УДК 546.72 DOI https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.1.1.35

Л. А. ФРОЛОВА
доктор технічних наук,
професор кафедри технології неорганічних речовин та екології
Український державний університет науки і технологій
ORCID: 0000-0001-7970-2264

Д. О. РОДІН
аспірант кафедри технології неорганічних речовин та екології
Український державний університет науки і технологій
ORCID: 0009-0004-6902-5473

СТРУКТУРНІ, МАГНІТНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТУ $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$

В останні роки шпінельні ферити привернули значний дослідницький інтерес завдяки унікальності фізичних та хімічних властивостей, що зумовлює їх використання в багатьох сферах застосування. Зокрема ферити кобальту мають низку специфічних властивостей, таких як висока питома площа поверхні, протимікробна і фотокаталітична активність, виражені магнітні властивості. Метою даного дослідження є отримання фериту $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ *за допомогою гідротермальної обробки у реакторі високого тиску та визначення структури, морфології, магнітних і фотокаталітичних властивостей наночастинок. Морфологію та елементний склад зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6390LV та енергодисперсійного спектрометра AZtecEnergy X-maxN50. Дослідження магнітних властивостей нанопорошків допованого фериту кобальту проводили методом вібраційної магнітометрії. Встановлено, що отримані наночастинки композитів* $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ *мають складний фазовий склад. Спостерігаються досить інтенсивні розширені піки фериту кобальту зі шпінельною структурою та невиражені піки, що відповідають металічному залізу. Середній розмір частинок, який оцінювали методом скануючої електронної мікроскопії, складає ~400–500 А, що збігається з розрахованими значеннями розміру кристалітів, отриманими з даних рентгенофазового аналізу. Розмір кристалітів, визначений за різними методиками склав* L_{311} *= 358 А,* L_{440} *= 484 А, L = 446 А. Значення намагніченості насичення, що визначено з петлі гістерезису, складає 143 А м²/кг. Значення коерцитивної сили становить близько 380 Ерстед. За допомогою повного факторного аналізу побудовані ізолінії ступеню деструкції метиленового синього. З'ясовано, що* $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ *проявляє значні фотокаталітичні властивості в реакції деструкції МС. Максимальний ступінь деструкції становить 99 %. Основними впливовими факторами є маса фотокалізатору та тривалість обробки.*

Ключові слова: *ферити, намагніченість насичення, коерцитивна сила, кристаліти.*

L. A. FROLOVA
Doctor of Technical Sciences,
Professor at the Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology
Ukrainian State University of Science and Technologies
ORCID: 0000-0001-7970-2264

D. O. RODIN
Postgraduate Student at the Department of Technology
of Inorganic Substances and Ecology
Ukrainian State University of Science and Technologies
ORCID: 0009-0004-6902-5473

STRUCTURAL, MAGNETIC AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF FERRITE $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$

In recent years, spinel ferrites have attracted significant research interest due to the uniqueness of their physical and chemical properties, which determines their use in many application areas. In particular, cobalt ferrites have many specific properties, such as high specific surface area, antimicrobial and photocatalytic activity, and pronounced magnetic properties. This study aims to obtain $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ *ferrite by hydrothermal treatment in a high-pressure reactor and determine the nanoparticle's structure, morphology, and magnetic and photocatalytic properties. The morphology and elemental composition of the samples were studied using a JSM-6390LV scanning electron microscope and an AZtecEnergy X-maxN50 energy-dispersive spectrometer. The magnetic properties of doped cobalt ferrite nanopowders were studied using the vibrational magnetometry method. It was found that the obtained nanoparticles*

of $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ *composites have a complex phase composition. There are quite intense broadened peaks of cobalt ferrite with spinel structure and indistinct peaks corresponding to metallic iron. The average particle size, estimated by scanning electron microscopy, is ~400–500 Å, which coincides with the calculated values of crystallite size obtained from X-ray phase analysis data. The crystallite size, determined by different methods, was* L_{311} *= 358 Å,* L_{440} *= 484 Å, and L = 446 Å. The value of saturation magnetization, determined from the hysteresis loop, is 143 Emu/g. The value of coercive force is about 380 Oe. Using complete factor analysis, isolines of the degree of destruction of methylene blue were constructed. It was found that* $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ *exhibits significant photocatalytic properties in the MS destruction reaction. The maximum degree of destruction is 99 %. The main influencing factors are the photocatalyst's mass and the treatment duration.*

