петлі гістерезису залежності намагніченості (M) від прикладеного магнітного поля (H) зразків $CuNd_xFe_{2-x}O_4$ при кімнатній температурі.

Для подальшої оцінки магнітної поведінки були розраховані коефіцієнт прямокутності (M_r/M_s) та ефективність коерцитивності (H_c/M_r) (табл. 5.2). Коефіцієнт прямокутності, визначений як відношення залишкової намагніченості (M_r) до намагніченості насичення (M_s), для композитних зразків $CuNd_xFe_{2-x}O_4$ знаходився в межах від 0,27 до 0,38. Значення, що суттєво нижчі за 0,5, зазвичай вказують на наявність багатодомених або псевдододомених частинок, де

перемагнічування відбувається шляхом руху доменних стінок, а не когерентного обертання [248, 249].

Константа магнітокристалічної анізотропії K була оцінена за [250]:

$$K = \frac{H_c \times M_s}{0.96} \quad (5.6)$$

Ця модель, адаптована з підходу Стонера-Вольфарта [251], припускає наявність незв'язаних, хаотично орієнтованих однодоменних частинок. Розраховані значення константи магнітної анізотропії K знаходяться в діапазоні від 0.56×10^5 до 0.87×10^5 ерг/см³, що підтверджує помірний внесок анізотропії, який впливає на величину коерцитивного поля.

Таблица 5.2.

Магнітні параметри зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ отримані за допомогою вимірювань VSM при кімнатній температурі.

Зразок	M_s , [А·м ² /кг]	M_r , [А·м ² /кг]	H_c , [Е]	M_R/M_S	$K \times 10^5$, [ерг/см ³]	H_C/M_R	μ_{eff} , [μ_B /ат.од.]
N0	37,42	14,13	265,92	0,38	0,56	18,82	1,60
N1	45,81	17,56	272,27	0,38	0,70	15,51	1,97
N3	51,96	15,16	243,80	0,29	0,72	16,09	2,25
N5	62,11	17,50	247,66	0,28	0,87	14,16	2,71
N7	44,40	11,83	256,70	0,27	0,65	21,71	1,95
N9	45,40	12,58	236,16	0,28	0,61	18,77	2,01
N11	46,91	14,42	243,98	0,31	0,65	16,92	2,09

M_S – намагніченість насичення; M_R – залишкова намагніченість; H_C – коерцитивна сила;

T_C – температура Кюрі; M_R/M_S – коефіцієнт прямокутності; K – константа магнітної анізотропії;

H_C/M_R – коефіцієнт ефективності коерцитивності; μ_{eff} – ефективний магнітний момент на формульну одиницю.

Ефективний магнітний момент на формульну одиницю μ_{eff} також був оцінений за формулою [250]:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{M_s \times M_w}{5585} \quad (5.7)$$

де M_w – молярна маса $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, а 5585 – коефіцієнт перерахунку в $\mu_B/\text{ф.о.}$. Розраховані значення μ_{eff} охоплюють діапазон від 1,60 до 2,71 μ_B , що відображає композиційну модуляцію магнітної підґратки.

Для кращого розуміння анізотропії наночастинок криві намагніченості були проаналізовані в області високих полів ($H > 2000$ Е) з використанням закону наближення до насичення (LAS) [251, 252]. Цей метод добре працює для кубічних магнітних матеріалів, де у сильних магнітних полях рух доменних стінок є мінімальним, а намагніченість зростає переважно за рахунок обертання магнітних моментів.

Модель LAS виражається наступним чином [250, 252]:

$$M = M_S \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + kH \quad (5.8)$$

У даному випадку: доданок a/H враховує мікроструктурні дефекти, пористість та внутрішні напруження; b/H^2 пов'язаний з енергією магнітокристалічної анізотропії; kH представляє індукований полем парамагнітний внесок, релевантний лише для дуже сильних полів або підвищених температур.

Для підтвердження цього підходу експериментальні криві $M(H)$ для всіх зразків були апроксимовані за допомогою вищенаведеного виразу. Параметр b використовувався для оцінки константи анізотропії K_1 згідно [250, 252]:

$$K_1 = \mu_0 M_S \sqrt{\frac{105b}{8}} \quad (5.9)$$

Результати апроксимації, включаючи отримані значення a , b , k , M_S та відповідні коефіцієнти детермінації (R^2), представлені в таблиці 5.3. Графіки апроксимації, показані на рис. 5.6, демонструють відмінне узгодження ($R^2 \approx 0.99$), що свідчить про ефективність моделі LAS для опису поведінки намагніченості заміщених неодимом феритів у сильних полях.

Константа магнітної анізотропії (K) наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ була оцінена двома методами: один базується на апроксимації LAS у сильних полях, а інший – на основі коерцитивної сили (H_c).

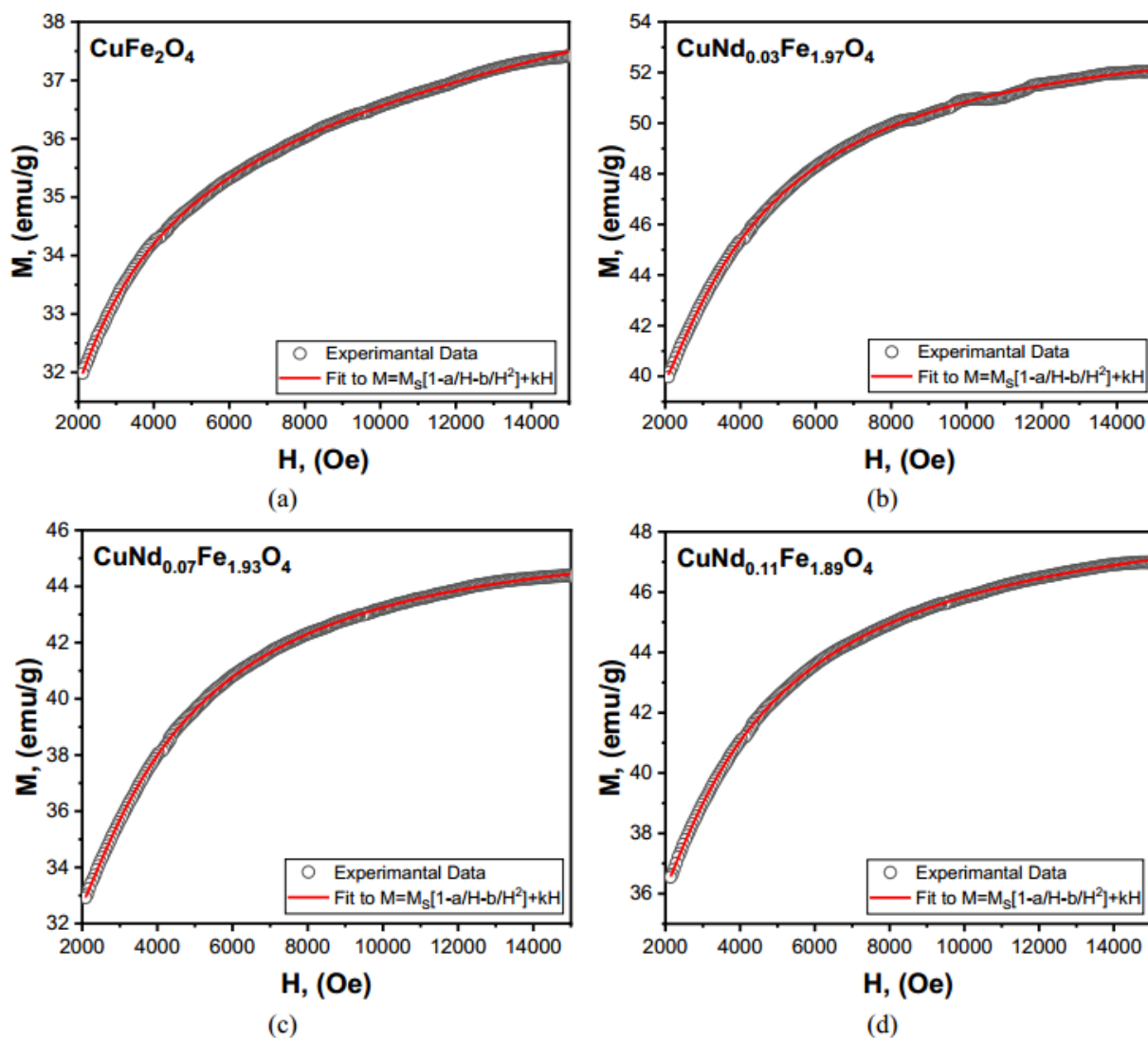


Рис.5.6. Апроксимація кривих $M(H)$ для зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ в діапазоні сильних полів за допомогою закону наближення до насичення (LAS).

Магнітна анізотропія визначає, наскільки легко змінюється напрямок намагніченості, а порівняння цих двох методів допомагає з'ясувати, які чинники впливають на цю властивість. Метод на основі коерцитивності ґрунтується на моделі Стонера–Вольфарта і використовує H_c та M_s для оцінки K . Хоча цей підхід є простим, він відображає не лише внутрішню магнітокристалічну анізотропію, але й зовнішні чинники, такі як форма частинок, нерівності поверхні та взаємодія між частинками. Більше того, модель передбачає ідеальні умови – нульову температуру, когерентне обертання та відсутність міжчастинкових ефектів, – які рідко зустрічаються в реальних системах наночастинок. Як наслідок, значення K ,

отримані таким чином, часто представляють ефективну анізотропію і можуть бути завищеними.

Навпаки, метод LAS аналізує те, як намагніченість наближається до насичення у сильних магнітних полях, де незворотні процеси, такі як рух доменних стінок, зведені до мінімуму. Отримана за допомогою LAS константа K_1 пов'язана з обертанням магнітних моментів проти анізотропії кристала і менше залежить від зовнішніх ефектів. Тому вона вважається більш точною оцінкою саме внутрішньої магнітокристалічної анізотропії.

Як показано в табл. 5.3, обидва методи виявляють подібні тенденції при заміщенні Nd: константа анізотропії зростає до значення заміщення $x = 0,05$, після чого зменшується. Така поведінка свідчить про те, що помірний вміст Nd посилює анізотропію – ймовірно, шляхом внесення локальних структурних спотворень, – тоді як надмірне заміщення порушує магнітний порядок і знижує анізотропію.

Таблиця 5.3.

Параметри, отримані в результаті апроксимації методом LAS, та розрахована константа анізотропії K_1 для зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Зразок	M_s , $\text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	a , E	$b \times 10^3$, E^2	$k \times 10^{-5}$, $\text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг} \cdot \text{E}$	R^2	$K_1, \times 10^5$ [ерг/см ³]	τ_N , $\times 10^{-9}$ с
CuFe_2O_4	36,86	379 ± 5	-184 ± 8	$10,22 \pm 0,17$	0,99	0,14	6,11
$\text{CuNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	45,94	484 ± 9	-311 ± 10	$9,60 \pm 0,39$	0,99	0,20	5,23
$\text{CuNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	56,25	935 ± 7	-707 ± 12	$5,44 \pm 0,42$	0,99	0,31	16,75
$\text{CuNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	66,95	931 ± 3	-679 ± 6	$5,27 \pm 0,26$	0,99	0,37	14,00
$\text{CuNd}_{0,07}\text{Fe}_{1,93}\text{O}_4$	48,59	1055 ± 4	-810 ± 7	$6,01 \pm 0,24$	0,99	0,28	6,89
$\text{CuNd}_{0,09}\text{Fe}_{1,91}\text{O}_4$	49,70	966 ± 3	-701 ± 6	$8,05 \pm 0,19$	0,99	0,28	22,10
$\text{CuNd}_{0,11}\text{Fe}_{1,89}\text{O}_4$	49,97	868 ± 3	-632 ± 6	$1,02 \pm 0,19$	0,99	0,27	7,84

Для кращого розуміння механізмів дисипації магнітної енергії, що лежать в основі ефективності гіпертермії, для всіх складів $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ було оцінено час

релаксації Неєля (τ_N) [253]. Релаксація Неєля описує термічно активовану переорієнтацію магнітних моментів всередині односторонніх наночастинок, що зумовлена подоланням енергетичного бар'єру анізотропії. Це домінуючий механізм у твердих і в'язких середовищах, де броунівське обертання пригнічене.

Час релаксації Неєля (τ_N) визначається як [254]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (5.10)$$

де τ_0 – характеристичний час (приблизно 10^{-9} с), K – константа магнітокристалічної анізотропії (у Дж/м³), V – об'єм магнітного ядра наночастинки, k_B – константа Больцмана (1.38×10^{-23} Дж/К), T – абсолютна температура (300 К).

Для даного аналізу константа анізотропії K була взята з результатів апроксимації LAS у високих полях, оскільки вона забезпечує більш точну оцінку внутрішнього магнітокристалічного внеску порівняно з підходом на основі коерцитивності. Об'єм частинки V розраховувався за припущення про сферичну геометрію з використанням середнього розміру кристалітів d , отриманого за допомогою XRD аналізу :

$$V = \frac{\pi}{6} d^3 \quad (5.11)$$

Розраховані значення τ_N потім порівнювалися з характерним періодом прикладеного змінного магнітного поля (AMF), $\tau_{AMF} = 1/f$, де $f = 357$ кГц (тобто $\tau_{AMF} \approx 2,8$ мкс).

Якщо $\tau_N \ll \tau_{AMF}$, намагніченість частинки може ефективно слідувати за осциляціями поля, що призводить до високих значень SAR через релаксацію Неєля. Навпаки, більші значення τ_N вказують на зниження ефективності релаксації та меншу дисипацію тепла.

Як узагальнено в таблиці 5.3, часи релаксації Неєля (τ_N) для серії $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ охоплюють вузький наносекундний діапазон – приблизно від $5,23 \times 10^{-9}$ с до $22,10 \times 10^{-9}$ с, що свідчить про швидку релаксаційну поведінку для всіх складів. Цей динамічний діапазон визначається сукупним впливом магнітокристалічної

анізотропії (K_1) та об'єму частинок, які безпосередньо впливають на бар'єр теплової енергії ($KV/k_B T$) для перемагнічування.

Час релаксації демонструє нелінійну залежність від вмісту Nd, що тісно відображає еволюцію константи анізотропії. Наприклад, зразок із $x = 0,09$ виявляє найдовший τ_N (22,10 нс) завдяки відносно великому розміру частинок у поєднанні з помірною анізотропією ($K_1 = 0,28 \times 10^5$ ерг/см³). Навпаки, зразки з меншим K_1 та/або меншим діаметром – такі як CuFe_2O_4 ($x = 0$) та $x = 0,01$ – демонструють коротші значення τ_N (6,11 нс та 5,23 нс відповідно), що вказує на більш швидкі флуктуації магнітного моменту. Цікаво, що зразки з $x = 0,03$ та 0,11 демонструють проміжні значення τ_N (16,75 та 7,84 нс відповідно), що свідчить про сприятливий баланс між анізотропією та розміром для ефективної дисипації енергії та відкриті можливості для ефективної їх кореляції. Ці значення потрапляють в оптимальне вікно релаксації для магнітної гіпертермії під дією змінного магнітного поля напруженістю 23,8 кА/м та частотою 357 кГц, де очікується, що τ_N буде порівняним із періодом цього поля ($1/f \approx 2,8$ мкс). Хоча жоден із зразків не досягає мікросекундного режиму, відношення τ_N/τ_{AMF} залишається достатньо низьким, щоб забезпечити ефективне нагрівання на основі релаксації Неєля в клінічному діапазоні частот.

Склад із $x = 0,05$, що характеризується високою анізотропією ($K_1 = 0,37 \times 10^5$ ерг/см³) та помірним значенням τ_N (14,00 нс), добре узгоджується з його високими показниками SAR. Це підтверджує важливість точно налаштованої магнітної анізотропії для максимізації виходу тепла при гіпертермії. Отримані результати свідчать про те, що помірне заміщення неодимом (Nd) дозволяє прецизійно контролювати режим релаксації Неєля. Це дає стратегію для конструювання наночастинок шпінельних феритів з оптимізованим термічним відгуком для біомедичних застосувань.

Колоїдна стабільність є ключовим фактором, що впливає на ефективність та біосумісність магнітних наночастинок, особливо в магнітній гіпертермії [227]. Дзета-потенціал відображає електростатичний потенціал на площині ковзання між поверхнею частинки та навколишньою рідиною. Він широко

використовується для оцінки стабільності колоїдних дисперсій. Високі абсолютні значення дзета-потенціалу (позитивні або негативні) вказують на сильне відштовхування між частинками, що зменшує агрегацію та покращує стабільність дисперсії. Навпаки, значення, близькі до нуля, свідчать про низьку стабільність і схильність частинок до агрегації.

