

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ІВАНОВ ОЛЕКСІЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

УДК 546.[47+713+62+723+732]

ДИСЕРТАЦІЯ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАМІЩЕНИХ
ОКСИДНИХ СПОЛУК СТРУКТУРИ ШПІНЕЛІ

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ (Іванов О.В.)

Науковий керівник: Неділько Сергій Андрійович, доктор хімічних наук,
професор.

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Іванов В.О. Синтез та дослідження властивостей заміщених оксидних сполук структури шпінелі. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (10 – Природничі науки). Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2025.

Дисертація присвячена синтезу та дослідженню заміщених манганітних та феритних шпінелей, як перспективних поліфункціональних матеріалів. У науковій роботі досліджено вплив гетеровалентного заміщення на структуру синтезованих зразків, їх магнітні властивості та ширину забороненої зони.

Основна увага в роботі приділяється :

- 1) Дослідженню процесів фазоутворення феритних та манганітних шпінелей.
- 2) Дослідженню стабільності структури при гетеровалентному заміщенні.

У першому розділі приведено літературний огляд, в якому висвітлено способи отримання шпінелей, їх використання в каталізі, в якості електродів сучасних акумуляторів. Розглянуто використання заміщених шпінелей в фотодеградації органічних забруднювачів.

У другому розділі приведено еспериментальні методики, які використовувались для синтезу шпінелей та устаткування для проведення досліджень.

У третьому розділі наведено особливості формування фази манганітних шпінелей на прикладі $Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4\pm\delta}$. Обговорюються результати дослідження заміщення Zn на Al, La, Co в системах складу $Zn_{1-x}Me_xMn_2O_{4\pm\delta}$ зі ступенем заміщення від 0 до 0.2 (0.3 для системи $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4\pm\delta}$) з кроком 0.05.

У четвертому розділі розглядаються особливості формування фази феритних шпінелей на прикладі $ZnFe_2O_4$. Обговорюються результати дослідження заміщення Zn на Al, La в феритах складу $Zn_{1-x}Me_xFe_2O_{4\pm\delta}$ зі ступенем заміщення від 0 до 0.2 з кроком 0.05. Проаналізовано вплив ступеня заміщення на магнітні властивості зразків. Досліджено розподілення йонів

заліза в А та В підгратках на прикладі $Zn_{0.85}La_{0.15}Fe_2O_{4\pm\delta}$ за допомогою месбауерівської спектроскопії.

Ключові слова : Структура шпінелі, кристалічна гратка, структура, кристалічна структура, оксидні матеріали, катодні матеріали, гетеровалентне заміщення, метод горіння розчину, ферити, манганіти, каталіз, напівпровідники, ширина забороненої зони.

SUMMARY

Ivanov. O.V. Synthesis and investigation of properties of substituted oxide compounds with spinel structure. Qualification research paper in the form of a manuscript.

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in Chemistry (specialty 102 – Chemistry, 10 – Natural Sciences). Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2025.

This dissertation is devoted to the synthesis and investigation of substituted manganite and ferrite spinels as promising multifunctional materials. The research explores the impact of heterovalent substitution on the structure of the synthesized samples, their magnetic properties, and band gap width. The main focus of the study is:

- 1) The investigation of the phase formation processes in ferrite and manganite spinels.
- 2) The examination of structural stability under heterovalent substitution.

The first chapter presents a literature review highlighting the methods of spinel synthesis and their applications in catalysis and as electrodes in modern batteries. The use of substituted spinels in the photodegradation of organic pollutants is also discussed.

The second chapter describes the experimental methodologies employed for spinel synthesis and the equipment used for research.

The third chapter details the features of phase formation in manganite spinels, exemplified by $Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4\pm\delta}$. The substitution of Zn with Al, La, and Co in

$Zn_{1-x}Me_xMn_2O_{4\pm\delta}$ systems is investigated, with substitution levels ranging from 0 to 0.2 (0.3 for the $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4\pm\delta}$ system) in increments of 0.05.

The fourth chapter examines the phase formation characteristics of ferrite spinels, using $ZnFe_2O_4$ as an example. The substitution of Zn with Al and La in ferrites of the $Zn_{1-x}Me_xFe_2O_{4\pm\delta}$ composition is studied, with substitution levels ranging from 0 to 0.2 in increments of 0.05. The influence of substitution degree on the magnetic properties of the samples is analyzed. The distribution of iron ions in A and B sublattices is investigated in $Zn_{0.85}La_{0.15}Fe_2O_{4\pm\delta}$ using Mössbauer spectroscopy.

Keywords: Spinel structure, crystal lattice, structure, crystal structure, oxide materials, cathode materials, heterovalent substitution, solution combustion method, ferrites, manganites, catalysis, semiconductors, band gap width.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в журналах, включених до переліку наукових фахових видань України

1. Неділько С.А., Іванов О.В. Синтез та дослідження алюміній-заміщених шпінелей на основі $ZnMn_2O_4$: структура, властивості та перспективи застосування. Український журнал природничих наук **2024**, (10), 102-113. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.10.2024.9>. (Особистий внесок здобувача : синтез зразків, проведення досліджень, інтерпретація результатів, написання статті)
2. Неділько С.А., Іванов О.В. Модифікація $ZnMn_2O_4$ йонами лантану : структурна стабільність та властивості. Проблеми хімії та сталого розвитку, **2024** (3), 26–33. <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-4>. (Особистий внесок здобувача : синтез зразків, проведення досліджень, інтерпретація результатів, написання статті).
3. Неділько С.А., Іванов О.В. Програмований синтез манганітів структури шпінелі на прикладі $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_4$. Проблеми хімії та сталого розвитку, **2025** (1), 25–30. <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-4>. (Особистий внесок здобувача : синтез зразків, проведення досліджень, інтерпретація результатів, написання статті)

Тези доповідей на конференціях

1. Іванов О.В. , Фесич І.В., Неділько С.А «Синтез та властивості шпінелей складу $Zn_{(1-x)}Al_xMn_2O_4$ в діапазоні x від 0 до 0,30» Збірка тез доповідей XXV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 2024. (Особистий внесок здобувача: написання тез).
2. Oleksii Ivanov , Fesych Igor, Sergii Nedilko «SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LANTHANUM-SUBSTITUTED SPINEL $Zn_{(1-x)}La_xMn_2O_4$: IMPACT OF LANTHANUM CONCENTRATION ON STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES», Book of

Abstracts XXI ICICU , Uzhhorod, 2024. (*Особистий внесок здобувача: написання тез*).