Key words: *ferrites, saturation magnetization, coercive force, crystallites.*

Постановка проблеми

В останні роки шпінельні ферити привернули значний дослідницький інтерес завдяки унікальності фізичних та хімічних властивостей, що зумовлює їх використання в багатьох сферах застосування. Зокрема ферити кобальту мають низку специфічних властивостей, таких як висока питома площа поверхні, протимікробна і фотокаталітична активність, виражені магнітні властивості [1–3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Незадовільне очищення стічних вод від органічних сполук призвело до значного забруднення води і ґрунтів. Поширені забруднювачі, такі як органічні барвники, використовуються у виробництві шкіри, текстилю, пластмас, фармацевтичних, лікарських та косметичних засобів. Ці забруднюючі речовини чинять негативний вплив на довкілля та здоров'я людини. Відповідно, ефективне видалення органічних барвників зі стічних вод є наразі важливою науковою задачею [4]. Метиленовий синій (МС) належить до групи тіазинових катіонних барвників і зазвичай використовується для фарбування паперу, бавовни, шовку та деревини, що створює значні ризики для здоров'я людей [5–7]. Для видалення барвників з води використовуються фізико-хімічні процеси очищення, а саме: коагуляція, опромінення, хімічне окислення, озонування, іонний обмін, електрохімічне окислення, адсорбція, реагентний та зворотній осмос. Однак барвники є достатньо стійкими до фізико-хімічної обробки. Застосування фотокаталізаторів є ефективним методом у сфері очищення від органічних сполук [8–10]. Наночастинки феритів були визнані ефективними каталізаторами в різноманітних реакціях. Наприклад, деструкція спиртів, декарбоксилювання, інгібування корозії, окислення вуглеводнів, окисне дегідрування та електрокаталіз. Крім того, наявність магнітних властивостей у каталізаторів зменшує втрати каталізатора під час процесу.

Формулювання мети дослідження

Метою даного дослідження є отримання фериту кобальту за допомогою гідротермальної обробки у реакторі високого тиску та визначення структури, морфології, магнітних і фотокаталітичних властивостей наночастинок фериту кобальту.

Викладення основного матеріалу дослідження

Синтез здійснювали при безперервному перемішуванні відповідної суміші розчинів сульфатів з необхідним співвідношенням катіонів як у фериті. Використовували 0,5 М розчини солей заліза та кобальту ч.д.а. Отриманий золь обробляли у реакторі високого тиску (ВТР). Дослідження фазового складу зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 в Co-K_α-монохроматичному випромінюванні. Сканування проводили при кімнатній температурі в діапазоні кутів 10–90 θ, період = 0,04 θ. Морфологію та елементний склад зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6390LV та енергодисперсійного спектрометра AZtecEnergy X-maxN50. Дослідження магнітних властивостей нанопорошків фериту кобальту проводили методом вібраційної магнітометрії.

Фотокаталітичну активність фериту вивали за допомогою методу планування експерименту. В якості впливових факторів були обрані маса фотокаталізатору, концентрація перекису водню та тривалість обробки (табл. 1).

Таблиця 1

Натуральні та кодовані значення рівнів факторів

Фактор	Натуральні значення			Кодовані		
	максимум	мінімум	центр	максимум	мінімум	центр
Маса, г/100мл	0,15	0,05	0,1	+1	-1	0
Об'єм H_2O_2, мл/100мл	0,650	0,250	0,45	+1	-1	0
Час, хвилин	30	10	20	+1	-1	0

В якості функції відгуку використовували ступінь розкладання метиленового синього (МС).

$$\%X = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100\,\%, \tag{3}$$

де C_0 – початкова концентрація МС в розчині, C_t – концентрація в момент часу t.

Ідентифікацію та визначення концентрації МС, проводили спектрофотометричним аналізом за допомогою спектрофотометра UV 5800 PC. План проведення повного факторного експерименту представлено в таблиці 2.

Таблиця 2

План проведення та результати експерименту

№	m_{cat}	H_2O_2	t	X_{MC}, %
1	1	1	–1	71.52
2	1	–1	–1	79.12
3	1	1	1	97.50
4	1	–1	1	98.21
5	–1	1	–1	79.10
6	–1	–1	–1	94.95
7	–1	1	1	99.07
8	–1	–1	1	94.95

3. Результати та обговорення

На рисунку 1 представлена рентгенограма зразка, синтезованого у ВТР. Спостерігаються досить інтенсивні розширені піки фериту кобальту зі шпінельною структурою та присутні також невиражені піки, що відповідають α-Fe. Дані РФА досить добре узгоджуються зі стандартними значеннями для $CoFe_2O_4$ (JCPDS:22-1086).