У контексті магнітної гіпертермії стабільні дисперсії допомагають забезпечити рівномірне виділення тепла, знижують ризик локального перегріву та сприяють стабільному контролю температури під час лікування. Крім того, у біологічних системах добре дисперговані наночастинки демонструють триваліший час циркуляції та меншу швидкість виведення ретикулоендотеліальною системою. Агрегація впливає не лише на біорозподіл, а й на ефективність нагрівання, змінюючи ефективний гідродинамічний діаметр і зменшуючи внесок броунівської релаксації, що потенційно знижує питому швидкість поглинання (SAR).

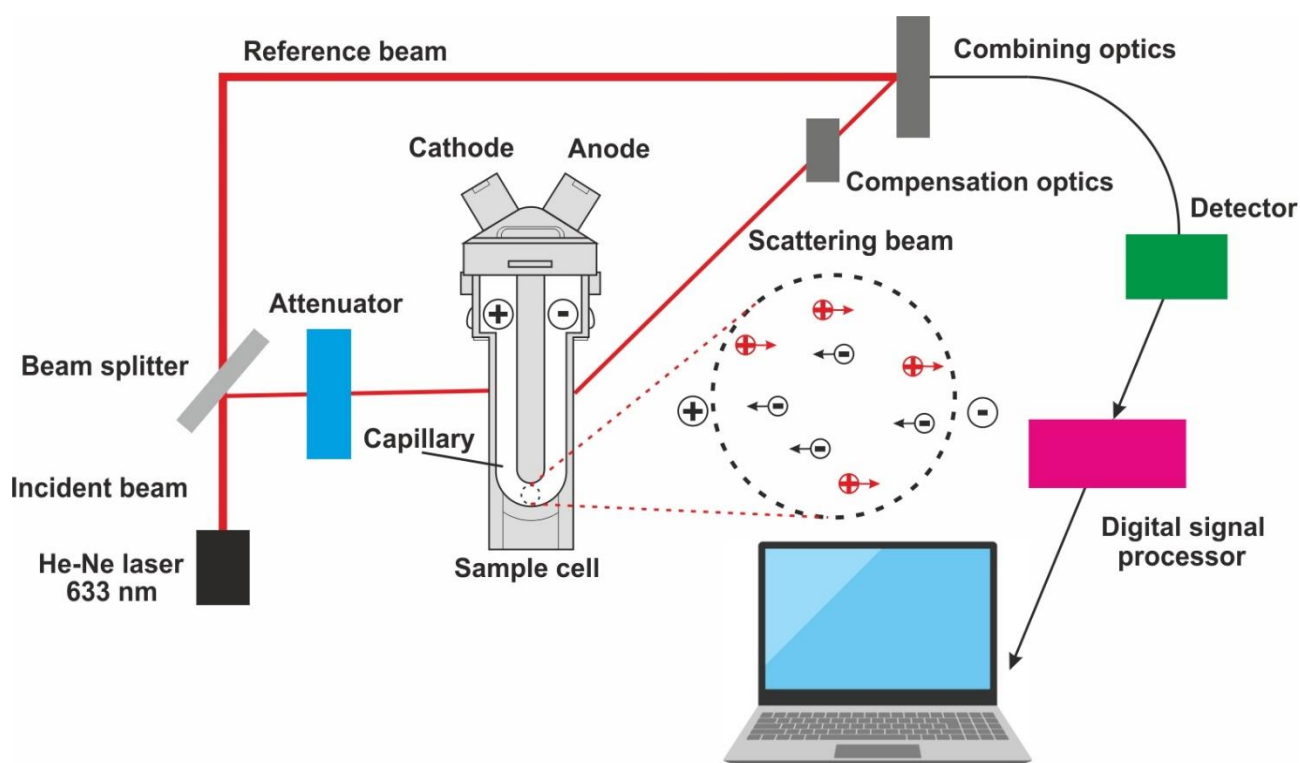


Рис.5.7. Схема установки для електрофоретичного розсіювання світла, використаної для вимірювання дзета-потенціалу, що ілюструє принцип міграції частинок під дією прикладеного електричного поля.

Дзета-потенціал вимірювали методом електрофоретичного розсіювання світла [255]. Суспензії наночастинок вводили в кювету з капілярними електродами та прикладали зовнішнє електричне поле. Заряджені частинки рухалися до протилежно зарядженого електрода зі швидкістю, пропорційною їхній електрофоретичній рухливості (μ_e), яку визначали за доплерівським зсувом розсіяного лазерного світла (рис. 5.7).

Дзета-потенціал розраховували за наближенням Смолуховського [256]:

$$\zeta = \frac{\mu_e \times \eta}{\varepsilon} \quad (5.12)$$

де ζ – дзета-потенціал (у Вольтах, В); μ_e – електрофоретична рухливість (у $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); η – динамічна в'язкість дисперсійного середовища ($\text{Па} \cdot \text{с}$); ε – діелектрична проникність середовища (Ф/м), що визначається як $\varepsilon = \varepsilon_0 \times \varepsilon_r$. Тут ε_0 – електрична стала (діелектрична проникність вакууму, $8,854 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$), а ε_r – відносна діелектрична проникність води ($\approx 78,5$ при 25°C).

Вимірювання дзета-потенціалу наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ виявили нелінійну залежність від вмісту неодиму, що підкреслює чутливість поверхневого заряду до змін хімічного складу (рис. 5.8). Нелегований зразок CuFe_2O_4 продемонстрував помірний позитивний дзета-потенціал $+12,40 \text{ мВ}$, що вказує на обмежене електростатичне відштовхування та помірну схильність до агрегації у водних дисперсіях. При початковому заміщенні іонами Nd^{3+} ($x = 0,01\text{--}0,05$) дзета-потенціал значно зріс, досягнувши максимуму $+32,24 \text{ мВ}$ при $x = 0,05$. Це зростання пояснюється змінами в хімії поверхні, зумовленими неодимом, такими як зміна процесів протонування–депротонування поверхневих гідроксильних груп, модифікація подвійного електричного шару та зсуви в рівновазі поверхневого комплексоутворення. Більший іонний радіус і тривалентний заряд Nd^{3+} також впливають на локальне координаційне оточення та стабілізують більш рівномірну структуру поверхні, що призводить до збільшення поверхневого заряду та колоїдної стабільності. Ці ефекти є особливо сприятливими для застосувань у магнітній гіпертермії, де добре дисперговані наночастинок мінімізують диполь-дипольні взаємодії, спричинені агрегацією, та забезпечують ефективні механізми нагрівання через релаксацію Броуна та Неєля.

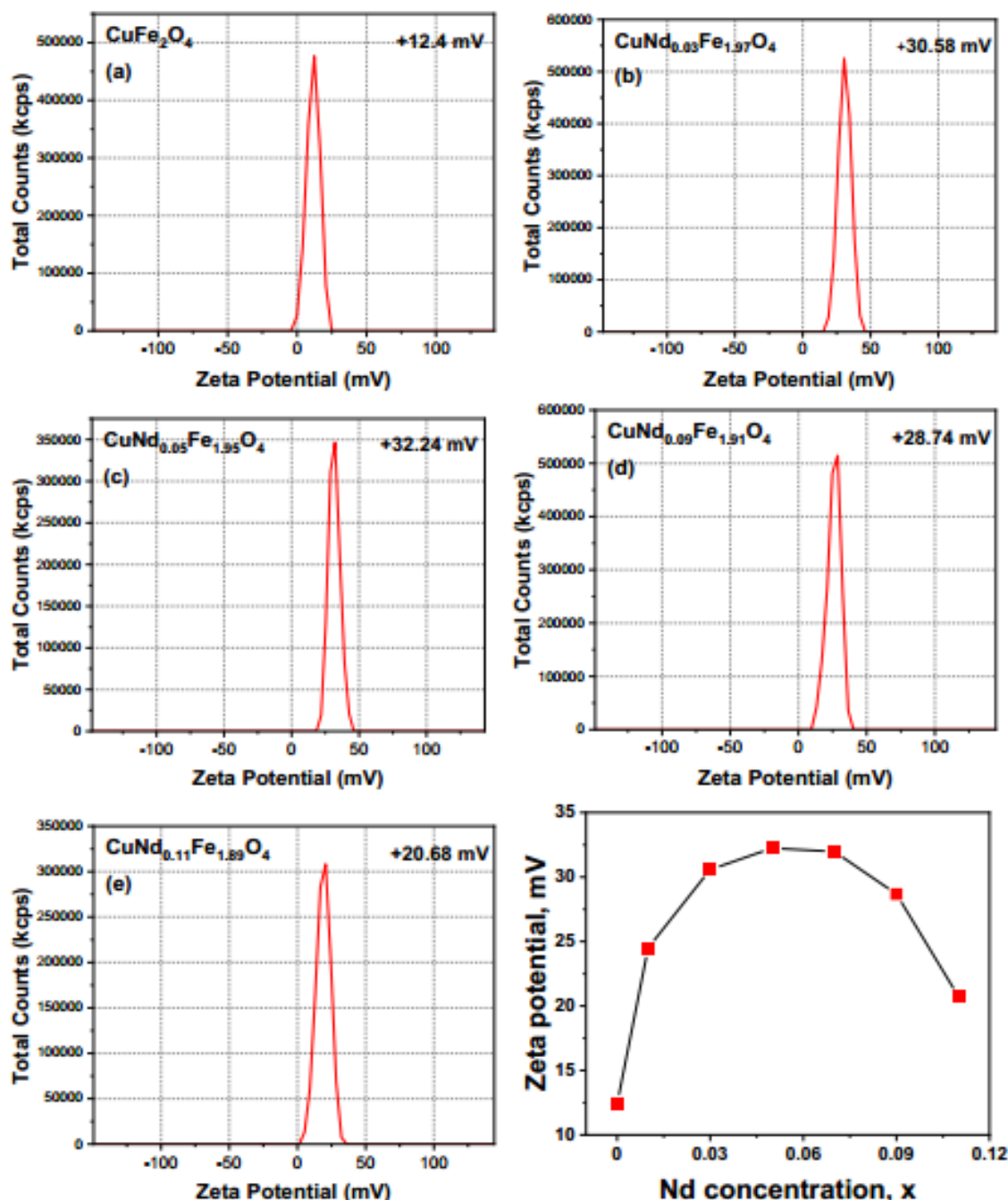


Рис.5.8. Дзета-потенціал зразків $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

При вищих рівнях заміщення ($x \geq 0,07$) дзета-потенціал помітно знизився, впавши до +20,68 мВ для $x = 0,11$. Це свідчить про те, що надмірне введення Nd^{3+} спричиняє розупорядкування поверхні, напруження ґратки або насичення центрів компенсації заряду. Крім того, збагачені неодимом домени або часткова сегрегація на поверхні можуть змінювати гідратні оболонки та зменшувати електростатичне відштовхування через екранування заряду та реконструкцію

поверхні. Такі зміни погіршують колоїдну стабільність, підвищують імовірність агрегації частинок і негативно впливають на гомогенність нагрівання та терапевтичну ефективність.

Поведінку наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ при індукційному нагріві оцінювали шляхом прикладання змінного магнітного поля з амплітудою 23,8 кА/м та частотою 357 кГц [27]. Як показано на рисунку 5.9, часові профілі температури для зразків із різним вмістом неодиму ($x = 0,00\text{--}0,11$) виявляють відмінності у швидкості нагрівання та температурах насичення, що підкреслює вплив складу та термічної обробки на ефективність перетворення магнітної енергії.

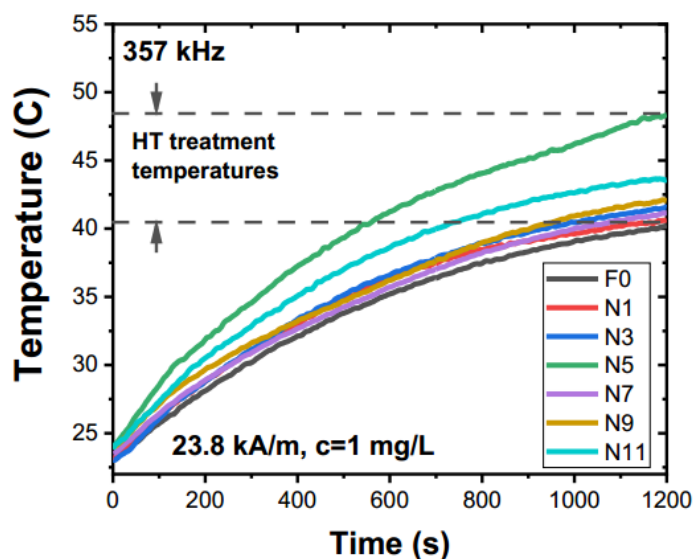


Рис.5.9. Часові криві нагріву наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, отримані в змінному магнітному полі 23,8 кА/м та 357 кГц.

Щоб імітувати біологічно релевантні умови, наночастинок були включені в 2 мас.% агарову матрицю, яка відтворює пористість, в'язкість і теплопровідність м'яких тканин. Підготовка зразків здійснювалася за модифікованим протоколом Серантеса та ін. [240], що включав два етапи ультразвукової обробки для забезпечення гомогенної дисперсії: перший при 70 °C протягом 10 хвилин для розрідження агару та диспергування частинок, а потім другий 60-хвилинний етап після додавання агару. Профілі нагріву (рис. 5.9) показують, що заміщення Nd та термічний нагрів значно модулюють термічний відгук. Ефективність індукційного

нагріву наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ продемонструвала немонотонну залежність від вмісту неодиму. Зокрема, склад з $x = 0,05$ (N5) показав найбільш виражений термічний відгук під дією змінного магнітного поля, досягнувши найвищого підвищення температури за вимірний інтервал. За ним слідує зразок N11 ($x = 0,11$), тоді як нелегований зразок CuFe_2O_4 (N0) продемонстрував найслабший профіль нагрівання. Спостережувана тенденція в ефективності нагрівання відображає складний взаємозв'язок між внутрішніми магнітними параметрами (наприклад, намагніченістю насичення, коерцитивною силою), характеристиками поверхневого заряду (дзета-потенціал) та якістю дисперсії наночастинок в агаровій матриці. Зразки, що демонструють сприятливе поєднання високого магнітного моменту та сильної колоїдної стабільності, виявили посилену дисипацію енергії під дією змінного магнітного поля, що призвело до підвищення значень питомої швидкості поглинання (SAR).

Динаміка нагрівання суспензій наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ під дією змінного магнітного поля була кількісно проаналізована з використанням методу апроксимації Бокса–Люкаса [27, 257], який добре підходить для неадіабатичних систем, де не можна нехтувати теплообміном із навколишнім середовищем. Цей підхід враховує поведінку за законом ньютонівського охолодження і є особливо ефективним для моделювання типового експоненціального зростання та подальшого термічного насичення, що спостерігаються при вимірюваннях магнітної гіпертермії. Після початкової фази термічної стабілізації часова еволюція температури була апроксимована за допомогою рівняння Бокса–Люкаса (5.1) [258]. Питома швидкість поглинання (SAR), яка кількісно визначає тепло, що розсіюється на одиницю маси магнітного матеріалу, розраховувалася на основі параметрів Бокса–Люкаса за формулою (5.2) [258]. А для оцінки власної ефективності нагрівання матеріалів незалежно від умов прикладеного поля було розраховано власну потужність втрат за формулою (5.3) [259]. Типові результати апроксимації експериментальних кривих нагрівання за методом Бокса–Люкаса показані на рисунку 5.10, що демонструє добре узгодження моделі з вимірними профілями температури.