3. Іванов О.В. , Фесич І.В., Неділько С.А «Визначення впливу складу та методу синтезу на властивості модифікованої Zn-Mn шпінелі» Збірка тез доповідей XXIV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 2023. (*Особистий внесок здобувача: написання тез*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	9
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	15
1.1.1. Загальні відомості про ферити.....	15
1.1.2. Синтез феритів.....	18
1.1.3. Заміщенні ферити.....	20
1.1.4. Використання шпінелевих феритів у гетерогенному каталізі органічних реакцій	21
1.2.1. Манганітні шпінелі $MeMn_2O_4$: властивості та перспективи застосування	27
1.2.2. Застосування манганітів структури шпінелі.....	24
1.4. Висновки до розділу 1.....	31
1.5. Постановка задач.....	33
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	35
2.1. Вихідні речовини , синтез, устаткування.....	35
2.2. Методика отримання вихідної шихти та синтезу зразків.....	35
2.3. Інструментальні методи дослідження.....	36
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ $Zn_{1-x}Me^{3+}_xMn_2O_{4+\delta}$	51
3.1. Дослідження процесу формування фаз у шпінелях складу AMn_2O_4 на прикладі $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4+\delta}$	51

3.2. Аналіз заміщених систем $Zn_{1-x}Me^{3+}_xMn_2O_{4\pm\delta}$ та їх структурно-фазових особливостей.....	62
3.3. Висновки до розділу 3.....	81
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ $Zn_{1-x}Me^{3+}_xFe_2O_{4\pm\delta}$	83
4.1. Дослідження процесу фазоутворення на прикладі $ZnFe_2O_4$	83
4.2. Дослідження заміщених систем $Zn_{1-x}Me^{3+}_xFe_2O_{4\pm\delta}$	90
4.3. Висновки до розділу 4.....	108
ВИСНОВКИ.....	111
ПОДАЛЬШІ НАПРЯМКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	113
ДОДАТКИ.....	138

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

МНЧ – магнітні наночастинки

ШЗЗ – ширина забороненої зони

ДТА/ТГ - диференційний термічний аналіз з термогравіметриєю

ІЧ – інфрачервоний

СДВ – спектроскопія дифузного відбиття

ФМР – феромагнітний резонанс

РФА – рентгенофазовий аналіз

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

COD – Crystallography Open Database

ВСТУП

Актуальність теми

На сучасному етапі розвитку науки та технологій значна увага приділяється дослідженню складнооксидних матеріалів, зокрема шпінелей, які мають унікальні електронні, магнітні та оптичні властивості. Шпінелеві оксиди $Zn_{1-x}Me^{3+}_xMn_2O_{4\pm\delta}$ та $Zn_{1-x}Me^{3+}_xFe_2O_{4\pm\delta}$ становлять особливий інтерес через широкий спектр їхнього практичного застосування в галузях електроніки, спінтроніки, каталізу, енергетики та сенсорики. Контрольований синтез і модифікація таких матеріалів шляхом часткового заміщення Zn на перехідні або рідкісноземельні метали дозволяє керувати їхніми фізико-хімічними характеристиками, розширюючи можливості їхнього використання.

Однією з ключових проблем у синтезі оксидних шпінелей є необхідність отримання високоструктурованих матеріалів із заданими електронними та магнітними властивостями. Методи традиційного твердотільного синтезу часто вимагають багатоетапного термічного оброблення, що призводить до росту кристалітів і втрати нанорозмірних ефектів. У цьому контексті метод горіння розчину (solution combustion synthesis) є перспективним підходом, який дозволяє отримувати гомогенні наноструктуровані шпінелі з високою дисперсністю та контрольованою морфологією зерен.

Актуальність дослідження пов'язана також із вивченням стабільності фазового складу манганітних та залізовмісних шпінелей при частковому заміщенні цинку. Встановлено, що заміщення Zn на Co, Al або La у шпінелях $ZnMn_2O_4$ та $ZnFe_2O_4$ суттєво впливає на фазову стабільність, ширину забороненої зони, кисневий індекс та магнітні властивості матеріалів. Оскільки такі характеристики визначають функціональні можливості матеріалів у різних технологічних застосуваннях, необхідно комплексно дослідити механізми впливу заміщення на структуру, фазовий склад і фізичні властивості отриманих матеріалів.

Зміна кисневого індексу в манганітних шпінелях при прожарюванні є ще одним важливим аспектом дослідження, оскільки вона впливає на окисно-відновні процеси та стабільність електронних станів $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$, що визначає провідність, магнітні характеристики та адсорбційні властивості. Крім того, дослідження магнітних властивостей залізовмісних шпінелей відкриває перспективи їхнього використання в магнітних носіях інформації, сенсорах та біомедичних застосуваннях.

Окрему увагу слід приділити утворенню маггемітової структури (γ - Fe_2O_3) у заміщених зразках. Маггеміт характеризується унікальними магнітними властивостями, що робить його перспективним для застосування в наноспінтроніці, медичних технологіях (магнітна гіпертермія) та каталізі.

Отже, актуальність теми дослідження зумовлена потребою у створенні нових високофункціональних шпінельних матеріалів із регульованими електронними, магнітними та структурними характеристиками. Використання методу горіння розчину як ефективного підходу до синтезу наноструктурованих шпінелей та вивчення впливу заміщення Zn на функціональні властивості відкриває нові перспективи для застосування цих матеріалів у різних галузях науки й техніки.

Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є синтез, структурний та фізико-хімічний аналіз заміщених шпінелевих оксидів $Zn_{1-x}Me^3+_xMn_2O_{4\pm\delta}$ та $Zn_{1-x}Me^3+_xFe_2O_{4\pm\delta}$ з метою встановлення впливу заміщення на їх фазову стабільність, електронну структуру, магнітні властивості та можливі застосування отриманих оксидів каталізі, в якості матеріалів високочастотних трансформаторів, носіїв інформації, системах накопичення енергії.

Завдання дослідження

- Встановити фазовий склад синтезованих зразків та визначити вплив температури прожарювання на структурні характеристики.
- Дослідити морфологічні особливості та структуру матеріалів.

- Проаналізувати залежність ширини забороненої зони від складу синтезованих зразків та температури їх синтезу методами спектроскопії дифузного відбиття.
- Дослідити магнітні характеристики заміщених шпінелей, визначити вплив заміщення на магнітні властивості.
- Оцінити термічну стабільність синтезованих матеріалів.
- Обґрунтувати можливі застосування отриманих матеріалів у фотокаталізі, магнітних носіях інформації, сенсорах газів та електродних матеріалах для акумуляторів і суперконденсаторів.