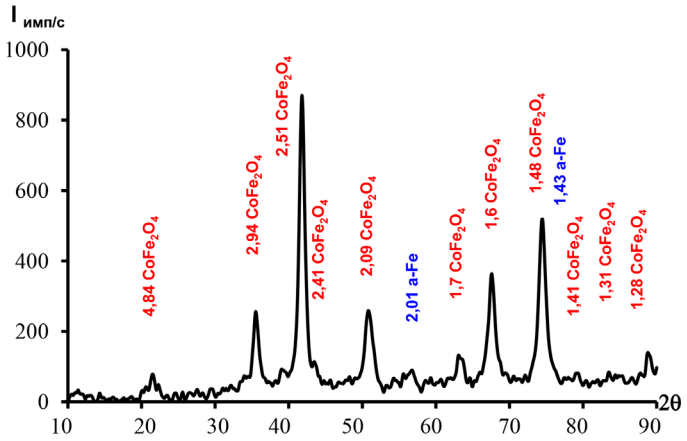


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$

На рис. 2 показані мікрофотографії фериту отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії. При збільшенні в 1000 разів можна відмітити агломерацію частинок, середній розмір яких складає ~300–400 А, що співпадає з розрахованими значеннями розміру кристалітів, отриманими з даних рентгенофазового аналізу. Розмір кристалітів, визначений за різними методиками склав L_{311} = 358А, L_{440} = 484 А, L = 446 А. Параметр кристалічної решітки дорівнює 8,3631А, і відповідає параметру решітки фериту кобальту.

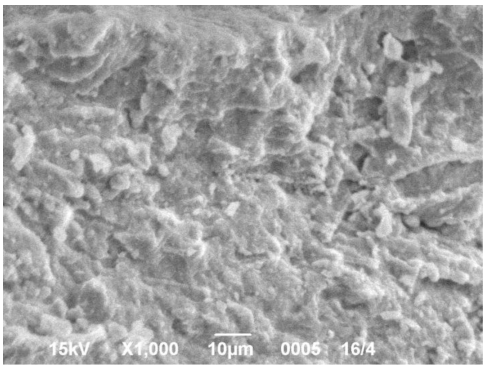


Рис. 2. СЕМ зображення наночастинок зразка $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$

Намагніченість насичення фериту складає 143 А м^2/кг, що значно вище ніж спостерігається для фериту кобальту. Це пов'язано з присутністю невеликої кількості металічного заліза, тобто наявність феромагнетика підвищує магнітні властивості матеріалу. Коерцитивна сила складає 380 Ерстед (рис. 3).

Наступним етапом досліджень було визначення фотокаталітичної активності синтезованих наночастинок фериту в реакціях деструкції метиленового синього.

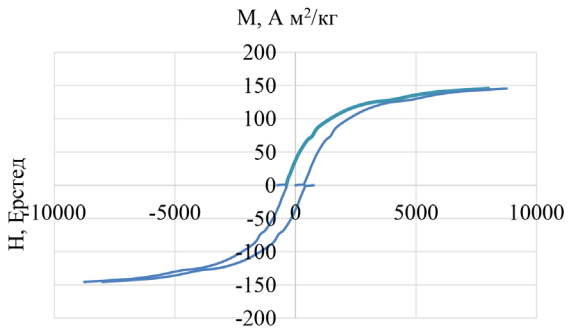
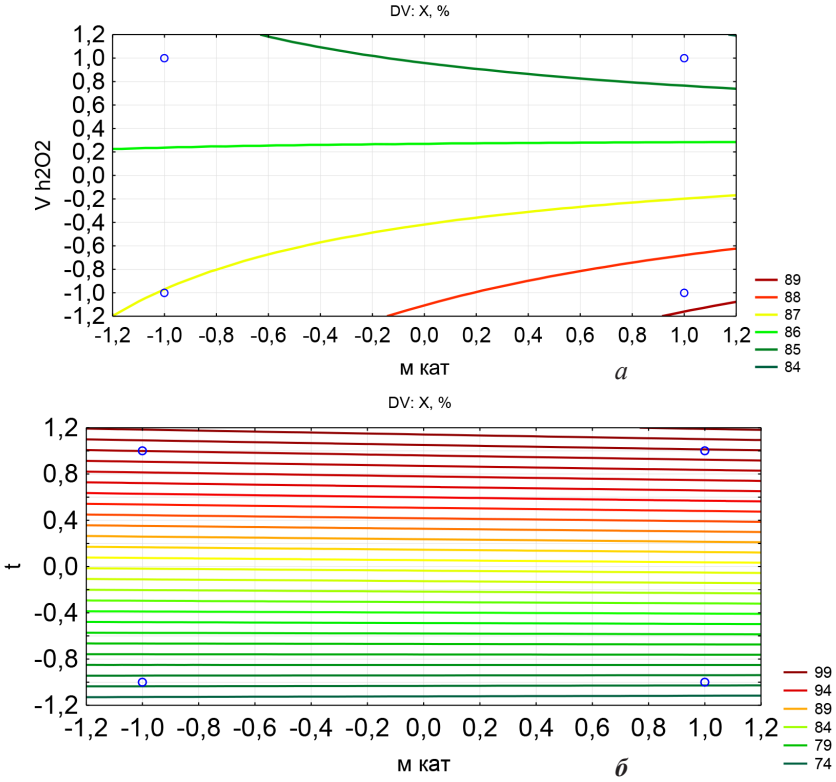