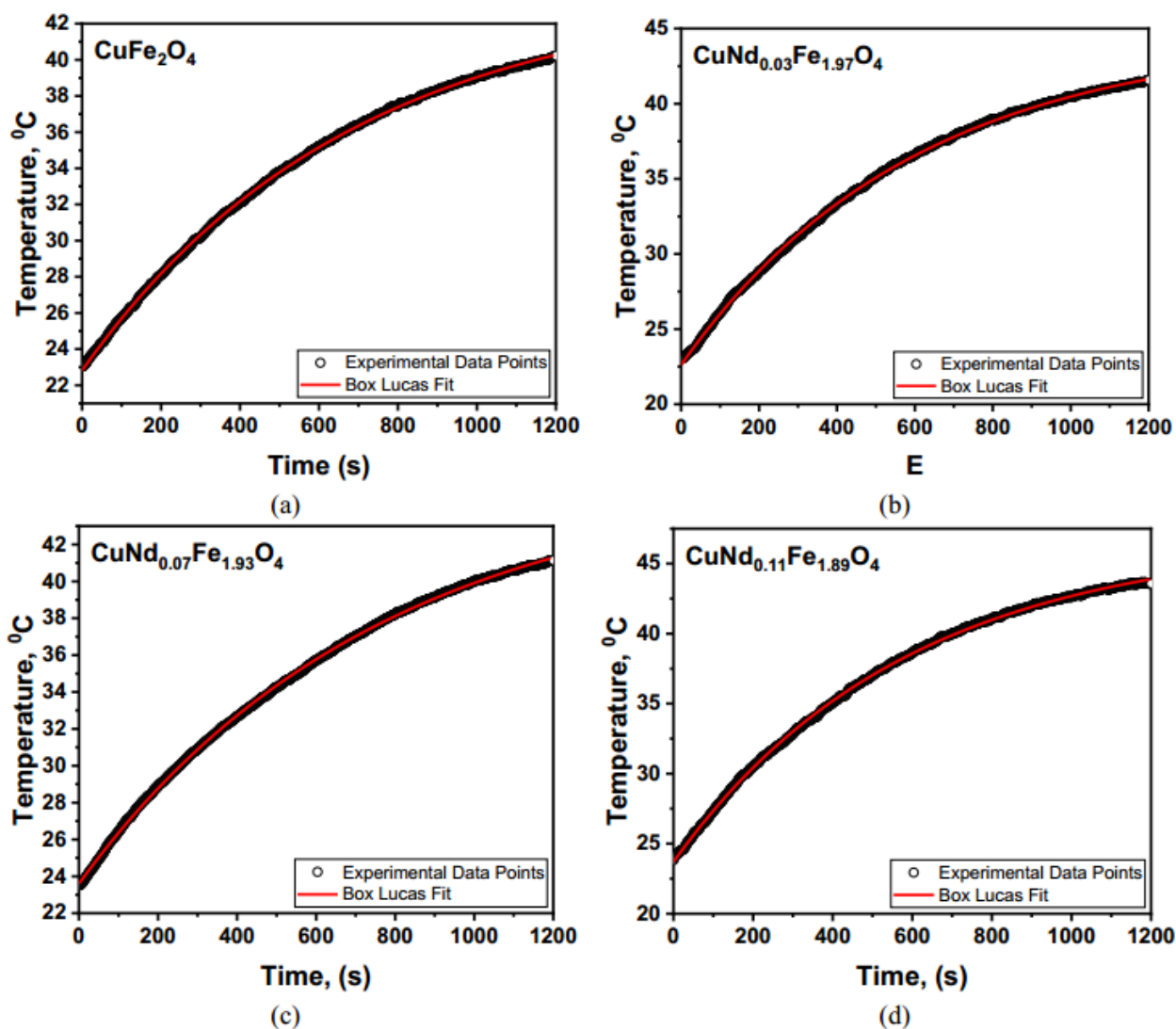


Рис.5.10. Апроксимація за методом Бокса–Лукаса часових кривих нагрівання наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ під дією ЗМП 23,8 кА/м та 357 кГц.

Значення SAR та ILP узагальнені в таблиці 5.5. Для серії $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ спостерігається чітка немонотонна тенденція ефективності нагрівання. Зразок із $x = 0,05$ ($\text{CuNd}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$) продемонстрував найвищий показник SAR 33,03 Вт/г та ILP 0,163 нГн·м²/кг, що вказує на оптимальне перетворення енергії під дією зовнішнього магнітного поля. Цікаво, що порівнянний рівень SAR 33,43 Вт/г та ILP 0,165 нГн·м²/кг також був зафіксований для $x = 0,11$, незважаючи на його нижчий дзета-потенціал і намагніченість насичення, що свідчить про можливий внесок посиленої релаксації Нєсля або сприятливої анізотропії. Навпаки, проміжні рівні заміщення ($x = 0,07$ та $0,09$) показали знижену ефективність нагрівання, ймовірно, через субоптимальні магнітні та колоїдні характеристики.

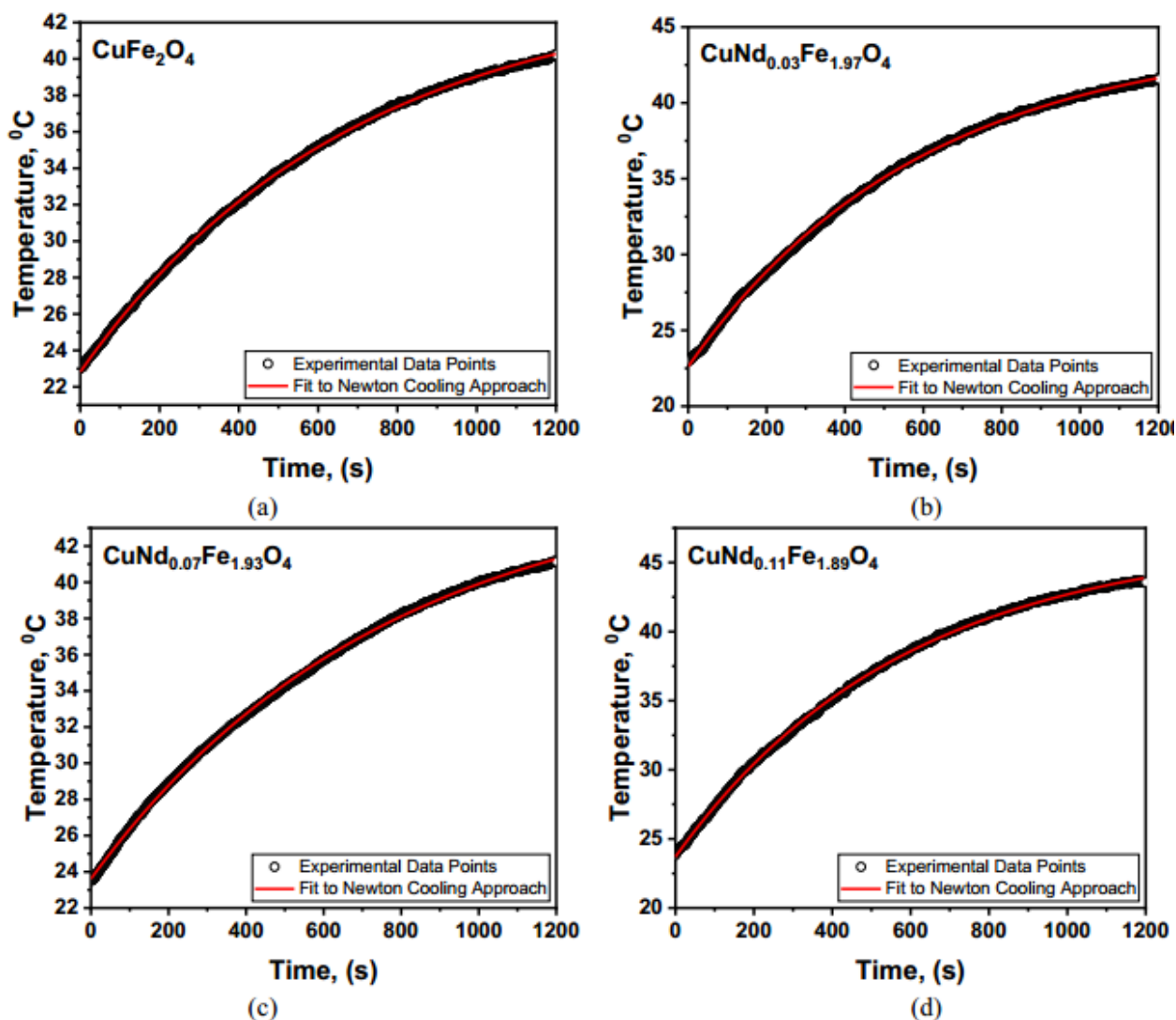


Рис.5.11. Апроксимація за методом охолодження Ньютона часових кривих нагрівання $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ під дією ЗМП 23,8 кА/м та 357 кГц.

Еволюція температури суспензій наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ під дією змінного магнітного поля була також проаналізована з використанням методу охолодження за Ньютоном, який враховує дисипацію тепла в навколишнє середовище в неадіабатичних умовах. Згідно із законом охолодження Ньютона, часова залежність підвищення температури може бути розрахована згідно виразу (5.4) [246]. Ця модель ефективно описує як фазу нагрівання, так і поведінку системи в стані термічної рівноваги. Експериментальні криві залежності температури від часу були апроксимовані за допомогою цього виразу, а типові результати апроксимації представлено на рис. 5.11. На основі параметрів апроксимації $\Delta T_{\max}$ та τ питома швидкість поглинання (SAR) розраховувалася за

співвідношенням (5.5) [246]. Значення SAR, розраховані за допомогою методу охолодження Ньютона, узагальнені в таблиці 5.4 і послідовно демонструють нижчі показники порівняно з тими, що були отримані за допомогою методу апроксимації Бокса–Люкаса. Для всіх складів $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ модель Ньютона дала значення SAR приблизно на 20–25% нижчі – наприклад, для CuFe_2O_4 показник SAR становив 20,90 Вт/г за апроксимацією Ньютона проти 26,79 Вт/г за моделлю Бокса–Люкаса. Найбільш вираженим прикладом є зразок із $x = 0,11$, де SAR знизився з 33,43 Вт/г (Бокс–Люкас) до 25,36 Вт/г (Ньютон). Ця розбіжність впливає з фундаментальних відмінностей: підхід Ньютона акцентує увагу на початковому нахилі кривої нагрівання та припускає, що втратами тепла на ранніх етапах можна знехтувати, тоді як модель Бокса–Люкаса враховує всю криву нагрівання, включаючи вихід на плато.

Таблиця 5.4.

Значення SAR та ILP наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, розраховані за допомогою апроксимацій Бокса–Люкаса та методу охолодження за Ньютоном.

Зразок	Апроксимація Бокса–Люкаса		Метод охолодження Ньютона		M_s , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$	H_C , Е
	SAR, Вт/г	ILP, $\text{нГн} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	SAR, Вт/г	ILP, $\text{нГн} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$		
CuFe_2O_4	26,79	0,133	20,90	0,103	37,42	265,92
$\text{CuNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	31,79	0,157	25,23	0,125	45,81	272,27
$\text{CuNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	31,08	0,154	23,67	0,117	51,96	243,80
$\text{CuNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	33,03	0,163	26,54	0,131	62,11	247,66
$\text{CuNd}_{0,07}\text{Fe}_{1,93}\text{O}_4$	25,13	0,124	19,41	0,096	44,40	256,70
$\text{CuNd}_{0,09}\text{Fe}_{1,91}\text{O}_4$	23,40	0,116	17,86	0,088	45,40	236,16
$\text{CuNd}_{0,11}\text{Fe}_{1,89}\text{O}_4$	33,43	0,165	25,36	0,125	46,91	243,98

У реальних неадіабатичних умовах відбувається безперервна теплова дисипація, тому метод Ньютона може недооцінювати загальну ефективність перетворення енергії. Таким чином, хоча метод охолодження Ньютона дає більш

консервативну оцінку, він слугує цінним інструментом для порівняльного аналізу ефективності нагріву в практичних умовах.

Незважаючи на використання різних моделей, методи Бокса–Лукаса та охолодження Ньютона продемонстрували узгоджені тенденції SAR для всієї серії $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Найвищі значення SAR (31,08–33,43 Вт/г) спостерігалися для $x = 0,03, 0,05$ та $0,11$ із значеннями ILP понад $0,154 \text{ нГн}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, що вказує на високу здатність до нагрівання під дією прикладеного змінного магнітного поля ($23,8 \text{ кА/м}$, 357 кГц). Намагніченість насичення (M_s) сильно впливає на SAR, оскільки вона визначає, яка частина магнітного моменту взаємодіє з полем. Зразок із $x = 0,05$ мав найвищу M_s ($62,11 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$) і одне з найвищих значень SAR ($33,03 \text{ Вт/г}$), що підтверджує цей зв'язок. Однак, ця залежність не є лінійною: зразок із $x = 0,11$ показав високий SAR ($33,43 \text{ Вт/г}$) попри нижчу намагніченість насичення M_s ($46,91 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$), що свідчить про роль інших факторів, таких як анізотропія та релаксація.

Аналіз дзета-потенціалу показав, що зразки з $x = 0,03$ – $0,05$ мали хорошу колоїдну стабільність ($> +30 \text{ мВ}$), що зменшує агрегацію та сприяє броунівській релаксації в розчині, покращуючи SAR. Навпаки, $x = 0,11$ мав нижчу стабільність ($+20,68 \text{ мВ}$), але все одно забезпечив високий SAR. Це вказує на те, що ключовим механізмом тут є релаксація Неєля, яка домінує в менших анізотропних частинках. Помірна намагніченість насичення M_s та коерцитивна сила ($H_c = 243,98 \text{ Е}$), ймовірно, допомогли забезпечити ефективне генерування тепла без значних втрат. Зразки з $x = 0,07$ та $0,09$ мали нижчі значення SAR ($25,13$ та $23,40 \text{ Вт/г}$) навіть при прийнятній M_s (~ 44 – $45 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$). Це може бути пов'язано з тим, що занадто великий вміст Nd^{3+} порушує магнітний порядок або збільшує спіновий безлад, що знижує ефективність нагрівання.

Поведінка наночастинок $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ при індукційному нагріві є результатом сукупного впливу намагніченості, коерцитивної сили, поверхневого заряду та балансу між релаксацією Неєля та Броуна. Найкращі показники для складу з $x = 0,05$ підкреслюють важливість оптимізації складу для досягнення ефективного нагріву в біомедичних застосуваннях.

ВИСНОВКИ

1. Здійснено оптимізацію умов методу золь-гель автоспалювання шляхом варіації ряду технологічних факторів таких як рівень рН реакційного середовища, стехіометрія прекурсор/хелат, включення легуючої домішки Nd та температура і тип атмосфери постсинтезного відпалу, що визначає кінцевий фазовий склад матеріалу як домінуючу (> 85%) метастабільну високотемпературну форму фериту міді кубічної симетрії з наявними домішками фаз делафоситу чи/та простих оксидів металів.

2. Встановлено фізичні закономірності формування структурно-фазового стану нанокомпозитів на основі Nd-вмісного фериту міді та запропоновано відповідний механізм, що передбачає ініційований катіонний міжпозиційний перерозподіл в шпінельній структурі внаслідок розмірного ефекту іонів Nd^{3+} з вимушеною міграцією катіонів Fe^{3+} в тетраедричні позиції і частковим витісненням Cu^{2+} із структури фериту. За умови дефіциту хелатуючого агенту це створює передумови до формування на етапі дендритного росту розвиненої макропористої губчастої морфології нанокомпозитів, основним елементом яких є сферичні наночастинки (~20-30 нм) домінуючої фази Nd-вмісного фериту міді декоровані поверхневими наноострівцями фаз оксиду міді (II) та делафоситу.

3. Запропоновано одностадійний спосіб формування дво- та трикомпонентних гетеропереходів (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон типу $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, що забезпечує ефективне просторове розділення зарядів на міжфазному інтерфейсі в результаті різного типу провідності домінуючої шпінельної фази та ініційованих додаткових фаз.

4. З'ясовано, що у композитах $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ зміни ширини забороненої зони фериту міді при заміщенні іонами Nd^{3+} формуються в результаті конкуруючого впливу розмірного ефекту для нанокристалітів, внеску 4f станів допанта та наростаючого структурного безладу, що призводить до формування локального мінімуму 2,82 eV для складу $\text{CuNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$.

5. Для двокомпонентних композитів $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ з мінімальними розмірами кристалітів шпінельної фази (≈ 12 нм при $\text{pH}=1$) та максимальним вмістом делафоситу (11%), досягнуто швидкості деградації $0,0206 \text{ хв}^{-1}$ та встановлено, що тетрагонально-кубічна еволюція шпінельної структури забезпечує високу ефективність фотокаталізу для обох кристалічних форм порядку $\approx 0,021 \text{ хв}^{-1}$ для малахіту зеленого за умови обмеження розмірів кристалітів < 24 нм. З'ясовано, що при зростанні вмісту H_2O_2 ступінь деградації метиленового синього зростає нелінійно з виходом на плато в діапазоні 0,1-0,35 моль%, а кисле середовище ($\text{pH}=2$) сприяє фотокаталізу і забезпечує 100% деструкцію барвника за 160 хв.