Об'єкти дослідження – заміщені системи $Zn_{1-x}Me^{3+}_xMn_2O_{4\pm\delta}$ та $Zn_{1-x}Me^{3+}_xFe_2O_{4\pm\delta}$, де Me^{3+} - Co, Al, La.

Предмет дослідження – структурні, оптичні, магнітні та термічні властивості заміщених шпінелевих оксидів $Zn_{1-x}Me^{3+}_xMn_2O_{4\pm\delta}$ та $Zn_{1-x}Me^{3+}_xFe_2O_{4\pm\delta}$, отриманих методом горіння розчину, а також механізми їх фазоутворення, стабільність кристалічної структури та вплив заміщення Zn на фізико-хімічні характеристики матеріалів.

Методи дослідження – порошкова рентгенівська дифрактометрія, інфрачервона спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття, диференційний термічний аналіз з термогравіметриєю, електронна мікроскопія, вібраційна магнітометрія, спектроскопія феромагнітного резонансу, мессбауерівська спектроскопія.

Наукова новизна результатів

Вперше реалізовано гетеровалентне заміщення до 20% у досліджуваних системах та ситемно аналізовано результати такого заміщення, що дозволило виявити нові закономірності перебудови кристалічної ґратки і розподілу іонів по вузлах, а також з'ясувати механізми впливу різних замісників на розмір кристалітів та ширину забороненої зони.

Вперше продемонстровано можливість отримання високотемпературної фази магнетітного типу в системі $ZnFe_2O_4$ за умов гетеровалентного заміщення іонів Zn іонами La. Показано, що таке заміщення зумовлює

перебудову магнітно-упорядкованих доменів і виникнення нових енергетичних станів, які забезпечують непересічні магнітні та структурні характеристики матеріалу.

Практичне застосування результатів роботи

Отримані оксиди мають широкий спектр потенційних застосувань у високотехнологічних галузях. Матеріали з контрольованою шириною забороненої зони перспективні для використання у фотокаталізі для ефективного розкладання органічних забруднень у воді та повітрі. Висока пористість та варіабельний кисневий індекс роблять їх придатними для сенсорів газів, зокрема для виявлення CO, NO₂ та летких органічних сполук. Заміщені залізовмісні шпінелі ZnFe₂O₄, у яких спостерігається перехід від суперпарамагнетизму до ферімагнетизму. Формування маггемітової фази (γ -Fe₂O₃) у частково заміщених шпінелях забезпечує високу коерцитивну силу, що відкриває перспективи застосування у магнітних носіях інформації та наноспінтроніці. Отримані матеріали також можуть слугувати катодними компонентами для літій-іонних акумуляторів та суперконденсаторів, що сприятиме розвитку ефективних електрохімічних накопичувачів енергії. Крім того, завдяки стабільним магнітним характеристикам маггемітові шпінелі можуть бути використані у магнітній гіпертермії для лікування пухлин, що розширює їхнє застосування у біомедичних технологіях.

Особистий внесок здобувача

Основну частину експериментальних досліджень, а також обробку та аналіз отриманих даних здобувач виконав самостійно. Формулювання завдань дослідження та обговорення результатів здійснювалися у співпраці з науковим керівником д.х.н., проф. Неділько С.А. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та к.х.н Фесичем І.В. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження магнітних властивостей, дослідження поверхні за допомогою скануючої електронної спектроскопії та мессбауерівська спектроскопія зразків проводились в національній лабораторії високого магнітного поля (National High Magnetic Field Laboratory,

NHMFL), Флорида, США. Запозичені ідеї та гіпотези, викладені у тексті, обґрунтовані та підтверджені відповідними літературними джерелами та посиланнями.

Апробація матеріалів дисертації

Результати досліджень, покладених в основу дисертації, було представлено на наступних конференціях : XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2023), XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2024), XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine XXI ICICU (Uzhhorod, 2024).

Публікації

За темою дисертації опубліковано 3 статті, що входять до до переліку наукових фахових видань України та 3 тези доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація викладена на 140 сторінках, складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел (184 найменування) та додатків. Дисертація містить 36 рисунків, 15 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1.1. Загальні відомості про ферити

Ферити отримали свою назву від латинського слова *ferrum*, що означає "залізо". Цей клас неметалевих керамічних сполук утворюється шляхом консолідації та нагрівання оксиду заліза (III) разом із принаймні одним іншим металом, таким як Cu, Sr, Ba, Co, Mn, Ni, або Zn. Ферити зазвичай демонструють феромагнітну поведінку, що характеризується притяганням до магнітів і легким намагнічуванням під впливом зовнішнього магнітного поля. Магнітні властивості феритів обумовлені магнітними моментами диполів, які виникають унаслідок спінів електронів [1].

Феритні матеріали зберігають феромагнітні властивості за температур, нижчих за температуру Кюрі (ТК), а за температур, вищих за ТК, переходять у парамагнітний стан. На відміну від інших феромагнітних матеріалів, ферити характеризуються високим електричним опором, яка перевищує аналогічний показник для металів приблизно в 10^{14} разів. При цьому їх діелектрична проникність становить близько 10–16. Ці властивості роблять ферити перспективними для використання як магнітного осердя в трансформаторах [2].

Типова хімічна формула феритів — MFe_2O_4 , де M — двовалентний метал, зазвичай перехідний (наприклад, Cu, Zn, Ni, Co, Mg) [3].

Згідно з кристалічною структурою, ферити поділяються на кілька основних типів:

- Шпінельні ферити (MFe_2O_4): Ці ферити мають структуру шпінелі, де M — двовалентний перехідний метал, такий як Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Mn.
- Гексагональні ферити ($MFe_{12}O_{19}$): Структура цього типу характерна для матеріалів із високою коерцитивною силою, що робить їх придатними для використання в пристроях високочастотного магнітного запису.
- Гранатові ферити ($M_3Fe_5O_{12}$): Ці ферити включають тривалентні іони металів, що надає їм унікальні магнітні та оптичні властивості.

- Ортоферити ($MFeO_3$): Цей тип феритів містить тривалентні іони металів, зокрема рідкісноземельних елементів, які забезпечують специфічні магнітні властивості [4,5].

Ці категорії феритів відрізняються за складом і симетрією кристалічних ґраток, які значною мірою впливають на фізичні та хімічні властивості феритних матеріалів.

Крім класифікації за структурою, ферити поділяються за рівнем магнітної коерцитивної сили на м'які та тверді ферити [6]. Перші феритні сполуки були відкриті у 1930 році Йогоро Като та Такеші Такеї з Токійської організації інновацій [7]. У 1932 році вчені отримали японський патент (Japan PAT 98844) на відкриття оксидних магнітних матеріалів для магнітних осердь. У 1935 році компанія TDK комерціалізувала Cu-Zn ферит. Під час Першої світової війни ферити знайшли активне застосування в радіокомунікаційних пристроях.