Рис. 3. Петля магнітного гістерезису зразка $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$



а

б

Рис. 4. Залежність ступеню деградації МС від об'єму перекису водню та маси фотокаталізатору (*а*) та від часу обробки та маси фотокаталізатору (*б*)

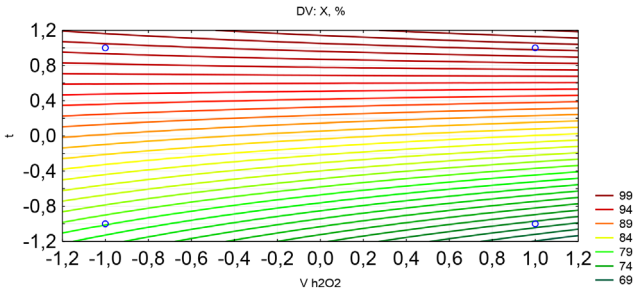


Рис. 5. Залежність ступеню деградації МС від об'єму перекису водню та часу обробки

План експерименту складався з 8 основних точок, що налічує 8 експериментів, як показано в таблиці 2. Експериментальні значення функції відгуку (ступень розкладання МС) для кожної комбінації факторів, представлено в таблиці 2.

Вплив факторів на процес деградації МС показано на рис. 4, 5. Вплив концентрації H_2O_2 у досліджуваному діапазоні можна оцінити за рис. 4, *а*. При збільшенні концентрації H_2O_2 в реакційній суміші, ступінь деструкції дещо зменшується. Однак з графіку видно, що збільшення концентрації перекису водню при значеннях маси фотокаталізатору в діапазоні 0–+1, 2 призводить до збільшення ступеню деструкції. Одночасне збільшення часу обробки та концентрації H_2O_2 також призводить до збільшення ступеню деструкції.

Висновки

Магнітні наночастинки $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ були отримані шляхом гідротермального синтезу. Середній розмір частинок, за результатами скануючої електронної мікроскопії складав 400–500 А. Визначені з петлі гістерезису значення намагніченості насичення склали 143 А м²/кг, коерцитивна сила 380 Ерстед. З'ясовано, що $CoCe_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ проявляє значні фотокаталітичні властивості в реакції деструкції МС. Максимальний ступінь деструкції становить 99 %. Основними впливовими факторами є маса фотокалізатору та тривалість обробки.

Список використаної літератури

1. Zhang S., Wu J., Li F., Li L. Enhanced photocatalytic performance of spinel ferrite (MFe_2O_4, M = Zn, Mn, Co, Fe, Ni) catalysts: The correlation between morphology–microstructure and photogenerated charge efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. № 10(3). 2022. P. 107702.

2. Krishnan Y., Babu K., Sakkaraiyan S., Dinesh A., Shanmugam A., Radhakrishnan K., Ayyar M. Spinel Cobalt Ferrite Nanoparticles for Photocatalysts, Sensor and Biomedical Applications: A Review. *Semiconductors*. № 58(9). 2024. P. 721–739.