6. Синергетичне підсилення фотокаталізу зафіксовано для трикомпонентних композитів $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ з як прояв таких конкуруючих впливів як мінімізація ширини забороненої зони фериту ($x=0,05$), мінімізація розміру нанокристалітів ($x=0,09$), максимальний вміст фази оксиду міді (7,6% для $x=0,09$) та величина і знак потенціалу поверхні каталізатора (+34,24 мВ для $x=0,05$). Швидкості реакції становлять $0,0186 \text{ хв}^{-1}$ для метиленового синього та $0,0116 \text{ хв}^{-1}$ для конго червоного для заміщення Nd^{3+} $x=0,09$. Для метиленового синього зафіксовано механізм фотокаталізу із зміною порядку реакції з нульового на перший, а для конго червоного виявлений перехід в зону часткового блокування реакції в результаті пасивації поверхні інтермедіатами.

7. Для складних катіон-аніонних сумішей встановлено високосинхронний характер багатоцентрового фотокаталізу окремих складових барвників із спільним механізмом фотодеструкції як одного цілісного супрамолекулярного комплексу. Виявлено нелінійну динаміку процесу деструкції суміші з наявними періодичними зонами сповільнення реакції пов'язаними із особливостями транспорту нейтральних катіон-аніонних супрамолекулярних комплексів складної геометрії в макропористу структуру композитів з наявним позитивним дзета-потенціалом їх поверхні. В результаті зафіксовано типове зниження констант реакції псевдопершого порядку відповідно $0,0041 \text{ хв}^{-1}$ для метиленового синього та $0,0030 \text{ хв}^{-1}$ для конго червоного та зниження ступеня деградації обидвох

барвників порівняно із їх одинарними розчинами порядку $\approx 20\%$. Максимальні показники демонструють трикомпонентні композити $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ із вмістом Nd^{3+} $x=0,05$ та $0,09$ із досягненням однакового ступеня максимальної деградації обидвох барвників $\approx 73\%$.

8. Для нанокompозитів $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ виявлено синергетичний ефект підсилення термомагнітного відгуку у клінічно релевантних умовах прикладеного змінного магнітного поля ($23,8$ кА/м, 357 кГц) з досягненням значень $\text{SAR} > 33$ Вт/г та $\text{ILP} > 0,16$ нГн·м²/кг як прояв таких взаємопідсилюючих впливів у випадку зразка із вмістом Nd^{3+} як максимальна намагніченість ($62,1$ А·м²/кг), висока анізотропія ($K_1 = 0,37 \times 10^5$ ерг/см³), найвища колоїдна стабільність із максимальним значенням дзета-потенціалу ($+34,24$ мВ) та помірний час релаксації Нееля τ_N ($14,00$ нс). Значення $\text{SAR} \sim 30\text{--}32$ Вт/г та $\text{ILP} \sim 0,15\text{--}0,16$ нГн·м²/кг отримані для двокомпонентних систем $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ демонструють ефективний індукційний нагрів і для випадку термічно відпалених зразків, незважаючи на тетрагонально-кубічну трансформацію шпінельної структури із відповідною зміною магнітних властивостей, що вказує на гнучкість стратегії варіативного дизайну наноферитів з оптимізованим термічним відгуком для біомедичних застосувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Van der Zaag P. J. Ferrites. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001. P. 3033–3037. URL: <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00542-8> (дата звернення: 30.05.2026).
2. Tatarchuk T. et al. Green synthesis of cobalt ferrite using grape extract: the impact of cation distribution and inversion degree on the catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide. *Emergent Materials*. 2022. Vol. 5, no. 1. P. 89–103. URL: <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00323-1> (дата звернення: 30.05.2026).
3. Kotsyubynsky V. et al. Hydrothermally synthesized CuFe₂O₄/rGO and CuFe₂O₄/porous carbon nanocomposites. *Applied Nanoscience*. 2022. Vol. 12, no. 4. P. 1131–1138. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01773-z> (дата звернення: 30.05.2026).
4. Danyliuk N. et al. Magnetite nanoparticles synthesized using grape fruit extract: synthesis, morphology, hyperthermia application and catalytic activity in hydrogen peroxide decomposition. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, no. 1. P. 77–88. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.77-88> (дата звернення: 30.05.2026).
5. Mazurenko J. et al. Synthesis, Challenges, and Application Potential of Copper Ferrite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2026. Vol. 27, no. 2. P. 284–298. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.27.2.284-298> (дата звернення: 03.06.2026).
6. Budzuliak I. M. et al. Structure of titanium dioxide, doped with Zr and Nb. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2026. Vol. 27, no. 1. P. 188–192. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.27.1.188-192> (дата звернення: 30.05.2026).
7. Budzuliak I. M. et al. Doping of porous activated carbon with Er, a metal with a high electronic states density. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024. Vol. 25, no. 4. P. 782–786. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.782-786> (дата звернення: 30.05.2026).
8. Budzuliak I. M. et al. Phase transitions and guest positions state in the nanodisperse TiO₂ caused by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*.

2024. Vol. 25, no. 3. P. 520–527. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.3.520-527> (дата звернення: 30.05.2026).

9. Yaremiy I. et al. Influence of stress in epitaxial ferrite-garnet films on the processes of radiation defect formation and low-temperature aging of the ion-implanted layers. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 62. P. 5833–5837. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.937> (дата звернення: 30.05.2026).

10. Kolkovskyi P. et al. Manganese dioxide nanoparticles and nanocomposites with carbon black. Synthesis, physical-chemical and electrical properties. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2024. Vol. 32, no. 12. P. 1151–1161. URL: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2024.2382275> (дата звернення: 30.05.2026).

11. Galstian I. Y. et al. Influence of multi-walled carbon nanotubes in polytetrafluoroethylene on the parameters of electronic structure and absorption of ultra-high-frequency radiation. *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13, no. 7. P. 4977–4987. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02659-4> (дата звернення: 30.05.2026).

12. Mykhailova H. Y. et al. Electrophysical Properties of Composites Based on Hydrogenated Titanium with Different Contents of Thermally Expanded Graphite. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2022. Vol. 44, no. 11. P. 1523–1533. URL: <https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1523> (дата звернення: 30.05.2026).

13. Yakymchuk M. M. et al. Structure and Electronic Properties of Composite Hydrogenated Titanium-Thermally Expanded Graphite Before and After Vacuum Furnace Annealing. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2023. Vol. 45, no. 9. P. 1041–1066. URL: <https://doi.org/10.15407/mfint.45.09.1041> (дата звернення: 30.05.2026).

14. Ismael M., Wark M. A simple sol–gel method for the synthesis of Pt co-catalyzed spinel–type CuFe_2O_4 for hydrogen production; the role of crystallinity and band gap energy. *Fuel*. 2024. Vol. 359. Art. 130429. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130429> (дата звернення: 30.05.2026).

15. Ghosh M. P. et al. Copper doped nickel ferrite nanoparticles: Jahn–Teller distortion and its effect on microstructural, magnetic and electronic properties.

Materials Science and Engineering: B. 2021. Vol. 263. Art. 114864. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114864> (дата звернення: 30.05.2026).

16. Kyono A. et al. High-pressure behavior of cuprospinel CuFe_2O_4 : Influence of the Jahn–Teller effect on the spinel structure. *American Mineralogist*. 2015. Vol. 100, no. 8–9. P. 1752–1761. URL: <https://doi.org/10.2138/am-2015-5224> (дата звернення: 30.05.2026).

17. Nedkov I. et al. Magnetic structure and collective Jahn–Teller distortions in nanostructured particles of CuFe_2O_4 . *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253, no. 5. P. 2589–2596. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.049> (дата звернення: 30.05.2026).

18. Kester E. et al. Valence states of copper in copper ferrite spinels $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) fine powders: Evidence of copper insertion. *Thermochimica Acta*. 1997. Vol. 297, no. 1–2. P. 71–78. URL: [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(97\)00123-8](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(97)00123-8) (дата звернення: 30.05.2026).

19. Jiang J. Z. et al. Magnetic properties of nanostructured CuFe_2O_4 . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1999. Vol. 11, no. 20. P. 4063–4078. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/20/313> (дата звернення: 30.05.2026).

20. Rashad M. M. et al. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. *Advanced Powder Technology*. 2012. Vol. 23, no. 3. P. 315–323. URL: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2011.04.005> (дата звернення: 30.05.2026).

21. Ateia E. E. et al. Novelty characterization and enhancement of magnetic properties of Co and Cu nanoferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. Vol. 28, no. 1. P. 241–249. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5517-y> (дата звернення: 30.05.2026).

22. Rahimi–Nasrabadi M. et al. Nanocrystalline Ce–doped copper ferrite: synthesis, characterization, and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. Vol. 27, no. 11. P. 11691–11697. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5305-8> (дата звернення: 30.05.2026).

23. Chavan A. R. et al. Effect of Zr^{4+} dopants on micro-structural and antibacterial characteristics of $CuFe_2O_4$ nanoparticles produced via sol-gel auto combustion. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2025. Vol. 116. P. 434–447. URL: <https://doi.org/10.1007/s10971-025-06730-8> (дата звернення: 30.05.2026).
24. Zakiyah L. B. et al. Up-scalable synthesis of size-controlled copper ferrite nanocrystals by thermal treatment method. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 40. P. 564–569. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.027> (дата звернення: 30.05.2026).
25. Khalameida S. et al. Sono- and mechanochemical doping of tin dioxide with silver and its physicochemical characteristics and photocatalytic properties. *Research on Chemical Intermediates*. 2023. Vol. 49, no. 1. P. 121–145. URL: <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04865-9> (дата звернення: 30.05.2026).
26. Khalyavka T. A. et al. Photocatalytic activity of TiO_2 mechanochemically modified with carbon and/or thiourea under UV and visible irradiation in the destruction of Safranin T and Rifampicinum. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2022. Vol. 135, no. 6. P. 3393–3409. URL: <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02317-4> (дата звернення: 30.05.2026).
27. Mazurenko J. et al. Inductive Heating Behavior of Copper Ferrite Magnetic Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025. Vol. 26, no. 2. P. 312–321. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.312-321> (дата звернення: 30.05.2026).
28. Rashad M. M. et al. Investigation of the structural, optical and magnetic properties of $CuO/CuFe_2O_4$ nanocomposites synthesized via simple microemulsion method. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, no. 9. P. 12237–12245. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.046> (дата звернення: 30.05.2026).
29. Tasca J. E. et al. Preparation and characterization of $CuFe_2O_4$ bulk catalysts. *Ceramics International*. 2011. Vol. 37, no. 3. P. 803–812. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.023> (дата звернення: 30.05.2026).
30. Altincekic T. G. et al. Synthesis and characterization of $CuFe_2O_4$ nanorods synthesized by polyol route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 493, no. 1–

2. P. 493–498. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.140> (дата звернення: 30.05.2026).

31. Sinfrônio F. S. M. et al. Effect of Co–substitution on the Vibrational, Magnetic, and Dielectric Properties of Copper Ferrites Obtained by Microwave–Assisted Hydrothermal Method. *Journal of Electronic Materials*. 2018. Vol. 47, no. 11. P. 6821–6832. URL: <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6598-6> (дата звернення: 30.05.2026).

32. Manova E. et al. Nanosized copper ferrite materials: Mechanochemical synthesis and characterization. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011. Vol. 184, no. 5. P. 1153–1158. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.035> (дата звернення: 30.05.2026).

33. Thakur P. et al. A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, no. 10. P. 15740–15763. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.287> (дата звернення: 30.05.2026).

34. Sedrati C. et al. Structure and magnetic properties of nickel ferrites synthesized by a facile co–precipitation method: effect of the Fe/Ni ratio. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. Vol. 32, no. 19. P. 24548–24559. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06932-0> (дата звернення: 30.05.2026).

35. Peng Y. et al. Effect of reaction condition on microstructure and properties of (NiCuZn)Fe₂O₄ nanoparticles synthesized via co–precipitation with ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. Vol. 71. Art. 105369. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105369> (дата звернення: 30.05.2026).

36. Kalaiselvan C. R. et al. Manganeseferrite (MnFe₂O₄) nanostructures for cancer theranostics. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. Vol. 473. Art. 214809. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214809> (дата звернення: 30.05.2026).

37. Liu S. et al. Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 281. Art. 102165. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165> (дата звернення: 30.05.2026).

38. Zamani Kouhpanji M. R., Stadler B. J. H. A Guideline for Effectively Synthesizing and Characterizing Magnetic Nanoparticles for Advancing

Nanobiotechnology: A Review. *Sensors*. 2020. Vol. 20, no. 9. Art. 2554. URL: <https://doi.org/10.3390/s20092554> (дата звернення: 30.05.2026).

39. Rana G. et al. Recent advances on nickel nano-ferrite: A review on processing techniques, properties and diverse applications. *Chemical Engineering Research and Design*. 2021. Vol. 175. P. 182–208. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.08.040> (дата звернення: 30.05.2026).

40. Vishwas M. et al. Synthesis, characterization and photo-catalytic activity of magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by temperature controlled co-precipitation method. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 68. P. 497–501. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.429> (дата звернення: 30.05.2026).

41. Paz-Díaz B. et al. ZnFe₂O₄ and CuFe₂O₄ Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Bactericidal Application. *Journal of Cluster Science*. 2021. Vol. 34, no. 1. P. 111–119. URL: <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02203-4> (дата звернення: 30.05.2026).

42. Weißpflog M. et al. Non-Stoichiometric Cobalt Ferrite Nanoparticles by Green Hydrothermal Synthesis and their Potential for Hyperthermia Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2024. Vol. 128, no. 37. P. 15598–15612. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03589> (дата звернення: 30.05.2026).

43. Melo R. S. et al. Hydrothermal synthesis of nickeldoped cobalt ferritenanoparticles: optical and magnetic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. Vol. 29, no. 17. P. 14657–14667. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9602-2> (дата звернення: 30.05.2026).

44. Hatefi M. et al. Evaluation of the impact of hydrothermal synthesis parameters of CuFe₂O₄/CeO₂-MgO catalysts in water-gas shift reaction. *Chemical Engineering Research and Design*. 2025. Vol. 218. P. 350–360. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.05.004> (дата звернення: 30.05.2026).

45. Zeleňáková A. et al. Cobalt-ferrite nano-cubes for magnetic hyperthermia applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 989. Art. 174415. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174415> (дата звернення: 30.05.2026).

46. Hodlevska M. et al. Hydrothermally synthesized $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ composites: structure, morphology and electrical conductivity. *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13, no. 7. P. 5199–5209. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02741-x> (дата звернення: 30.05.2026).

47. Majid F. et al. Effect of Hydrothermal Reaction Time on Electrical, Structural and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 2019. Vol. 234, no. 2. P. 323–353. URL: <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1423> (дата звернення: 30.05.2026).

48. Sheshmani S., Mohammad Hosseini N. Engineered Heterostructure Photocatalyst: Chitosan-Coated Chromium Ferrite/Graphite Oxide Synthesized Hydrothermally for Environmental Remediation. *Journal of Polymers and the Environment*. 2024. Vol. 33, no. 2. P. 794–813. URL: <https://doi.org/10.1007/s10924-024-03433-z> (дата звернення: 30.05.2026).

49. Li Ding et al. An effective catalyst carrier SiO_2 : Enhancing catalytic and combustion properties of CuFe_2O_4 on energetic components. *Defence Technology*. 2024. Vol. 32. P. 383–392. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.03.016> (дата звернення: 30.05.2026).

50. Rodríguez-Rodríguez A. A. et al. Spinel-type ferrite nanoparticles: synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, no. 24. P. 12421–12429. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.183> (дата звернення: 30.05.2026).

51. Mahhouti Z. et al. Chemical synthesis and magnetic properties of monodisperse cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30, no. 16. P. 14913–14922. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01863-3> (дата звернення: 30.05.2026).

52. Kaykan L. S. et al. Effect of Nickel Ions Substitution on the Structural and Electrical Properties of a Nanosized Lithium-iron Ferrite Obtained by the Sol-gel Auto-combustion Method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, no. 5.