У 1950-х роках інтерес до феритів значно зріс, зумовлений потребами телевізійної промисловості. У 1952 році дослідники компанії Philips вперше застосували ферити Ni-Zn/Mn-Zn як компоненти телевізійних пристроїв [8].

Ферити мають чудові оптичні, механічні та магнітні властивості, високу електричну стійкість і проникність, а також стабільність у хімічних та термічних умовах [9,10]. Завдяки цим властивостям ферити стали найкращим вибором для використання в електронних та електротехнічних галузях: від мікрохвильових пристроїв і магнітного запису до сонячних батарей, трансформаторів, сенсорів та суперконденсаторів [11–13].

Окрім того, ферити знаходять широке застосування у біомедицині [14]: для діагностики захворювань, доставки ліків [15–18], магнітно-резонансної томографії [17] та лікування раку за допомогою магнітної гіпертермії [19,20].

Ферити також відіграють важливу роль як нанокаталізатори у різних органічних реакціях, включаючи фотокаталітичний розклад барвників, алкілування, дегідрування, окислення та утворення зв'язків C-C. Наночастинки феритів завдяки своїм малим розмірам, великій площі поверхні,

високій селективності та здатності до відновлення каталізаторів після багаторазового використання є ефективними каталізаторами [21].

Застосування феритів у хімічних реакціях забезпечує більш екологічний підхід до синтезу, скорочуючи час реакції, зменшуючи утворення шкідливих побічних продуктів та підвищуючи стабільність каталізатора при повторному використанні [22,23]. Феритні наночастинки легко витягуються з реакційних сумішей за допомогою зовнішнього магнітного поля, що значно спрощує їх відновлення і переробку, уникаючи втрат каталізатора, які виникають при центрифугуванні або фільтрації [24].

Дослідження каталізаторів є одним із основних напрямків в органічному синтезі. Основна функція каталізатора полягає у прискоренні хімічних реакцій. Зростання активності каталізатора дозволяє зменшити розмір реактора, а також оптимізувати умови процесу, зокрема температуру і тиск, що, у свою чергу, сприяє зниженню експлуатаційних витрат [25,26].

Магнітні наночастинки (МНЧ) привернули значну увагу завдяки своїм унікальним властивостям, які знаходять широке застосування у каталітичних процесах [27,28]. Основна мета дослідників полягає у створенні нанорозмірних каталізаторів із високою активністю, високим виходом продукту, скороченим часом реакції та високою селективністю [29,30].

Наночастинки феритів (МНЧ) та їх композити мають значний потенціал як гетерогенні каталізатори завдяки їхній простій сепарації та можливості багаторазового використання шляхом застосування зовнішнього магнітного поля [31,32]. Використання МНЧ в якості каталізатора виключає потребу у шкідливих хімікатах і розчинниках, які необхідні для синтезу метал-органічних каталізаторів, що робить їх екологічно безпечними [33]. МНЧ зі структурою шпінелі демонструють високу термічну та хімічну стабільність, збільшену площу поверхні, помірну магнетизацію та механічну міцність, що робить їх ефективними каталізаторами в органічних реакціях [34].

1.1.2. Синтез феритів

Методи отримання феритових нанокаталізаторів включають мокру хімію, сонохімічну техніку [35], метод золь-гель мікроемульсій [36,37], співосадження [38–40], мікрохвильовий нагрів [41], гідротермальні методи [42], термічне розкладання [43,44] і механічне або високоенергетичне кульове подрібнення [45]. Обраний метод синтезу значно впливає на властивості феритів [46].

Серед різних методів, співосадження є найпоширенішим методом для отримання феритових наночастинок. Цей підхід потребує ретельного регулювання рН, контролю температури, відповідної іонної сили та молярного співвідношення іонів двовалентного металу до тривалентного металу 1:2 для забезпечення високої якості наночастинок. Агенти, такі як NaOH, NH₃, ТМАОН (тетраметиламонійгідроксид), використовуються для осадження залізовмісних прекурсорів і отримання монодисперсних наночастинок Fe₃O₄ з широким діапазоном розмірів частинок, як у присутності, так і за відсутності сурфактантів [47].

Метод термічного розкладання дозволяє отримати наночастинок з високою однорідністю, вузьким розподілом розмірів частинок і рівномірною морфологією. Для цього використовуються такі прекурсори, як Fe(CO)₅, Fe(acac)₃ [48,49]. Техніка мікроемульсії дає змогу досягти контрольованого розміру та форми наночастинок [50,51], однак потребує високих температур і складних реакцій. Альтернативою є гідротермальний метод, який усуває складності процесу мікроемульсії [52].

Ще одним підходом є сонохімічний метод, у якому солі, наприклад Fe(C₂H₃O₂)₂ та Fe(acac)₃, піддаються ультразвуковому впливу [53–55]. Простий, економічний та ефективний метод отримання однорідного продукту високої чистоти — це золь-гель метод. У цьому процесі гідроліз і конденсація прекурсорів відбувається в розчині. Зазвичай використовують металалкоксиди або неорганічні солі, а лимонна кислота слугує для утворення гелю з рівномірним розподілом іонів металів [56–58].

Кожен метод має свої переваги та недоліки (Таблиця 1.1.). Водночас перспективною галуззю є зелений синтез, що уникає використання шкідливих хімічних речовин і включає біологічні методи, такі як довготривала мінералізація за участю бактерій [59–61]. Екстракти з рослин, які містять вторинні метаболіти (флавоноїди, феноли, таніни, алкалоїди тощо), також застосовуються для екологічного синтезу шпінельних наноферитів [62].

Табл. 1.1. Порівняльна характеристика різних методів синтезу феритів структури шпінелі.

Метод	Приклад	Температура, °C	pH	Розмір, нм	Переваги	Недоліки	Посилання
Співосадження	NiFe ₂ O ₄	80	12	~8	(1) Простота та легкість методу (2) Контроль розміру зерен та однорідності	(1) Необхідна висока температура кальцинації (2) Контроль pH для запобігання агломерації (3) Широкий розподіл розмірів	[74–76]
	MnFe ₂ O ₄	70	11	200–290			
Гідротермальний метод	NiFe ₂ O ₄	150	10	53	(1) Легкий доступ до методу (2) Покращена морфологія частинок (3) Кращий контроль складу	(1) Підтримка pH у межах 9–12 (2) Використання стабілізуючих агентів (3) Необхідність спеціального обладнання та високих температур	[77,78]
	CoFe ₂ O ₄	180	9	34			
Сонохімічний метод	CuFe ₂ O ₄	25	6	60	(1) Контрольовані умови реакції (2) Висока кристалічність (3) Низька робоча температура	(1) Менший контроль форми та дисперсності (2) Середній вихід	[79]

Табл.1.1. Продовження.