3. Abraham A.G., Manikandan A., Manikandan E., Vadivel S., Jaganathan S.K., Baykal A., Renganathan P.S. Enhanced magneto-optical and photo-catalytic properties of transition metal cobalt (Co^{2+} ions) doped spinel $MgFe_2O_4$ ferrite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. № 452. 2018. P. 380–388.

4. Karpińska J., Kotowska U. Removal of organic pollution in the water environment. *Water*. № 11(10). 2019. P. 2017.

5. He Z., Li G., Chen J., Huang Y., An T., Zhang C. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds emitted from different plastic solid waste recycling workshops. *Environment international*. № 77. 2015. P. 85–94.

6. Madhav S., Ahamad A., Singh A. K., Kushawaha J., Chauhan J.S., Sharma S., Singh P. Water pollutants: sources and impact on the environment and human health. *Sensors in water pollutants monitoring: Role of material*. 2020. P. 43–62.

7. Cheng Y., Zhang S., Wang Z., Wang B., You J., Guo R., Zhang H. Review on spinel ferrites-based materials (MFe_2O_4) as photo-Fenton catalysts for degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*. № 318. 2023. P. 123971.

8. Dutta V., Sharma S., Raizada P., Hosseini-Bandegharaei A., Gupta V. K., Singh P. Review on augmentation in photocatalytic activity of $CoFe_2O_4$ via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. *Journal of Saudi Chemical Society*. № 23(8). 2019. P. 1119–1136.

9. Dojcinovic M.P., Vasiljevic Z.Z., Pavlovic V.P., Barisic D., Pajic D., Tadic, N.B., Nikolic M.V. Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties. *Journal of alloys and compounds*. № 855. 2021. P. 157429.

10. Wu Q., Song Y. Recent advances in spinel ferrite-based magnetic photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants. *Water Science & Technology*. № 87(6). 2023. P. 1465–1495.

References

1. Zhang S., Wu J., Li F., Li L. (2022) Enhanced photocatalytic performance of spinel ferrite (MFe_2O_4, M = Zn, Mn, Co, Fe, Ni) catalysts: The correlation between morphology–microstructure and photogenerated charge efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, no. 10(3), pp. 107702.

2. Krishnan Y., Babu K., Sakkaraiyan S., Dinesh A., Shanmugam A., Radhakrishnan K., Ayyar M. (2024). Spinel Cobalt Ferrite Nanoparticles for Photocatalysts, Sensor and Biomedical Applications: A Review. *Semiconductors*, no. 58(9), pp. 721–739.

3. Abraham A.G., Manikandan A., Manikandan E., Vadivel S., Jaganathan S.K., Baykal A., Renganathan P.S. (2018) Enhanced magneto-optical and photo-catalytic properties of transition metal cobalt (Co^{2+} ions) doped spinel $MgFe_2O_4$ ferrite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, no. 452, pp. 380–388.

4. Karpińska J., Kotowska U. (2019) Removal of organic pollution in the water environment. *Water*, no. 11(10), pp. 2017.

5. He Z., Li G., Chen J., Huang Y., An T., Zhang C. (2015) Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds emitted from different plastic solid waste recycling workshops. *Environment international*, no. 77, pp. 85–94.

6. Madhav S., Ahamad A., Singh A. K., Kushawaha J., Chauhan J. S., Sharma S., Singh P. (2020). Water pollutants: sources and impact on the environment and human health. *Sensors in water pollutants monitoring: Role of material*, pp. 43–62.

7. Cheng Y., Zhang S., Wang Z., Wang B., You J., Guo R., Zhang H. (2023) Review on spinel ferrites-based materials (MFe_2O_4) as photo-Fenton catalysts for degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, no. 318, pp. 123971.

8. Dutta V., Sharma S., Raizada P., Hosseini-Bandegharaei A., Gupta V. K., Singh P. (2019) Review on augmentation in photocatalytic activity of $CoFe_2O_4$ via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. *Journal of Saudi Chemical Society*, no. 23(8), pp. 1119–1136.

9. Dojcinovic M. P., Vasiljevic Z. Z., Pavlovic V. P., Barisic D., Pajic D., Tadic, N. B., Nikolic M. V. (2021) Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties. *Journal of alloys and compounds*, no. 855, pp. 157429.

10. Wu Q., Song Y. (2023) Recent advances in spinel ferrite-based magnetic photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants. *Water Science & Technology*, no. 87(6), pp. 1465–1495.