Art. 05041. URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(5\).05041](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05041) (дата звернення: 30.05.2026).

53. Ostafiychuk B. K. et al. Effect of substitution on the mechanism of conductivity of ultra dispersed lithium - iron spinel, substituted with magnesium ions. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, no. 5. Art. 05018. URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05018](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05018) (дата звернення: 30.05.2026).

54. Mazurenko J. et al. Optimizing the structural, morphological, and dielectric properties of copper ferrite through magnesium substitution. *Applied Physics A*. 2025. Vol. 131, no. 9. URL: <https://doi.org/10.1007/s00339-025-08741-2> (дата звернення: 30.05.2026).

55. Mazurenko J. et al. Enhanced Synthesis of Copper Ferrite Magnetic Nanoparticles via Polymer-Assisted Sol-Gel Autocombustion Method for Magnetic Hyperthermia Applications. *Journal of Nano Research*. 2024. Vol. 84. P. 95–116. URL: <https://doi.org/10.4028/p-jbv11e> (дата звернення: 30.05.2026).

56. Sanpo N. Solution Precursor PlasmaSpray System. *SpringerBriefs in Materials*. 2014. P. 1–3. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-07025-4_1 (дата звернення: 30.05.2026).

57. Kanagesan S. et al. Evaluation of Antioxidant and Cytotoxicity Activities of Copper Ferrite (CuFe₂O₄) and Zinc Ferrite (ZnFe₂O₄) Nanoparticles Synthesized by Sol–Gel Self–Combustion Method. *Applied Sciences*. 2016. Vol. 6, no. 9. Art. 184. URL: <https://doi.org/10.3390/app6090184> (дата звернення: 30.05.2026).

58. Oliveira T. P. et al. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Investigation of CuFe₂O₄ for the Degradation of Dyes under Visible Light. *Catalysts*. 2022. Vol. 12, no. 6. Art. 623. URL: <https://doi.org/10.3390/catal12060623> (дата звернення: 30.05.2026).

59. Danyliuk N., Mandzyuk V. Hydrogen peroxide decomposition using cobalt ferrite catalyst activated by induction heating. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023. Vol. 766, no. 1. P. 100–110. URL: <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2222256> (дата звернення: 30.05.2026).

60. Boychuk V. et al. Cobalt ferrite catalyst in the degradation of caffeine by hydrogen peroxide under induction heating. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024. Vol. 25, no. 4. P. 885–891. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.885-891> (дата звернення: 30.05.2026).
61. Danyliuk N. et al. Bacteria inactivation using spinel cobalt ferrite catalyst. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Vol. 24, no. 2. P. 256–261. URL: <https://doi.org/10.15330/PCSS.24.2.256-261> (дата звернення: 30.05.2026).
62. Dudhal R. et al. Role of pH on the Structural and Infrared Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared via Sol-Gel Auto Combustion Method. *Advanced Materials Research*. 2022. Vol. 1169. P. 15–20. URL: <https://doi.org/10.4028/p-1pbj14> (дата звернення: 30.05.2026).
63. Sathe R. B. et al. Studies on sol–gel autocombustion processed Ni–Zn–Mg ferrite system: effect of calcination temperature, thermoelectric power, and gas sensing application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35, no. 27. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-024-13466-8> (дата звернення: 30.05.2026).
64. Bhandare S. V. et al. Annealing temperature dependent structural and magnetic properties of MnFe₂O₄ nanoparticles grown by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 433. P. 29–34. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.040> (дата звернення: 30.05.2026).
65. Phung V. D. et al. Co-precipitated synthesis of CuFe₂O₄/CuO composite: A promising anode material for high-performance lithium-ion batteries. *Ceramics International*. 2025. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.040> (дата звернення: 30.05.2026).
66. Razzaq K. et al. Improvement in catalytic performance of CuFe₂O₄/PANI nanocomposite for robust water splitting. *Electrochimica Acta*. 2025. Vol. 537. Art. 146810. URL: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146810> (дата звернення: 30.05.2026).
67. Hong Y. et al. Effects of the phase transition on the photoelectrochemical properties of CuFe₂O₄ composite photoelectrode. *Optik*. 2024. Vol. 318. Art. 172095. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2024.172095> (дата звернення: 30.05.2026).

68. Mokliak M. et al. Influence of Neodymium Doping on the Thermomagnetic Response and Colloidal Behavior of Copper Ferrite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025. Vol. 26, no. 3. P. 564–577. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.564-577> (дата звернення: 30.05.2026).
69. Heydari F. et al. Solvothermal synthesis of polyvinyl pyrrolidone encapsulated, amine-functionalized copper ferrite and its use as a magnetic resonance imaging contrast agent. *PLOS ONE*. 2025. Vol. 20, no. 2. Art. e0316221. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0316221> (дата звернення: 30.05.2026).
70. Lahmar H. et al. Photocatalytic Evolution of Hydrogen on CuFe₂O₄. *Springer Proceedings in Energy*. 2020. P. 129–136. URL: https://doi.org/10.1007/978-981-15-6595-3_18 (дата звернення: 30.05.2026).
71. Mazurenko J. et al. Photocatalytic efficiency of nickel-doped copper ferrite in organic dye decomposition. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2026. Vol. 45. Art. 101603. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2025.101603> (дата звернення: 30.05.2026).
72. Sydorchuk V. et al. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Over Clinoptilolite Modified with Transition Metals. *Journal of Cluster Science*. 2025. Vol. 36, no. 2. Art. 48. URL: <https://doi.org/10.1007/s10876-025-02765-7> (дата звернення: 30.05.2026).
73. Danyliuk N. et al. Performance of commercial titanium dioxide samples in terms of dye photodegradation assessed using smartphone-based measurements. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, no. 3. P. 582–589. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.582-589> (дата звернення: 30.05.2026).
74. Kamel Attar Kar M. et al. Structural, Optical, and Isothermic Studies of CuFe₂O₄ and Zn-Doped CuFe₂O₄ Nanoferrite as a Magnetic Catalyst for Photocatalytic Degradation of Direct Red 264 Under Visible Light Irradiation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2019. Vol. 38, no. 4. URL: <https://doi.org/10.1002/ep.13109> (дата звернення: 30.05.2026).
75. Patil N. M. et al. Synthesis of CuFe₂O₄ Nanoparticles for Applications in Biodiesel Production and Degradation of Methylene Blue Dye. *Iranian Journal of*

Catalysis. 2025. Vol. 15, no. 3. URL: <https://doi.org/10.57647/j.ijc.2025.1503.32> (дата звернення: 30.05.2026).

76. Zala D., Ray A. Synthetically modified mixed phase inverse spinel CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles: Structure, physical, and electrochemical properties for photocatalytic applications. *Physica B: Condensed Matter*. 2025. Vol. 699. Art. 416770. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416770> (дата звернення: 30.05.2026).

77. Giridhar M. et al. Sustainable approach of La doped CuFe₂O₄ nanomaterial for electrochemical lead and paracetamol sensing action with multiple applications. *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-45029-y> (дата звернення: 30.05.2026).

78. Tahir S. et al. The synergistic effect of g-C₃N₄/GO/CuFe₂O₄ for efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of methylene blue. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2024. Vol. 22, no. 6. P. 4829–4846. URL: <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05929-6> (дата звернення: 30.05.2026).

79. Lin Y. et al. Catalytic reduction of p-nitrophenol by g-C₃N₄/CuFe₂O₄ magnetic nanocomposites. *Optical Materials*. 2024. Vol. 157. Art. 116070. URL: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116070> (дата звернення: 30.05.2026).

80. Afshar E. A., Taher M. A. New fabrication of CuFe₂O₄/PAMAM nanocomposites by an efficient removal performance for organic dyes: Kinetic study. *Environmental Research*. 2022. Vol. 204. Art. 112048. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112048> (дата звернення: 30.05.2026).

81. Hassan S. et al. CuFe₂O₄/Polyaniline (PANI) Nanocomposite for the Hazard Mercuric Ion Removal: Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties Study. *Molecules*. 2020. Vol. 25, no. 12. Art. 2721. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules25122721> (дата звернення: 30.05.2026).

82. Othman I. et al. Facile Preparation of Magnetic CuFe₂O₄ on Sepiolite/GO Nanocomposites for Efficient Removal of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solution. *ACS Omega*. 2023. Vol. 8, no. 42. P. 38828–38838. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02006> (дата звернення: 30.05.2026).

83. Kamel A. H. et al. Synthesis and Characterization of CuFe₂O₄ Nanoparticles Modified with Polythiophene: Applications to Mercuric Ions Removal. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 3. Art. 586. URL: <https://doi.org/10.3390/nano10030586> (дата звернення: 30.05.2026).

84. Ramadan R., El-Masry M. M. Effect of (Co and Zn) doping on structural, characterization and the heavy metal removal efficiency of CuFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2023. Vol. 60, no. 2. P. 509–524. URL: <https://doi.org/10.1007/s41779-023-00932-5> (дата звернення: 30.05.2026).

85. Xia Y. et al. Magnetically separable CuFe₂O₄/ZnIn₂S₄ heterojunction photocatalyst for simultaneous removal of Cr(VI) and CIP. *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 434. Art. 140445. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140445> (дата звернення: 30.05.2026).

86. Derkaoui K. et al. Spinel ferrites MFe₂O₄ (M = Cu, Ni, Mn) as noble-metal-free electrocatalysts for hydrogen evolution: Highlighting the superior activity of CuFe₂O₄. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2025. Vol. 102, no. 12. Art. 102234. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2025.102234> (дата звернення: 30.05.2026).

87. Tran C. V. et al. Self-assembly of porphyrin nanofiber on the surface CuFe₂O₄ nanoparticles: A novel photoanode for enhanced photo-electrochemical water splitting. *Fuel*. 2025. Vol. 380. Art. 133196. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133196> (дата звернення: 30.05.2026).

88. Lin Z. et al. In situ construction of CuFe₂O₄/CuO heterojunction photocathode for improved solar water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. Vol. 1042. Art. 184174. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.184174> (дата звернення: 30.05.2026).

89. Pham T. L. et al. Effect of Eu³⁺ ion concentration on optical and magnetic properties of oriented Gd₂O₃/CTAB nanoparticles as multifunctional optical-magnetic probes in biomedicine. *RSC Advances*. 2025. Vol. 15, no. 12. Art. 9521. URL: <https://doi.org/10.1039/d5ra00932d> (дата звернення: 30.05.2026).

90. Jogdand S. S. et al. Effect of polymer combustion synthesis on thermal, spectroscopic, structural, and magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles. *Polyhedron*.

2025. Vol. 269. Art. 117419. URL: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117419> (дата звернення: 30.05.2026).

91. Kathiravan P. et al. Investigations of thermal, structural, optical, morphological and magnetic properties of chemical precipitation synthesized NiO nanoparticles for optoelectronic applications. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2024. Vol. 101, no. 7. Art. 101171. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101171> (дата звернення: 30.05.2026).

92. Budzuliak I. M. et al. Laser modification of ferrite-garnet films. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025. Vol. 26, no. 1. P. 174–180. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.1.174-180> (дата звернення: 30.05.2026).

93. Sánchez J. et al. Effect of gallium-substituted cobalt ferrites on the magnetic and crystallographic properties, heating ability and hemolytic cytotoxicity of nanoparticles synthesized by sol-gel for biomedical applications. *Ceramics International*. 2025. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.138> (дата звернення: 30.05.2026).

94. Pawar S. et al. Magnetic particle imaging resolution needed for magnetic hyperthermia treatment planning: a sensitivity analysis. *Frontiers in Thermal Engineering*. 2025. Vol. 5. URL: <https://doi.org/10.3389/ftther.2025.1520951> (дата звернення: 30.05.2026).

95. Lafuente-Gómez N. et al. Gemcitabine and miRNA34a mimic codelivery with magnetic nanoparticles enhanced anti-tumor effect against pancreatic cancer. *Journal of Controlled Release*. 2025. Art. 113791. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2025.113791> (дата звернення: 30.05.2026).

96. Jose J. et al. Magnetic nanoparticles for hyperthermia in cancer treatment: an emerging tool. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 27, no. 16. Art. 19214. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07231-2> (дата звернення: 30.05.2026).

97. Luiz M. T. et al. Hybrid Magnetic Lipid-Based Nanoparticles for Cancer Therapy. *Pharmaceutics*. 2023. Vol. 15, no. 3. Art. 751. URL: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15030751> (дата звернення: 30.05.2026).

98. Torres T. E. et al. The relevance of Brownian relaxation as power absorption mechanism in Magnetic Hyperthermia. *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40341-y> (дата звернення: 30.05.2026).

99. Tang Y. et al. Influence of different heat transfer models on therapeutic temperature prediction and heat-induced damage during magnetic hyperthermia. *Journal of Thermal Biology*. 2023. Vol. 118. Art. 103747. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jtherbio.2023.103747> (дата звернення: 30.05.2026).

100. Boitard C. et al. Protein Denaturation Through the Use of Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles. *Molecules*. 2021. Vol. 26, no. 13. Art. 3980. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules26133980> (дата звернення: 30.05.2026).

101. Liu X. et al. Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy. *Theranostics*. 2020. Vol. 10, no. 8. P. 3793. URL: <https://doi.org/10.7150/thno.40805> (дата звернення: 30.05.2026).

102. Liu Y. et al. Multifunctional Magnetic Copper Ferrite Nanoparticles as Fenton-like Reaction and Near-Infrared Photothermal Agents for Synergetic Antibacterial Therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11, no. 35. P. 31649. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10096> (дата звернення: 30.05.2026).

103. Soukup D. et al. In Situ Measurement of Magnetization Relaxation of Internalized Nanoparticles in Live Cells. *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, no. 1. P. 231. URL: <https://doi.org/10.1021/nn503888j> (дата звернення: 30.05.2026).

104. Wang Y. et al. A Paramagnetic Metal-Organic Framework Enhances Mild Magnetic Hyperthermia Therapy by Downregulating Heat Shock Proteins and Promoting Ferroptosis via Aggravation of Two-Way Regulated Redox Dyshomeostasis. *Advanced Science*. 2023. Vol. 11, no. 11. URL: <https://doi.org/10.1002/advs.202306178> (дата звернення: 30.05.2026).

105. McWilliams B. et al. Experimental Investigation of Magnetic Nanoparticle-Enhanced Microwave Hyperthermia. *Journal of Functional Biomaterials*. 2017. Vol. 8, no. 3. Art. 21. URL: <https://doi.org/10.3390/jfb8030021> (дата звернення: 30.05.2026).

106. Simeonidis K. et al. Hydrotalcite-Embedded Magnetite Nanoparticles for Hyperthermia-Triggered Chemotherapy. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, no. 7. Art. 1796. URL: <https://doi.org/10.3390/nano11071796> (дата звернення: 30.05.2026).
107. Wu K. et al. Roadmap on magnetic nanoparticles in nanomedicine. *Nanotechnology*. 2024. Vol. 36, no. 4. Art. 042003. URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad8626> (дата звернення: 30.05.2026).
108. Song G. et al. Carbon-coated FeCo nanoparticles as sensitive magnetic-particle-imaging tracers with photothermal and magnetothermal properties. *Nature Biomedical Engineering*. 2020. Vol. 4, no. 3. P. 325. URL: <https://doi.org/10.1038/s41551-019-0506-0> (дата звернення: 30.05.2026).
109. Ohnishi H. et al. Crystal Distortion in Copper Ferrite-Chromite Series. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1961. Vol. 16, no. 1. P. 35. URL: <https://doi.org/10.1143/jpsj.16.35> (дата звернення: 30.05.2026).
110. Radoń A. et al. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn,Fe,Ni,Mg,Cd)Fe₂O₄ ferrite. *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56586-6> (дата звернення: 30.05.2026).
111. Keykavous-Amand S., Peymanfar R. Fabrication of clay soil/CuFe₂O₄ nanocomposite toward improving energy and shielding efficiency of buildings. *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00347-x> (дата звернення: 30.05.2026).
112. Bortnic R., Szatmari A., Dragoiu T., Hategan R. G., Atanasov R., Barbu-Tudoran L., Tetean R. The Influence of Light Rare-Earth Substitution on Electronic and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles. *Nanomaterials*. 2025. Vol. 15, no. 15. Art. 1152. URL: <https://doi.org/10.3390/nano15151152> (дата звернення: 30.05.2026).
113. Ritapure R. P., Shinde B. L. Rare-Earth Substituted Ni–Zn Spinel Ferrites for Visible-Light Photocatalysis and Environmental Remediation: A Comprehensive Review. *Next Research*. 2026. Art. 101618. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nexres.2026.101618> (дата звернення: 30.05.2026).