Метод	Приклад	Температура, °С	pH	Розмір, нм	Переваги	Недоліки	Посилання
Золь-гель метод	CoFe ₂ O ₄	110	7	77	(1) Низька температура (2) Контрольована форма та розмір (3) Економічність (4) Однорідність та чистота продукту	(1) Часозатратність (2) Велика потреба в розчинниках	[56,80]
	CoMn _{0.2} Fe _{1.8} O ₄	60–70	-	20			
Термічний розклад нітратів	MnFe ₂ O ₄	270	-	18.9	(1) Моно-дисперсні частинки малого розміру (2) Висока кристалічність (3) Підходить для великомасштабного виробництва	(1) Необхідна висока температура (2) Використання токсичних розчинників (3) Висока вартість	[81]
Мікрохвильове нагрівання	CoFe ₂ O ₄	100–200	-	-	(1) Короткий час реакції (2) Висока якість виходу (3) Економічність (4) Ефективне нагрівання	(1) Використання органічних розчинників (2) Середній вихід	[82-83]

1.1.3. Заміщенні ферити

Шпінельні ферити привертають значну увагу останніми роками завдяки їхній чудовій термостійкості, видатним магнітним властивостям та каталітичній активності. Шпінельні ферити можна подати загальною формулою AB_2O_4 , де А є катіоном двовалентного металу, а В – катіоном Fe^{3+} . У випадку нормальної шпінелі 8 із 64 доступних тетраедричних позицій

зайняті катіонами А, тоді як 16 із 32 доступних октаедричних позицій зайняті катіонами Fe^{3+} (Рис.1.1.a).

Якщо всі тетраедричні позиції повністю зайняті катіонами Fe, а катіони А та Fe випадковим чином розподілені між октаедричними позиціями, така структура називається інверсною шпінеллю. У разі, коли двовалентні катіони M^{2+} та тривалентні катіони Fe^{3+} розподілені між тетраедричними (А) та октаедричними (В) позиціями, система класифікується як змішана шпінель (Рис.1.1. b)).

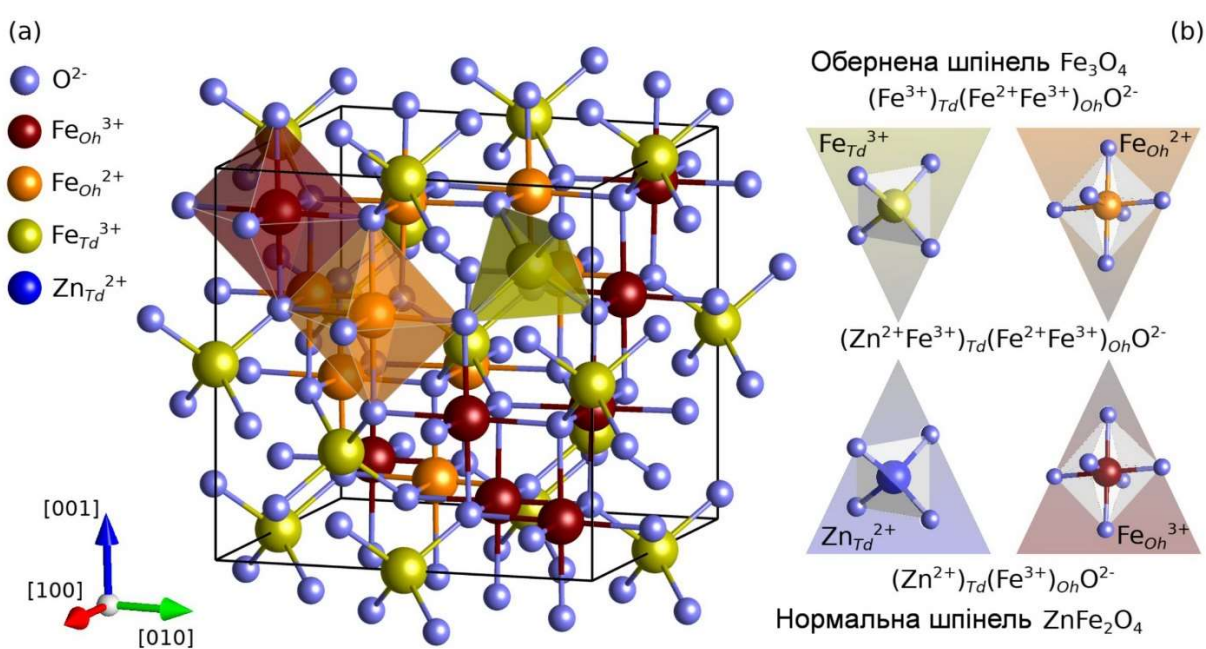


Рис.1.1. Структура нормальної та оберненої шпінелі на прикладі ряду $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$

1.1.4. Використання шпінелевих феритів у гетерогенному каталізі органічних реакцій.

Шпінелеві ферити, як прості, так і змішані металеві, набувають все більшого значення як каталізатори у органічному синтезі (рис. 7) [84,85]. Каталітична активність шпінелей значною мірою визначається структурними особливостями. Октаедричні позиції у структурі шпінелей демонструють вищу каталітичну активність порівняно з тетраедричними, оскільки більший

розмір цих позицій сприяє кращому розміщенню реагентів. Таким чином, розуміння розподілу металевих катіонів між тетраедричними та октаедричними сайтами є ключовим для дослідження каталітичних властивостей феритів.

Шпінелі, як гетерогенні каталізатори, відіграють важливу роль у багатьох реакціях. Переваги гетерогенних каталізаторів включають легкість у використанні, мінімізацію додаткових етапів обробки та запобігання забрудненню металами. Основні переваги феритів як гетерогенних каталізаторів:

- Високий вихід продукту за помірних реакційних умов.
- Можливість ефективного каталітичного впливу на багатофункціональні групи.
- Просте відновлення та повторне використання каталізатора.

За останні роки застосування магнітних наночастинок (МНЧ) як ефективних каталізаторів у органічному синтезі значно зросло. Їхня велика площа поверхні, зменшена кількість координаційних центрів і висока морфологічна адаптивність у наномасштабі забезпечують більш ефективні процеси, які мають переваги над традиційними методами в органічних реакціях. Завдяки цим властивостям швидкість реакції значно підвищується при мінімальному споживанні каталізатора.