114. Mansour S. F., Wageh S., Al-Wafi R., Abdo M. A. Enhanced magnetic, dielectric properties and photocatalytic activity of doped Mg–Zn ferrite nanoparticles by virtue of Sm^{3+} role. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 856. Art. 157437. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157437> (дата звернення: 30.05.2026).

115. Thankachan S., Jacob B. P., Xavier S., Mohammed E. M. Effect of samarium substitution on structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. Vol. 348. P. 140–145. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.07.065> (дата звернення: 30.05.2026).

116. Sattar A. A., Wafik A. H., El-Shokrofy K. M., El-Tabby M. M. Magnetic properties of Cu–Zn ferrites doped with rare earth oxides. *Physica Status Solidi (A)*. 1999. Vol. 171, no. 2. P. 563–569. URL: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199902\)171:2<563::AID-PSSA563>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2<563::AID-PSSA563>3.0.CO;2-K) (дата звернення: 30.05.2026).

117. Hashim M., Raghasudha M., Meena S. S., Shah J., Shirsath S. E., Kumar S., Kotnala R. K. Influence of rare earth ion doping (Ce and Dy) on electrical and magnetic properties of cobalt ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. Vol. 449. P. 319–327. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.023> (дата звернення: 30.05.2026).

118. Ghosh M. P., Mukherjee S. Disordered surface spins induced large exchange anisotropy in single-phase Sm^{3+} ions substituted nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 489. Art. 165320. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165320> (дата звернення: 30.05.2026).

119. Mang C., Ma Ma Z., Luo J., Rao M., Zhang X., Peng Z. Electromagnetic wave absorption properties of cobalt-zinc ferrite nanoparticles doped with rare earth elements. *Journal of Rare Earths*. 2021. Vol. 39, no. 11. P. 1415–1426. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.08.011> (дата звернення: 30.05.2026).

120. Akbar A., Lakshmi M. B., Das T. K., Ghosh M. Spinel ferrites in the photocatalytic and adsorptive remediation of dyes and heavy metals: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2025. Vol. 71. Art. 107259. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107259> (дата звернення: 30.05.2026).

121. Bhat S. A. et al. Sustainable nanotechnology based wastewater treatment strategies: achievements, challenges and future perspectives. *Chemosphere*. 2022. Vol. 288. Art. 132606. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132606> (дата звернення: 30.05.2026).

122. Zhou X., Wang J., Yao D. Effect of rare earth doping on magnetic and dielectric properties of NiZnMn ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 935. Art. 167777. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167777> (дата звернення: 30.05.2026).

123. Albuquerque A. S. et al. Nanostructured ferrites: structural analysis and catalytic activity. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38, no. 3. P. 2225–2231. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.071> (дата звернення: 30.05.2026).

124. Alqassem B., Banat F., Palmisano G., Haija M. A. Emerging trends of ferrite-based nanomaterials as photocatalysts for environmental remediation: A review and synthetic perspective. *Sustainable Materials and Technologies*. 2024. Vol. 40. Art. e00961. URL: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00961> (дата звернення: 30.05.2026).

125. Hemasankari S. et al. Effect of neodymium (Nd) doping on the photocatalytic organic dye degradation performance of sol-gel synthesized CoFe₂O₄ self-assembled microstructures. *Physica B: Condensed Matter*. 2023. Vol. 660. Art. 414870. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414870> (дата звернення: 30.05.2026).

126. Oulhakem O. et al. (Y³⁺/Sm³⁺)-doped and co-doped CoFe₂O₄ for heterogeneous advanced oxidation process: structural, magneto-optical, and photocatalytic investigations. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024. Vol. 31, no. 47. P. 57623–57644. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34978-0> (дата звернення: 30.05.2026).

127. Akamatsu H., Kawabata J., Fujita K., Murai S., Tanaka K. Magnetic properties of oxide glasses containing iron and rare-earth ions. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2011. Vol. 84, no. 14. Art. 144408. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.144408> (дата звернення: 30.05.2026).

128. Rezlescu E., Rezlescu N., Popa P. D., Rezlescu L., Pasnicu C. The influence of R_2O_3 ($R = Yb, Er, Dy, Tb, Gd, Sm$ and Ce) on the electric and mechanical properties of a nickel–zinc ferrite. *Physica Status Solidi (A)*. 1997. Vol. 162, no. 2. P. 673–678. URL: [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199708\)162:2<673::AID-PSSA673>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199708)162:2<673::AID-PSSA673>3.0.CO;2-A) (дата звернення: 30.05.2026).
129. Gongal A. V. et al. Incorporating effect of rare earths (Sm^{3+} and Nd^{3+}) and transition metal ions (Al^{3+} and Cr^{3+}) in modifying the lattice structure, magnetism, and dielectric properties of magnesium copper zinc cubic ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2025. Vol. 622. Art. 172950. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2025.172950> (дата звернення: 30.05.2026).
130. Munir A., Ahmed F., Saqib M., Anis-ur-Rehman M. Partial correlation of electrical and magnetic properties of Nd substituted Ni–Zn nanoferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. Vol. 397. P. 188–197. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.076> (дата звернення: 30.05.2026).
131. Wu X., Chen W., Wu W., Wu J., Wang Q. Improvement of the magnetic moment of NiZn ferrites induced by substitution of Nd^{3+} ions for Fe^{3+} ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. Vol. 453. P. 246–253. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.057> (дата звернення: 30.05.2026).
132. Dascalu G., Popescu T., Feder M., Caltun O. F. Structural, electric and magnetic properties of $CoFe_{1.8}RE_{0.2}O_4$ ($RE = Dy, Gd, La$) bulk materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. Vol. 333. P. 69–74. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.12.048> (дата звернення: 30.05.2026).
133. Daha R. et al. Enhancement of cobalt ferrite properties through rare earth ion doping. *Semiconductors*. 2024. Vol. 58, no. 12. P. 993–1005. URL: <https://doi.org/10.1134/S1063782624601912> (дата звернення: 30.05.2026).
134. Mounkachi O. et al. Exploring the magnetic and structural properties of Nd-doped Cobalt nano-ferrite for permanent magnet applications. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, no. 16. P. 14401–14404. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.209> (дата звернення: 30.05.2026).

135. Pachpinde A. M., Langade M. M., Lohar K. S., Patange S. M., Shirsath S. E. Impact of larger rare earth Pr^{3+} ions on the physical properties of chemically derived $\text{Pr}_x\text{CoFe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles. *Chemical Physics*. 2014. Vol. 429. P. 20–26. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.11.018> (дата звернення: 30.05.2026).

136. Zubair A. et al. Structural, morphological and magnetic properties of Eu-doped CoFe_2O_4 nano-ferrites. *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 3203–3208. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.08.035> (дата звернення: 30.05.2026).

137. Mazurenko J. et al. The influence of reaction medium pH on the structure, optical, and mechanical properties of nanosized Cu-Fe ferrite synthesized by the sol-gel autocombustion method. *Journal of Nano Research*. 2023. Vol. 81. P. 65–84. URL: <https://doi.org/10.4028/p-d2fQaH> (дата звернення: 30.05.2026).

138. Moklyak M., Mazurenko J., Kaykan L., Moklyak V. Effect of Post-Synthesis Annealing Temperature and Chelating Agent on Photocatalytic Properties of Nanosized Copper Ferrite. Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2023) : International research and practice conference, 16–19 August 2023, Bukovel, Ukraine. P. 62. URL: https://drive.google.com/file/d/18BYtMVCtC2KZFetuRQ5lJ7okV4sPobEA/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

139. Спосіб отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту для очищення води від органічних барвників : пат. 163225 Україна : В01J 23/70, C02F 103/14. № у 2025 06397 / Мазуренко Ю. С., Кайкан Л. С., Туровська Л. В., Мокляк В. В., Мокляк М. Г., Мазуренко О. О. ; заявл. 19.12.2025 ; опубл. 03.06.2026, Бюл. № 22. 4 с. URL: <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1927021/> (дата звернення: 03.06.2026).

140. Mokliak M. et al. Neodymium Doped Copper Ferrite Nanocomposites as an Effective Magnetic Catalyst for the Organic Dyes Decomposition. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2026. Vol. 27, no. 1. P. 215–225. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.27.1.215-225> (дата звернення: 30.05.2026).

141. Moklyak V. et al. Synthesis, structure, optic and photocatalytic properties of anatase/brookite nanocomposites. *Journal of Nano Research*. 2020. Vol. 64. P. 39–

48. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.64.39> (дата звернення: 30.05.2026).

142. Bazaluk O. et al. Structurally dependent electrochemical properties of ultrafine superparamagnetic ‘Core/Shell’ γ -Fe₂O₃/Defective α -Fe₂O₃ composites in hybrid supercapacitors. *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 22. Art. 6977. URL: <https://doi.org/10.3390/ma14226977> (дата звернення: 30.05.2026).

143. Hrubciak A. B., Moklyak M. G., Chelyadyn V. L. Structurally dependent electroconductivity properties of ultrafine composites α -FeOOH/ α -Fe₂O₃. Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO-2022) : 10th jubilee International Conference, 25–27 August 2022, Lviv, Ukraine. P. 37. URL: https://drive.google.com/file/d/1-tx2qcGzZI_LxqaHsVAfHTmc6MqzA8Hs/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

144. Mokliak V. V., Chelyadyn V. L., Halushchak M. O., Mokliak M. G. Structural stability of lithium battery cathodes based on core (α -Fe₂O₃) - shell (γ -FeOOH) nanocomposites. Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 157. URL: https://drive.google.com/file/d/1b_s-VOGIQRwk26hOeLLC3Lusu-2kwsr1/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

145. Pubby K., Meena S. S., Yusuf S. M., Narang S. B. Cobalt substituted nickel ferrites via Pechini’s sol–gel citrate route: X-band electromagnetic characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. Vol. 466. P. 430–445. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.038> (дата звернення: 30.05.2026).

146. Waje S. B., Hashim M., Yusoff W. D. W., Abbas Z. X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, no. 10. P. 3122–3127. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.084> (дата звернення: 30.05.2026).

147. Shitole R. S. et al. Williamson-Hall strain analysis, cation distribution and magnetic interactions in Dy³⁺ substituted zinc-chromium ferrite. *Journal of Magnetism*

and *Magnetic Materials*. 2023. Vol. 588. Art. 171468. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171468> (дата звернення: 30.05.2026).

148. Nashaat A. M., El-Fadl A. A., Kassem M. A., Nakamura H. Optimizing a microwave-combustion synthesis and particle-size dependent magnetic properties of M-type Sr ferrite. *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 305. Art. 128008. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128008> (дата звернення: 30.05.2026).

149. Waldron R. D. Infrared spectra of ferrites. *Physical Review*. 1955. Vol. 99, no. 6. P. 1727. URL: <https://doi.org/10.1103/physrev.99.1727> (дата звернення: 30.05.2026).

150. Modi K. B. et al. Study of elastic properties of magnesium and aluminum co-substituted lithium ferrite near microwave frequencies. *Microwaves and Optoelectronics*. 2004. P. 223–230.

151. Algude S. G. et al. Elastic behaviour of Cr³⁺ substituted Co–Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. Vol. 350. P. 39–41. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.021> (дата звернення: 30.05.2026).

152. Ravinder D., Manga T. A. Elastic behaviour of Cu–Cd ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 299, no. 1–2. P. 5–8. URL: [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00633-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00633-7) (дата звернення: 30.05.2026).

153. Anderson O. L. *Physical Acoustics*. Vol. III, Part B. New York : Academic Press, 1965.

154. Rühle W. et al. Optical studies of free and bound excitonic states in GaSb evidence for deep A⁺-complexes. *Physica Status Solidi (B)*. 1976. Vol. 73, no. 1. P. 255–264. URL: <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224> (дата звернення: 30.05.2026).

155. Mazurenko J. et al. Magnesium Substituted Copper Ferrite as an Effective Catalyst for the Organic Dyes Decomposition. *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) : 2024 IEEE 14th International Conference, Riga, Latvia, 2024*. P. 1–4. URL: <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739689> (дата звернення: 30.05.2026).

156. Mazurenko J. et al. Influence of Rare Earth Substitution on the Photocatalytic Efficiency of Spinel Ferrite Nanoparticles. *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)* : 2025 IEEE 15th International Conference, Bratislava, Slovakia, 2025. P. NEE09-1–NEE09-6. URL: <https://doi.org/10.1109/NAP68437.2025.11216285> (дата звернення: 30.05.2026).
157. Lachowicz D. et al. Enhanced hyperthermic properties of biocompatible zinc ferrite nanoparticles with a charged polysaccharide coating. *Journal of Materials Chemistry B*. 2019. Vol. 7, no. 18. P. 2962–2973. URL: <https://doi.org/10.1039/c9tb00029a> (дата звернення: 30.05.2026).
158. Wang Z. et al. Review on cobalt ferrite as photo-Fenton catalysts for degradation of organic wastewater. *Catalysis Science & Technology*. 2023. Vol. 13. P. 274–296. URL: <https://doi.org/10.1039/d2cy01300b> (дата звернення: 30.05.2026).
159. Wang L. et al. The treatment of electroplating wastewater using an integrated approach of interior microelectrolysis and Fenton combined with recycle ferrite. *Chemosphere*. 2022. Vol. 286. Art. 131543. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131543> (дата звернення: 30.05.2026).
160. Bagade A. V. et al. Ni doped Mg-Zn nano-ferrites: Fabrication, characterization, and visible-light-driven photocatalytic degradation of model textile dyes. *Catalysis Communications*. 2023. Vol. 181. Art. 106719. URL: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106719> (дата звернення: 30.05.2026).
161. Kumari S., Sharma R., Kondal N., Kumari A. Alkaline earth metal doped nickel ferrites as a potential material for heavy metal removal from waste water. *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 301. Art. 127582. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127582> (дата звернення: 30.05.2026).
162. Azimi-Fouladi A., Falak P., Hassanzadeh-Tabrizi S. A. The photodegradation of antibiotics on nano cubic spinel ferrites photocatalytic systems: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 961. Art. 171075. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171075> (дата звернення: 30.05.2026).

163. Yi H. et al. Efficient antibiotics removal via the synergistic effect of manganese ferrite and MoS₂. *Chemosphere*. 2022. Vol. 288. Art. 132494. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132494> (дата звернення: 30.05.2026).

164. Chakrabarti A. et al. Exploration of structural and magnetic aspects of biocompatible cobalt ferrite nanoparticles with canted spin configuration and assessment of their selective anti leukemic efficacy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. Vol. 563. Art. 169957. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169957> (дата звернення: 30.05.2026).

165. Nigam A., Saini S., Singh B., Rai K. A., Pawar S. J. Zinc doped magnesium ferrite nanoparticles for evaluation of biological properties viz antimicrobial, biocompatibility, and in vitro cytotoxicity. *Materials Today Communications*. 2022. Vol. 31. Art. 103632. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matcom.2022.103632> (дата звернення: 30.05.2026).

166. Stoll J. A. et al. Synthesis of manganese zinc ferrite nanoparticles in medical-grade silicone for MRI applications. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. Vol. 24. Art. 5685. URL: <https://doi.org/10.3390/ijms24065685> (дата звернення: 30.05.2026).

167. Wang G. et al. Facile synthesis of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for controlled targeted drug delivery. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. Vol. 401. P. 647–650. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.096> (дата звернення: 30.05.2026).

168. Lachowicz D. et al. One-step preparation of highly stable copper–zinc ferrite nanoparticles in water suitable for MRI thermometry. *Chemistry of Materials*. 2022. Vol. 34. P. 4001–4018. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00079> (дата звернення: 30.05.2026).

169. Wooster W. A. Physical properties and atomic arrangements in crystals. *Reports on Progress in Physics*. 1953. Vol. 16. P. 62–82. URL: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/16/1/302> (дата звернення: 30.05.2026).

170. Sijo A. K. et al. Structure and cation distribution in superparamagnetic NiCrFeO₄ nanoparticles using Mössbauer study. *Journal of Magnetism and Magnetic*

Materials. 2020. Vol. 497. Art. 166047. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166047> (дата звернення: 30.05.2026).