Шпінелі, таким чином, є перспективними гетерогенними каталізаторами, які знаходять широке застосування у сучасному органічному синтезі.

Мідні ферити (CuFe_2O_4).

Одним із найпоширеніших каталізаторів на основі шпінелі є мідний ферит, який характеризується високою активністю і можливістю повторного використання [86]. Він ефективно каталізує розкладання метанолу до CO та H_2 , перетворення CO на CO_2 , а також низку реакцій органічного синтезу. Зокрема, CuFe_2O_4 успішно застосовують для утворення α,β -ненасичених кетонів і алілювання хлорангідридів кислот без додавання лігандів чи співкаталізаторів [88]. Синтезований золь-гель методом нанокаталізатор

(розмір частинок близько 20 нм) демонструє стабільну активність упродовж щонайменше трьох циклів реакції, істотно скорочуючи загальний час перетворень.

Важливою сферою застосування CuFe_2O_4 є реакції C–O-з'єднання в умовах реакції Ульмана: він успішно каталізує взаємодію різних арилгалогенідів із фенолами, а також іншими функціональними похідними [91]. Додатково описано одностадійний синтез α -амінонітрилів шляхом трикомпонентної конденсації альдегіду, аміну та триметилсиліліціаніду у водному середовищі за присутності CuFe_2O_4 і AcOH [92]. Серед окисно-відновних процесів, що активуються мідним феритом, варто виокремити окиснювальну декарбоксиляцію фенілоцтової кислоти [93], а також селективне окиснення толуолу до бензойної кислоти [94].

Подальші дослідження [95–97] засвідчили, що CuFe_2O_4 здатен виступати високоефективним каталізатором для синтезу біарилів, окиснення арильних і аліфатичних спиртів, а також для регульованої дегідрогенізації етанолу: при 300 °C переважає утворення ацетальдегіду, тоді як при 400–500 °C змінюється селективність у бік одержання ацетону, CO_2 та H_2 [96]. Легування мідного фериту молібденом підвищує вихід низки продуктів в реакції окисного зв'язування метанолу й етанолу, що зумовлено оптимізацією співвідношення $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ та $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в структурі каталізатора [97].

У контексті реакцій відновлення CuFe_2O_4 з успіхом застосовували для селективного відновлення нітроанілінів (орто- та пара-положення) завдяки полегшеному перенесенню електронів, що підтверджується високою стабільністю каталізатора протягом декількох циклів [100]. Крім того, CuFe_2O_4 є перспективним фотокаталізатором у процесах Фентона, оскільки має вузьку заборонену зону, чутливість до видимого світла та високу фотохімічну стабільність [101–104].

Цинкові ферити (ZnFe_2O_4).

Цинковий ферит здатний каталізувати окиснення різноманітних органічних субстратів киснем повітря та фотокаталітичної деградації

барвників. Зокрема, допування неодимом $ZnFe_2O_4$ впливає на формування дефектів ґратки та редокс-властивості, що визначають активність у реакціях активування метану й метанолу [105,106]. $ZnFe_2O_4$, модифікований Pd, ефективно каталізує реакції Сузукі та Хека за аеробних умов, не потребуючи додаткових лігандів [22,107].

Дослідження [108,109] підтвердили високу активність Pd- або Ni- допованих зразків фериту цинку в реакціях Соногашири, Гека–Мацуді та Ульмана, де без каталізатора такі перетворення практично не відбуваються. Водночас $ZnFe_2O_4$ виявив високу фотокаталітичну ефективність для знебарвлення органічних барвників (MB, Orange II та ін.), особливо у вигляді композитів із графеном чи вуглецевими нанотрубками [111,114,115].

Додатково описано розробку біокомпозитів на основі $ZnFe_2O_4$ із целюлозою, хітозаном або з використанням поверхнево-активних речовин, які забезпечують ефективну адсорбцію та фотокаталітичну деградацію забруднювачів, включно з текстильними барвниками [112–114]. При цьому в багатьох випадках спостерігають високий ступінь видалення (понад 90%) за відносно короткий час та стабільну роботу каталізатора упродовж декількох циклів експлуатації.

Нікелеві ферити ($NiFe_2O_4$).

Нікелевий ферит ефективно використовується у реакції водяного газу [116] та хімічному циркуляційному процесі, де метанол або суміш етанолу з водою розкладається з утворенням CO [117]. Завдяки можливості легування і різними методами синтезу $NiFe_2O_4$ виявляє високі показники перетворення у реакціях зв'язування C–C (Соногашира), перенесення водню (відновлення нітроаренів і карбонільних сполук) та конденсаційних процесах (Кляйзен–Шмідт) [118–126].

Досить показовим є застосування $NiFe_2O_4$ для деградації органічних забруднювачів у водному середовищі за умов фотокаталізу (сонячне світло, видиме випромінювання). Різноманітні бінарні й тринарні композити на основі $NiFe_2O_4$ ефективно руйнують барвники (MO, MB, RB, CR) та інші

токсиканти (фенол, антибіотики), часто досягаючи майже повної мінералізації [133–135]. Висока стабільність таких нанокompatитів, простота магнітного відокремлення й можливість багаторазового використання відкривають перспективи для екологічно безпечних технологій очищення води.

Кобальтові ферити (CoFe_2O_4).

Кобальтовий ферит характеризується сильною магнітною анізотропією та досить високою коерцитивністю [136]. Це робить його привабливим як каталізатор, що легко регенерується зовнішнім магнітним полем. Серед реакцій, успішно каталізованих CoFe_2O_4 , варто зазначити альдольні конденсації [136], гідрування CO_2 із селективним утворенням метанолу [137], а також окиснення первинних і вторинних спиртів у водному середовищі з використанням різноманітних окисників (оксону, моносольфату калію тощо) [138–140].

Завдяки можливості модифікації поверхні кобальтовий ферит широко застосовується у реакціях карбон-карбонового (Сузукі, Соногашира) та карбон-кисневого (Ульмана) зчеплення [125,142,143]. Допінг кобальної шпінелі різними елементами (Hf, Cr, Zn) чи іммобілізація на носіях (оксид графену, полімерні матриці, силіка) дають змогу покращити її окисно-відновні та текстурні характеристики, що забезпечує вищу вихідність продуктів у процесах окиснення етилацетату, синтезу амідів у реакції Ріттера, N-формілювання тощо [144–146].

CoFe_2O_4 також ефективно проявляє себе у фотокаталізі. Утворення електрон-діркових пар на поверхні фериту під дією видимого світла сприяє генеруванню активних радикалів ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) і, відповідно, деградації барвників [148–150]. Завдяки помірним значенням ширини забороненої зони й високій стабільності у водному середовищі наночастинки CoFe_2O_4 можуть слугувати перспективною основою для створення композитів із поліпшеними фотокаталітичними властивостями.