171. Nogueira N. A. S. et al. X-ray diffraction and Mossbauer studies on superparamagnetic nickel ferrite (NiFe_2O_4) obtained by the proteic sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 163. P. 402–406. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.057> (дата звернення: 30.05.2026).

172. Klobes B., Angst M., Fenske D., Konnur C. M., Mahmoud A., Sougrati M. T. Magnetism and hyperfine interactions in the hexagonal polymorph of delafossite CuFeO_2 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2023. Vol. 570. Art. 170469. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170469> (дата звернення: 30.05.2026).

173. Siedliska K., Pikula T., Surowiec Z., Panek R., Idczak R., Tran V. H., Jartych E. Crystal structure and hyperfine interactions of delafossite (CuFeO_2) synthesized hydrothermally. *Structural Science*. 2021. Vol. 77, no. 4. P. 570–576. URL: <https://doi.org/10.1107/s2052520621005721> (дата звернення: 30.05.2026).

174. Priyadharsini R., Das S., Venkateshwarlu M., Deenadayalan K., Manoharan C. The influence of reaction and annealing temperature on physical and magnetic properties of CuFe_2O_4 nanoparticles: Hydrothermal method. *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. Vol. 140. Art. 109406. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109406> (дата звернення: 30.05.2026).

175. Cui K. et al. Facile solid-state synthesis of tetragonal CuFe_2O_4 spinels with improved infrared radiation performance. *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, no. 8. P. 10555–10561. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.268> (дата звернення: 30.05.2026).

176. Hisamatsu M., Fujieda S., Seino S., Nakagawa T., Yamamoto T. A. Tetragonal distortion due to the Jahn–teller effect and coercivity of $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized at various annealing temperatures. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2021. Vol. 57, no. 2. P. 1–4. URL: <https://doi.org/10.1109/tmag.2020.3013883> (дата звернення: 30.05.2026).

177. Hou D. et al. Controllable phase transition dependent photoinduced charge separation in CuFe_2O_4 for photocatalytic hydrogen evolution. *Inorganic Chemistry*

Frontiers. 2024. Vol. 11, no. 15. P. 4846–4854. URL: <https://doi.org/10.1039/d4qi01085j> (дата звернення: 30.05.2026).

178. Li H., Yuan N., Wang C., Yan X., Qian J. New insights into the CuFe₂O₄/PMS process: The roles of surface Cu(III) species and free radicals. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2023. Vol. 15. Art. 100506. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100506> (дата звернення: 30.05.2026).

179. Massoudi J., Smari M., Khirouni K., Dhahri E., Bessais L. Impact of particle size on the structural and smagnetic properties of superparamagnetic Li-ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021. Vol. 528. Art. 167806. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167806> (дата звернення: 30.05.2026).

180. Kuruva P., Matteppanavar S., Srinath S., Thomas T. Size control and magnetic property trends in cobalt ferrite nanoparticles synthesized using an aqueous chemical route. *IEEE Transactions on Magnetism*. 2014. Vol. 50, no. 1. P. 1–8. URL: <https://doi.org/10.1109/tmag.2013.2283467> (дата звернення: 30.05.2026).

181. Dhir G., Uniyal P., Verma N. K. Effect of particle size on multiferroism of barium-doped bismuth ferrite nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2014. Vol. 27. P. 611–618. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.041> (дата звернення: 30.05.2026).

182. Kumar L., Kar M. Influence of Al³⁺-ion concentration on the crystal structure and magnetic anisotropy of nanocrystalline spinel cobalt ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. Vol. 323, no. 15. P. 2042–2048. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.03.010> (дата звернення: 30.05.2026).

183. Anandan S. et al. Magnetic and catalytic properties of inverse spinel CuFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 432. P. 437–443. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.026> (дата звернення: 30.05.2026).

184. Mazurenko J. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous media using magnesium-substituted copper ferrite as a magnetic catalyst.

Physics and Chemistry of Solid State. 2024. Vol. 25, no. 3. P. 605–616. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.3.605-616> (дата звернення: 30.05.2026).

185. Keerthana S. P. et al. Pure and Ce-doped spinel CuFe₂O₄ photocatalysts for efficient rhodamine B degradation. *Environmental Research*. 2021. Vol. 200. Art. 111528. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111528> (дата звернення: 30.05.2026).

186. Kefeni K. K., Mamba B. B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2020. Vol. 23. Art. e00140. URL: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140> (дата звернення: 30.05.2026).

187. Zhang E. et al. Shape-controlled hydrothermal synthesis of CuFe₂O₄ nanocrystals for enhancing photocatalytic and photoelectrochemical performance. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 235. Art. 121633. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.021> (дата звернення: 30.05.2026).

188. Yang H. et al. Photocatalytic activity evaluation of tetragonal CuFe₂O₄ nanoparticles for the H₂ evolution under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 476, no. 1–2. P. 715–719. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.104> (дата звернення: 30.05.2026).

189. Brabers V. A. M. Infrared spectra of cubic and tetragonal manganese ferrites. *Physica Status Solidi (B)*. 1969. Vol. 33, no. 2. P. 563–572. URL: <https://doi.org/10.1002/pssb.19690330209> (дата звернення: 30.05.2026).

190. Huang Q. et al. Malachite green degradation by persulfate activation with CuFe₂O₄@biochar composite: Efficiency, stability and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 4. Art. 105800. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105800> (дата звернення: 30.05.2026).

191. Wu T. et al. Composition dependent structural and magnetic properties of Mn–Zn ferrite. *ChemistrySelect*. 2020. Vol. 5, no. 48. P. 14978–14985. URL: <https://doi.org/10.1002/slct.202003995> (дата звернення: 30.05.2026).

192. Nadhiya D. et al. Influence of annealing temperature on structural, morphological, optical, magnetic, and antimicrobial properties of zinc ferrite

nanoparticles. *Plasmonics*. 2024. Vol. 19, no. 4. P. 1753–1763. URL: <https://doi.org/10.1007/s11468-023-02098-z> (дата звернення: 30.05.2026).

193. Raza A., Bashir A., Muhammad E., Jan T. Effect of Ni doping on the magnetic and photocatalytic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35, no. 25. Art. 1246. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-024-13449-9> (дата звернення: 30.05.2026).

194. Singh Yadav R. et al. Impact of sonochemical synthesis condition on the structural and physical properties of MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. Vol. 61. Art. 104839. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104839> (дата звернення: 30.05.2026).

195. Sinha M., Dutta H., Pradhan S. K. Phase stability of nanocrystalline mg–Zn ferrite at elevated temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 47, no. 11R. P. 8667. URL: <https://doi.org/10.1143/jjap.47.8667> (дата звернення: 30.05.2026).

196. Yadav R. S. et al. Cation migration-induced crystal phase transformation in copper ferrite nanoparticles and their magnetic property. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2016. Vol. 29, no. 3. P. 759–769. URL: <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3339-4> (дата звернення: 30.05.2026).

197. Saikova S. et al. Copper ferrite nanoparticles synthesized using anion-exchange resin: Influence of synthesis parameters on the cubic phase stability. *Materials*. 2023. Vol. 16, no. 6. Art. 2318. URL: <https://doi.org/10.3390/ma16062318> (дата звернення: 30.05.2026).

198. Kimura S. et al. Effect of heat treatment on Jahn–Teller distortion and magnetization in Cu ferrite nanoparticles. *Thermochimica Acta*. 2012. Vol. 532. P. 119–122. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.018> (дата звернення: 30.05.2026).

199. Zhang W., Xue Y., Cui Z. Effect of size on the structural transition and magnetic properties of nano-CuFe₂O₄. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56, no. 46. P. 13760–13765. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03468> (дата звернення: 30.05.2026).

200. Huber K. P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. New York : Springer US, 1979. 572 p.

201. Mitsuishi A., Yoshinaga H., Fujita S. The far infrared absorption of ferrites. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1958. Vol. 13, no. 10. P. 1236–1237. URL: <https://doi.org/10.1143/jpsj.13.1236> (дата звернення: 30.05.2026).

202. Mohammed K. A. et al. Infrared and structural studies of $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. *Physica B: Condensed Matter*. 2012. Vol. 407, no. 4. P. 795–804. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.097> (дата звернення: 30.05.2026).

203. Ugendar K., Markandeyulu G., Mallesh S. Polaron conduction mechanism in Nickel ferrite and its rare-earth derivatives. *Physica B: Condensed Matter*. 2021. Vol. 606. Art. 412819. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412819> (дата звернення: 30.05.2026).

204. John N. et al. Enhancing thermoelectric properties of spinel ZnFe_2O_4 by Ni substitution through electron hopping mechanism. *Ceramics International*. 2024. Vol. 50, no. 22. P. 45251–45262. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.365> (дата звернення: 30.05.2026).

205. Shunmuga Priya R. et al. Evaluation of structural, dielectric and electrical humidity sensor behaviour of MgFe_2O_4 ferrite nanoparticles. *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, no. 11. P. 15995–16008. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.174> (дата звернення: 30.05.2026).

206. Mokliak M. G., Mazurenko J. S., Kaykan L. S., Mokliak V. V. Structural and optical studies of nanocomposites based on Nd-substituted copper ferrite. Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 213. URL: https://drive.google.com/file/d/1oVirxCe7ed6tq1tld4cs3tO-8LpaIeY9/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

207. Mokliak M., Kaykan L., Mazurenko J., Mokliak V. The Effect of Neodymium Ions Substitution on the Structure and Elastic Properties of Copper Ferrites. Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2025) : International research and practice conference, 20–23 August 2025, Bukovel, Ukraine. P. 482. URL:

https://drive.google.com/file/d/1m3F2Fw6GZXaPOE8Tk7XPGjb6Gd5Gxj1U/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

208. Nikolić V. N., Vasić M. M., Kisić D. Observation of c-CuFe₂O₄ nanoparticles of the same crystallite size in different nanocomposite materials: the influence of Fe³⁺ cations. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. Vol. 275. P. 187–195. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.007> (дата звернення: 30.05.2026).

209. Bilgin S., Alver Ü. A comparative study of structural, magnetic, and thermal properties of Cu_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles prepared in open and closed systems using solution combustion synthesis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2023. Vol. 107, no. 3. P. 810–821. URL: <https://doi.org/10.1007/s10971-023-06170-2> (дата звернення: 30.05.2026).

210. Nawaz M. N. et al. Impact of cobalt doping on the properties of zinc ferrite (Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2025. Vol. 36, no. 13. Art. 14770. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-025-14770-7> (дата звернення: 30.05.2026).

211. Gama L. et al. Magnetic and structural properties of nanosize Ni–Zn–Cr ferrite particles synthesized by combustion reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. Vol. 317, no. 1–2. P. 29–34. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.04.007> (дата звернення: 30.05.2026).

212. Hrubiaak A. et al. Electroconductive properties of carbon biocomposites formed by the deposition method. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, no. 2. P. 302–310. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.302-310> (дата звернення: 30.05.2026).

213. Moklyak M. G., Hrubiaak A. B., Moklyak V. V., Ostafyichuk B. K. Electrochemical Properties of Carbon Biocomposites. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XIX International Freik Conference*, 9–14 October 2023, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 49. URL: https://drive.google.com/file/d/1mJO21SzXGLGE7GgrCKv5ZNnlomT--0lc/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

214. Ivanichok N. Y., Rachiy B. I., Mokliak M. G., Lysiv T., Mokliak V. V. Obtaining activated carbon from biomass by thermal activation. Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 151. URL: https://drive.google.com/file/d/18Lf05QCSDtSPz_XSILHB_dvd-iqpecFU/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

215. Moklyak M., Mazurenko J., Bandura K., Turovska L., Vytvytskyi A. The Role of Hydrogen Peroxide in the Photocatalytic Process of Dye Removal from an Aqueous Environment Under the influence of Visible Light. XVI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków, 2 czerwca 2023, Rzeszow, Polska. P. 28. URL: https://drive.google.com/file/d/18EQxEb2uD9zkVss5Y9sj5vbljGpuJTQN/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

216. Sahu O. P., Chaudhari P. K. Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water. *Journal of Applied Sciences & Environmental Management*. 2013. Vol. 17, no. 2. P. 241–257. URL: <https://doi.org/10.4314/jasem.v17i2.8> (дата звернення: 30.05.2026).

217. Ahmed M. J. K., Ahmaruzzaman M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*. 2016. Vol. 10. P. 39–47. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.014> (дата звернення: 30.05.2026).

218. Lu H.-F. et al. A computational study of the Fenton reaction in different pH ranges. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20, no. 35. P. 22890–22901. URL: <https://doi.org/10.1039/c8cp04381g> (дата звернення: 30.05.2026).

219. Rafiq M. A. et al. Understanding the structural, electronic, magnetic and optical properties of spinel MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$) ferrites. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, no. 4. P. 4976–4983. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.237> (дата звернення: 30.05.2026).

220. Caliskan S. et al. Electronic, magnetic and optical properties of $CoNi$ spinel ferrites doped by rare earth atoms: a density functional theory study. *Discover*

Materials. 2024. Vol. 4, no. 1. Art. 1. URL: <https://doi.org/10.1007/s43939-024-00093-7> (дата звернення: 30.05.2026).

221. Naveed-Ul-Haq M. et al. On the structure–property relationships of (Al, Ga, In)-doped spinel cobalt ferrite compounds: a combined experimental and DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. Vol. 23, no. 33. P. 18112–18125. URL: <https://doi.org/10.1039/d1cp02625a> (дата звернення: 30.05.2026).

222. Taffa D. H. et al. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel-type ferrites ($\text{MxFe}_{3-x}\text{O}_4$) for water splitting: a mini-review. *Journal of Photonics for Energy*. 2016. Vol. 7, no. 1. Art. 012009. URL: <https://doi.org/10.1117/1.jpe.7.012009> (дата звернення: 30.05.2026).

223. Kirankumar V. S., Hardik B., Sumathi S. Photocatalytic degradation of Congo red using copper-substituted cobalt ferrite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 263. Art. 022027. URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/263/2/022027> (дата звернення: 30.05.2026).

224. Jiao W. et al. Heating up the immune battle: Magnetic hyperthermia against cancer. *Fundamental Research*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2024.08.006> (дата звернення: 30.05.2026).

225. Chauhan A., Saini A., Sharma D. The evolution of integrated magnetic hyperthermia and chemodynamic therapy for combating cancer: a comprehensive viewpoint. *Nanoscale Advances*. 2025. Vol. 7. URL: <https://doi.org/10.1039/d4na01004c> (дата звернення: 30.05.2026).

226. Zhang Y. et al. Flame-made nanoparticles for magnetic hyperthermia and MRI in colorectal cancer theranostics. *Nanoscale Advances*. 2025. Vol. 7. URL: <https://doi.org/10.1039/d5na00603a> (дата звернення: 30.05.2026).

227. Gavilán H. et al. Magnetic nanoparticles and clusters for magnetic hyperthermia: optimizing their heat performance and developing combinatorial therapies to tackle cancer. *Chemical Society Reviews*. 2021. Vol. 50, no. 20. P. 11614–11640. URL: <https://doi.org/10.1039/d1cs00427a> (дата звернення: 30.05.2026).

228. Egea-Benavente D., Ovejero J. G., del P. Morales M., Barber D. F. Understanding MNPs Behaviour in Response to AMF in Biological Milieus and the

Effects at the Cellular Level: Implications for a Rational Design That Drives Magnetic Hyperthermia Therapy toward Clinical Implementation. *Cancers*. 2021. Vol. 13, no. 18. Art. 4583. URL: <https://doi.org/10.3390/cancers13184583> (дата звернення: 30.05.2026).

229. Salokhe A. et al. Magneto-structural and induction heating properties of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$) MNPs for magnetic particle hyperthermia application. *SN Applied Sciences*. 2020. Vol. 2, no. 12. Art. 2042. URL: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03865-x> (дата звернення: 30.05.2026).

230. Lemine O. M. et al. Assessing the heat generation and self-heating mechanism of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles for magnetic hyperthermia application: the effects of concentration, frequency, and magnetic field. *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, no. 3. Art. 453. URL: <https://doi.org/10.3390/nano13030453> (дата звернення: 30.05.2026).

231. Vuong Q. L. et al. Magnetic resonance relaxation induced by superparamagnetic particles used as contrast agents in magnetic resonance imaging: a theoretical review. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2017. Vol. 9, no. 6. Art. e1468. URL: <https://doi.org/10.1002/wnan.1468> (дата звернення: 30.05.2026).

232. Botez C. E., Knoop J. Non-Debye behavior of the Néel and Brown relaxation in interacting magnetic nanoparticle ensembles. *Materials*. 2024. Vol. 17, no. 16. Art. 3957. URL: <https://doi.org/10.3390/ma17163957> (дата звернення: 30.05.2026).

233. Ma Z. et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, anisotropy, and applications. *Chemical Reviews*. 2021. Vol. 123, no. 7. P. 3904–3943. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00860> (дата звернення: 30.05.2026).

234. Mazurenko J. et al. Enhanced synthesis of copper ferrite magnetic nanoparticles via polymer-assisted sol-gel autocombustion method for magnetic hyperthermia applications. *Journal of Nano Research*. 2024. Vol. 84. P. 95–109. URL: <https://doi.org/10.4028/p-jbv11e> (дата звернення: 30.05.2026).

235. Pochapski D. J. et al. Zeta potential and colloidal stability predictions for inorganic nanoparticle dispersions: effects of experimental conditions and electrokinetic

models on the interpretation of results. *Langmuir*. 2021. Vol. 37, no. 45. P. 13379–13396. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02056> (дата звернення: 30.05.2026).

236. Retamal Marín R. R., Babick F., Hillemann L. Zeta potential measurements for non-spherical colloidal particles – practical issues of characterisation of interfacial properties of nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. Vol. 532. P. 516–521. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.010> (дата звернення: 30.05.2026).

237. Tompkins J., Huitink D. Induction heating response of iron oxide nanoparticles in varyingly viscous mediums with prediction of Brownian heating contribution. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*. 2020. Vol. 24, no. 3–4. P. 123–137. URL: <https://doi.org/10.1080/15567265.2020.1806968> (дата звернення: 30.05.2026).

238. Lanier O. L. et al. Evaluation of magnetic nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*. 2019. Vol. 36, no. 1. P. 686–701. URL: <https://doi.org/10.1080/02656736.2019.1628313> (дата звернення: 30.05.2026).

239. Lahiri B. B., Ranoo S., Philip J. Effect of orientational ordering of magnetic nanoemulsions immobilized in agar gel on magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. Vol. 451. P. 254–264. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.068> (дата звернення: 30.05.2026).

240. Serantes D. et al. Multiplying Magnetic Hyperthermia Response by Nanoparticle Assembling. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118, no. 11. P. 5927–5934. URL: <https://doi.org/10.1021/jp410717m> (дата звернення: 30.05.2026).

241. Kallumadil M. et al. Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321, no. 10. P. 1509–1513. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.075> (дата звернення: 30.05.2026).

242. Teran F. J. et al. Accurate determination of the specific absorption rate in superparamagnetic nanoparticles under non-adiabatic conditions. *Applied Physics*

Letters. 2012. Vol. 101, no. 6. Art. 062413. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4742918> (дата звернення: 30.05.2026).

243. Murase K., Takata H., Takeuchi Y., Saito S. Control of the temperature rise in magnetic hyperthermia with use of an external static magnetic field. *Physica Medica*. 2013. Vol. 29, no. 6. P. 624–630. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2012.08.005> (дата звернення: 30.05.2026).

244. Phong P. T., Nam P. H., Manh D. H., Lee I.-J. Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles with high intrinsic loss power for hyperthermia therapy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 433. P. 76–82. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.001> (дата звернення: 30.05.2026).

245. Ruta S. et al. Beyond Newton's law of cooling in evaluating magnetic hyperthermia performance: a device-independent procedure. *Nanoscale Advances*. 2024. Vol. 6, no. 16. P. 4207–4215. URL: <https://doi.org/10.1039/d4na00383g> (дата звернення: 30.05.2026).

246. Rmili N. et al. Magnetocaloric and induction heating characteristics of La_{0,71}Sr_{0,29}Mn_{0,95}Fe_{0,05}O₃ nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2024. Vol. 111. P. 660–671. URL: <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06361-5> (дата звернення: 30.05.2026).

247. Dovbnia I., Mokliak M., Moiseienko M., Ostapovych N. Design and evaluation of Nd-doped copper ferrite nanoparticles for biomedical hyperthermia. Functional materials for technical and biomedical applications : International workshop for young scientists, October 14-16, 2025, Lviv, Ukraine. P. 6. URL: https://drive.google.com/file/d/1_z5qnGonKaEsom7YLYETH-PmGPMFl1H/view?usp=drive_link (дата звернення: 30.05.2026).

248. Chinnasamy C. N. et al. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 263, no. 1. P. 80–83. URL: [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00258-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00258-3) (дата звернення: 30.05.2026).

249. Levi S., Merrill R. T. Properties of single-domain, pseudo-single-domain, and multidomain magnetite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 1978. Vol.

83, no. B1. P. 309–323. URL: <https://doi.org/10.1029/jb083ib01p00309> (дата звернення: 30.05.2026).

250. Kumari S. et al. Optimization of magnetic properties and hyperthermia study on soft magnetic nickel ferrite fiber. *Physica B: Condensed Matter*. 2021. Vol. 621. Art. 413280. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413280> (дата звернення: 30.05.2026).

251. Stoner E., Wohlfarth E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1948. Vol. 240, no. 826. P. 599–641. URL: <https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0007> (дата звернення: 30.05.2026).

252. Manglam M. K., Pradhan L. K., Kumar S., Kar M. Lattice strain caused magnetism and magnetocrystalline anisotropy in Zn modified barium hexaferrite. *Physica B: Condensed Matter*. 2020. Vol. 588. Art. 412200. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412200> (дата звернення: 30.05.2026).

253. Zufelato N. et al. Heat generation in magnetic hyperthermia by manganese ferrite-based nanoparticles arises from Néel collective magnetic relaxation. *ACS Applied Nano Materials*. 2022. Vol. 5, no. 5. P. 7521–7533. URL: <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c01536> (дата звернення: 30.05.2026).

254. Kodama K. et al. Nanoarchitectonics of PEG-coated Ni-Zn ferrite nanoparticles and mechanical analysis of heat generation by magnetic relaxation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2022. Vol. 32, no. 9. P. 3292–3302. URL: <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02372-3> (дата звернення: 30.05.2026).

255. Lunardi C. N., Gomes A. J., Rocha F. S., De Tommaso J., Patience G. S. Experimental methods in chemical engineering: zeta potential. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2021. Vol. 99, no. 3. P. 627–639. URL: <https://doi.org/10.1002/cjce.23914> (дата звернення: 30.05.2026).

256. Serrano-Lotina A. et al. Zeta potential as a tool for functional materials development. *Catalysis Today*. 2023. Vol. 423. Art. 113862. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.004> (дата звернення: 30.05.2026).

257. Cabral-Prieto A. et al. Estimation of the specific absorption rate in magnetic hyperthermia studies via the modified Box–Lucas and extended-CSM methods. *AIP Advances*. 2025. Vol. 15, no. 4. Art. 045028. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0254802> (дата звернення: 30.05.2026).

258. Siqueira E. R. L. et al. Engineering gold shelled nanomagnets for pre-setting the operating temperature for magnetic hyperthermia. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, no. 16. Art. 2760. URL: <https://doi.org/10.3390/nano12162760> (дата звернення: 30.05.2026).

259. Yan Y. et al. Morphology-dependent magnetic hyperthermia characteristics of Fe₃O₄ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2025. Vol. 329. Art. 130045. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130045> (дата звернення: 30.05.2026).

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

1. Moklyak, V., Chelyadyn, V., Hrubiaak, A., Ostafiychuk, B., Kotsyubynsky, V., Mizilevska, M., **Moklyak, M.**, Lisovsky, R., Yavorskyi, Y. (2020). Synthesis, structure, optic and photocatalytic properties of anatase/brookite nanocomposites. *Journal of Nano Research*, 64, 39-48. (SCOPUS, Q3).

DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.64.39>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85097368967>

2. Bazaluk, O., Hrubiaak, A., Moklyak, V., **Moklyak, M.**, Kieush, L., Rachiy, B., Gasyuk, I., Yavorskyi, Y., Koveria, A., Lozynskyi, V., Fedorov, S. (2021). Structurally dependent electrochemical properties of ultrafine superparamagnetic ‘Core/Shell’ γ -Fe₂O₃/Defective α -Fe₂O₃ composites in hybrid supercapacitors. *Materials*, 14(22), 6977. (SCOPUS, Q2).

DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14226977>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85119717776>

3. Hrubiaak, A., Moklyak, V., Yavorsky, Y., Onuskiv, B., Chelyadyn, V., Karpets, M., **Moklyak, M.**, Ivanichok, N., Ilnitsky, N. (2022). Electroconductive properties of carbon biocomposites formed by the deposition method. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(2), 302-310. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.302-310>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85133689472>

4. Mazurenko, J., Kaykan, L., Sijo, A. K., Moiseienko, M., Kuzyshyn, M., Ostapovych, N., & **Moklyak, M.** (2023). The influence of reaction medium pH on the structure, optical, and mechanical properties of nanosized Cu-Fe ferrite synthesized by

the sol-gel autocombustion method. *Journal of Nano Research*, 81, 65-84. (SCOPUS, Q3).

DOI: <https://doi.org/10.4028/p-d2fQaH>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85182978353>

5. Mazurenko, J., Kaykan, L., Moklyak, V., **Moklyak, M.**, Moiseienko, M., Ostapovych, N., & Petryshyn, M. (2025). Inductive Heating Behavior of Copper Ferrite Magnetic Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(2), 312-321. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.312-321>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105011090173>

6. **Mokliak, M.**, Kaykan, L., Mazurenko, J., Moiseienko, M., Kuzyshyn, M., Dovbnia, I., Ilnitsky, N., Yuryev, S., Mokliak, V. (2025). Influence of Neodymium Doping on the Thermomagnetic Response and Colloidal Behavior of Copper Ferrite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(3), 564-577. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.564-577>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105018688214>

7. **Mokliak, M.**, Ilnytskyi, R., Kaykan, L., Mazurenko, Y., Turovska, L., Moiseienko, M., Mokliak, V., Sheketa, V. (2026). Neodymium Doped Copper Ferrite Nanocomposites as an Effective Magnetic Catalyst for the Organic Dyes Decomposition. *Physics and Chemistry of Solid State*, 27(1), 215–225. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.27.1.215-225>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105034919269>

8. Mazurenko, J., Turovska, L., **Moklyak, M.**, Kaykan, L., Moklyak, V. (2026). Synthesis, Challenges, and Application Potential of Copper Ferrite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*, 27(2), 284–298. (SCOPUS, Q4).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.27.2.284-298>

URL: <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/10471>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (тези доповідей на конференціях, що індексуються в міжнародних наукометричних базах):

9. Mazurenko, J., Kaykan, L., **Moklyak, M.**, Bandura, K., Gondek, L. and Żywczak, A. Magnesium Substituted Copper Ferrite as an Effective Catalyst for the Organic Dyes Decomposition. *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) : 2024 IEEE 14th International Conference*, Riga, Latvia, 2024. P. 1–4. (SCOPUS).

DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739689>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85212241932>

10. Mazurenko, J., Kaykan, L., Michalik, J. M., Szostak, E., **Moklyak, M.** and Mazurenko, O. Influence of Rare Earth Substitution on the Photocatalytic Efficiency of Spinel Ferrite Nanoparticles. *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) : 2025 IEEE 15th International Conference*, Bratislava, Slovakia, 2025. P. NEE09-1–NEE09-6. (SCOPUS).

DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP68437.2025.11216285>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105023659771>

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

11. Hrubciak A. B., **Moklyak M. G.**, Chelyadyn V. L. Structurally dependent electroconductivity properties of ultrafine composites α -FeOOH/ α -Fe₂O₃. *Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO-2022) : 10th jubilee International Conference*, 25–27 August 2022, Lviv, Ukraine. P. 37.

URL: https://drive.google.com/file/d/1-tx2qcGzZI_LxqaHsVAfHTmc6MqzA8Hs/view?usp=drive_link

12. **Moklyak M. G.**, Hrubciak A. B., Moklyak V. V., Ostafyichuk B. K. Electrochemical Properties of Carbon Biocomposites. *Physics and Technology of Thin*

Films and Nanosystems : XIX International Freik Conference, 9–14 October 2023, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 49.

URL: https://drive.google.com/file/d/1mJO21SzXGLGE7GgrCKv5ZNnlomT--0lc/view?usp=drive_link

13. **Moklyak M.**, Mazurenko J., Bandura K., Turovska L., Vytvytskyi A. The Role of Hydrogen Peroxide in the Photocatalytic Process of Dye Removal from an Aqueous Environment Under the influence of Visible Light. *XVI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*, 2 czerwca 2023, Rzeszow, Polska. P. 28.

URL: https://drive.google.com/file/d/18EQxEb2uD9zkVss5Y9sj5vlbjGpuJTQN/view?usp=drive_link

14. **Moklyak M.**, Mazurenko J., Kaykan L., Moklyak V. Effect of Post-Synthesis Annealing Temperature and Chelating Agent on Photocatalytic Properties of Nanosized Copper Ferrite. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2023) : International research and practice conference*, 16–19 August 2023, Bukovel, Ukraine. P. 62.

URL: https://drive.google.com/file/d/18BYtMVCtC2KZFetuRQ5lJ7okV4sPobEA/view?usp=drive_link

15. Ivanichok N. Y., Rachiy B. I., **Mokliak M. G.**, Lysiv T., Mokliak V. V. Obtaining activated carbon from biomass by thermal activation. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference*, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 151.

URL: https://drive.google.com/file/d/18Lf05QCSDtSPz_XSILHB_dvd-iqpecFU/view?usp=drive_link

16. Mokliak V. V., Chelyadyn V. L., Halushchak M. O., **Mokliak M. G.** Structural stability of lithium battery cathodes based on core (α -Fe₂O₃) - shell (γ -FeOOH) nanocomposites. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference*, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 157.

URL: https://drive.google.com/file/d/1b_s-VOGlQRwk26hOeLLC3Lusu-2kwsr1/view?usp=drive_link

17. **Mokliak M. G.**, Mazurenko J. S., Kaykan L. S., Mokliak V. V. Structural and optical studies of nanocomposites based on Nd-substituted copper ferrite. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : XX International Freik Conference*, 6–10 October 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 213.

URL: https://drive.google.com/file/d/1oVirxCe7ed6tq1tld4cs3tO-8LpaIeY9/view?usp=drive_link

18. Dovbnia I., **Mokliak M.**, Moiseienko M., Ostapovych N. Design and evaluation of Nd-doped copper ferrite nanoparticles for biomedical hyperthermia. *Functional materials for technical and biomedical applications : International workshop for young scientists*, October 14-16, 2025, Lviv, Ukraine. P. 6.

URL: https://drive.google.com/file/d/1_z5qnGonKaEsom7YLYETH-PmGPMFl1H/view?usp=drive_link

19. **Mokliak M.**, Kaykan L., Mazurenko J., Mokliak V. The Effect of Neodymium Ions Substitution on the Structure and Elastic Properties of Copper Ferrites. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2025) : International research and practice conference*, 20–23 August 2025, Bukovel, Ukraine. P. 482.

URL: https://drive.google.com/file/d/1m3F2Fw6GZXaPOE8Tk7XPGjb6Gd5Gxj1U/view?usp=drive_link

20. Спосіб отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту для очищення води від органічних барвників : пат. 163225 Україна : B01J 23/70, C02F 103/14. № у 2025 06397 / Мазуренко Ю. С., Кайкан Л. С., Туровська Л. В., Мокляк В. В., **Мокляк М. Г.**, Мазуренко О. О. ; заявл. 19.12.2025 ; опубл. 03.06.2026, Бюл. № 22. 4 с.

URL: <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1927021/>

Апробація матеріалів дисертації. Представлені в дисертаційній роботі результати були оприлюднені та обговорювалися на: 10th jubilee International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2022) (Lviv, Ukraine, 2022); XIX International Freik Conference "Physics and Technology of Thin Films and

Nanosystems" (ICPTTFN-XIX) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2023); XVI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Polska, 2023); International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023) (Bukovel, Ukraine, 2023); 2024 IEEE 14th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2024) (Riga, Latvia, 2024); 2025 IEEE 15th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2025) (Bratislava, Slovakia, 2025); XX International Freik Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems" (ICPTTFN-XX) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2025); International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications" (Lviv, Ukraine, 2025); International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2025) (Bukovel, Ukraine, 2025).