Манганові ферити (MnFe_2O_4).

MnFe_2O_4 продемонстрував добрі результати в реакціях C–C-з'єднання

(декарбоксилативна реакція Соногашири [152]), окисненні бензилового спирту до бензальдегіду [153], а також у реакціях деградації органічних забруднювачів у воді, де ключову роль відіграє утворення сульфатних ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) і гідроксильних ($\cdot\text{OH}$) радикалів під дією пероксомоносульфатів [155].

Застосування MnFe_2O_4 для селективного гідрування нітробензолу до аніліну свідчить про здатність цих наночастинок з паладієвим покриттям стабільно працювати впродовж кількох циклів без помітної втрати активності [156]. Не менш перспективними є фотокаталітичні процеси, в яких манганові ферити (чисті чи доповані Zn, La, Ce) проявляють високу ефективність у знебарвленні текстильних барвників під дією видимого світла або сонячного випромінювання [158–160].

Покращення фотокаталітичних характеристик MnFe_2O_4 часто досягається шляхом заміщення Mn на Zn чи La, що зумовлює оптимізацію структурних і електронних параметрів фериту. При цьому одночасно забезпечується легке розділення електрон-діркових пар, пришвидшується утворення активних форм кисню ($\text{O}_2^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$), а також підвищується стійкість матеріалу до рекомбінації зарядів.

Таким чином, результати численних досліджень підтверджують, що нанорозмірні шпінельні ферити різного складу (Cu, Zn, Ni, Co, Mn) можуть виступати високоефективними, багаторазовими та екологічно безпечними каталізаторами для широкого кола реакцій – від класичних органічних перетворень (альдольна конденсація, реакції Сузукі, Хека, Соногашири) до процесів окиснення, відновлення і фотокаталітичної деградації забруднювачів у водному середовищі. Переваги цих матеріалів (магнітне відокремлення, регульована структура, широкі можливості допування) роблять їх одними з найперспективніших платформ для створення інноваційних гетерогенних каталізаторів із високими показниками активності, селективності та стійкості в різних галузях промислової та екологічної хімії.

Магнітне відновлення та повторне використання MFe_2O_4 як екологічно чистого каталізатора

Каталізатори широко використовуються в органічних реакціях, і їх екологічна чистота є важливою для запобігання забрудненню та ефективного управління відходами. Використання гетерогенних каталізаторів замість гомогенних дозволяє легко відновлювати та повторно використовувати їх, що мінімізує утворення відходів [161]. Гомогенні каталізатори важко відокремлювати від реакційної суміші через їх розклад під час реакції та ризик забруднення, що ускладнює їх повторне використання та рециркуляцію. На противагу цьому, магнітні наночастинки (МНЧ) виступають як новітні гетерогенні каталізатори завдяки своїм малим розмірам, великій питомій поверхні, високій здатності до навантаження та високій каталітичній активності. Вони можуть легко відокремлюватися за допомогою зовнішнього магніту, усуваючи потребу в центрифугуванні або складних фільтраційних процесах [162].

МНЧ демонструють високу стабільність, що забезпечує їх повторне використання з мінімальними втратами активності та високим виходом продукту [163]. Зменшення виходу продукту (1–5%) спостерігається лише після п'яти-десяти циклів, що є важливим з економічної точки зору. Зниження активності каталізатора пояснюється втратами під час промивання та магнітного відокремлення, а також хемосорбцією, яка блокує активні центри і сприяє утворенню органічних інтермедіатів [164]. Завдяки цим перевагам МНЧ є пріоритетним вибором каталізаторів для органічних реакцій. Даний огляд зосереджений на сучасних досягненнях у галузі магнітно підтримуваних нанокаталізаторів для органічного синтезу.

1.2.1. Манганітні шпінелі $MeMn_2O_4$: властивості та перспективи застосування

Манганітні шпінелі із загальною формулою $MeMn_2O_4$ (де Me — дво- або тривалентний катіон, зазвичай Zn, Co, Ni, Mg, Fe тощо) належать до сімейства

складних оксидів перехідних металів, які завдяки своїм багатогранним фізико-хімічним властивостям протягом кількох десятиліть посідають помітне місце в наукових дослідженнях [165]. Їхня актуальність зумовлена тим, що в структурі шпінелей манган може мігрувати між А та В позиціями та мати різні ступені окиснення (Mn^{2+} , Mn^{3+} і Mn^{4+}), — це дає змогу значно варіювати електронну будову, магнітні характеристики та інші експлуатаційні параметри за допомогою заміщення [166].

З погляду фундаментальної науки манганітні шпінелі становлять цікавий об'єкт для дослідження природи обмінних взаємодій між d-електронами перехідних металів, механізмів електронно-діркової провідності, а також впливу просторової впорядкованості на макроскопічні фізичні властивості [168]. У прикладному плані ці матеріали розглядають як перспективні для створення:

- **Електродів у літій-іонних батареях** [168,169], де Mn може оборотно змінювати ступінь окиснення;
- **Каталізаторів** у реакціях окиснення CO, летких органічних сполук і шкідливих NO_x , а також у розкладанні органічних забруднень [170];
- **Сенсорів**, чутливих до газів (H_2 , NH_3 , CO, O_2) та змін вологості завдяки окисно-відновним реакціям на поверхні [171];
- **Магнітних пристроїв і компонентів спінтроніки**, оскільки шпінельна структура може демонструвати широкий спектр магнітних станів [172,173];
- **Біомедичних застосувань** [174], якщо забезпечено відповідну біосумісність та контрольовані розміри наночастинок.

Основна увага у вивченні $MeMn_2O_4$ приділяється їхній електронній структурі, магнітним взаємодіям і поверхневим властивостям [175, 176]. При цьому структурна стійкість, здатність змінювати хімічний склад без втрати шпінельної ґратки й наявність активних центрів Mn надають цим матеріалам додаткових переваг. У цьому огляді зроблено акцент на критичних аспектах будови манганітних шпінелей та їхніх функціональних властивостях, без

детального опису методик синтезу, які раніше широко розглядалися в літературі [177, 178].

Змішана валентність Mn

Ключовим фактором є співіснування Mn^{2+} , Mn^{3+} та Mn^{4+} . Ці йони впливають на електронний транспорт, магнітне впорядкування й реакційну здатність [169, 179]. Навіть невеликі зміни оточення (сусідні катіони, дефекти кисню) можуть змістити рівновагу між цими станами.

- Mn^{2+} (d^5) найчастіше займає тетраедричні позиції (A).
- Mn^{3+} (d^4) зазвичай перебуває в октаедричних вузлах (B) і може спричиняти ефект Яна-Теллера.
- Mn^{4+} (d^3) теж здебільшого стабільний на октаедричних вузлах, впливаючи на формування обмінних зв'язків.

Збільшення концентрації Mn^{4+} зазвичай корелює зі зростанням магнітного порядку феромагнітного типу, натомість перевага Mn^{3+} може викликати антиферомагнітні або феримагнітні стани [180].

Магнітні властивості

Манганітні шпінелі $MeMn_2O_4$ можуть проявляти феромагнітну, феримагнітну чи антиферомагнітну впорядкованість. Для «нормальної» шпінелі $ZnMn_2O_4$ зазвичай спостерігається антиферомагнітна впорядкованість із температурою переходу 60–80 К. Якщо ж Me є магнітно активним (наприклад, Co^{2+} чи Ni^{2+}), це може посилювати обмінні взаємодії і змінювати температуру Кюрі [181, 182].

Температура Кюрі або Ноеля визначається співвідношенням сил обмінних взаємодій між А- і В-позиціями. Зміни у кутах М–О–М та довжині зв'язків безпосередньо впливають на знак і величину константи обмінної взаємодії [183]. Магнітна анізотропія часто пов'язана з орбітальною дегенерацією Mn^{3+} , яка може локально деформувати ґратку [184].

Електронна структура та транспортні властивості

Манганітні шпінелі є напівпровідниками зі шириною забороненої зони 1.5–2.5 еВ. Наявність домішкових підзон чи вищих концентрацій Mn^{3+}/Mn^{4+}

може зменшити ШЗЗ або, навпаки, підвищити її в конкретних системах [167]. Стрибкова провідність за участю d-електронів Mn часто обумовлює температурну й магнітну залежність питомого опору.

У низці випадків манганітні шпінелі демонструють поляронний механізм перенесення заряду [171]. Електрон (або дірка) локалізується в певній ділянці ґратки, де формується полярон через деформацію оточуючої ґратки. При цьому проявляється сильна залежність від температури та наявності дефектів, які можуть прискорювати чи гальмувати поляронні стрибки

1.2.2. Застосування манганітів зі структурою шпінелі.

Застосування в якості сенсорів.

Манганітні шпінелі перспективні як сенсорні матеріали, що виявляють гази H_2 , CO , NO , NH_3 тощо [175, 176]. Різні домішки Me сприяють селективності, а нанорозмірні структури збільшують площу взаємодії. Зокрема, $ZnMn_2O_4$ -сенсори демонструють гарний відгук при помірних температурах.

Застосування у джерелах живлення та енергетиці

$LiMn_2O_4$ тривалий час використовувався як катодний матеріал, проте його ємність знижується при циклічному навантаженні. Замість введення інших катіонів (Co , Zn , Mg) у шпінельну ґратку Mn може підвищувати стабільність і розширювати робочий інтервал напруг. Крім того, нанокompозити на основі шпінелей з вуглецевими матеріалами (графеном, нанотрубками) покращують електропровідність і зменшують поляризацію.

Останні дослідження підтверджують потенціал манганітних шпінелей у суперконденсаторах. Окисно-відновні переходи $Mn(III)/Mn(IV)$ дозволяють досягати високої псевдоємності й швидкого протікання реакцій заряджання/розряджання. Основним викликом лишається стабільність при багаторазових циклах, через можливу розчинність Mn у водному або органічному електроліті.

1.3. Тенденції розвитку та перспективи

- **Дослідження мультифункціональності.** Поєднання у шпінелях каталітичних, сенсорних властивостей і магнітних характеристик відкриває шлях до створення «розумних» пристроїв. Нові композити ($\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ або $\text{ZnO}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$) демонструють високі показники у фото- і електрохімічних процесах.
- **Стабілізація структури.** Заміщення Mn іншими йонами (Al^{3+} , Cr^{3+} , Li^+) або створення двофазних систем (оксид/шпінель) може мінімізувати деградацію при циклічному використанні в батареях і суперконденсаторах.
- **Промислове впровадження.** Незважаючи на багаті лабораторні дослідження, промислове застосування манганітних шпінелей поки що обмежене. Основні бар'єри — забезпечення відтворюваності синтезу, стабільність валентного стану Mn та конкуренція з іншими, уже добре освоєними оксидами. Проте розвиток «зеленої» хімії та необхідність дешевих, безпечних матеріалів стимулюють інтерес до масштабування технологій виробництва MeMn_2O_4 .
- **Фундаментальні аспекти.** Подальші роботи спрямовані на розуміння спін-орбітальних взаємодій у змішаних $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ системах, поведінки електронів на p-d- та d-d-переходах, ролі поверхневих станів у сенсорних і каталітичних процесах.

1.4. Висновки до розділу 1.

1. **Актуальність феритів та їхні властивості.** Ферити (MFe_2O_4) належать до важливого класу керамічних магнітних матеріалів із високою електричною резистивністю і помірною діелектричною проникністю. Саме завдяки поєднанню магнітних, електричних і хімічних властивостей ферити активно застосовують у приладобудуванні (трансформаторні осердя, НВЧ-елементи, магнітні записи), а також у біомедицині (МРТ, доставки ліків, гіпертермія).

2. **Різноманіття структур і можливості допування.** Унікальна кристалічна структура шпінелей дає змогу цілеспрямовано керувати фізико-хімічними характеристиками феритів шляхом варіювання типу катіона (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} тощо) та зміни їхнього розподілу в тетраедричних й октаедричних положеннях. Це відкриває широкі перспективи для створення «м'яких» або «твердих» феритів, а також для отримання змішаних або допованих шпінельних структур із покращеними магнітними, каталітичними чи оптичними властивостями.

3. **Методи синтезу й контроль морфології.** Існує широкий спектр методів одержання феритів у нанодіпазоні (співосадження, золь-гель технологія, мікрохвильова обробка, гідротермальний синтез, механохімія тощо). Вибір методу суттєво впливає на розмір, фазовий склад, однорідність та магнітні показники отриманих наночастинок. Розвинені високотемпературні й низькотемпературні способи синтезу дозволяють контролювати ступінь агломерації, кристалічність і поверхневі властивості.

4. **Ферити як ефективні гетерогенні нанокаталізатори.** Завдяки можливості легкої магнітної сепарації феритні наночастинки (особливо у шпінельній структурі) активно вивчають як гетерогенні каталізатори в органічному синтезі та окисно-відновних процесах. Висока поверхнева енергія, багата мережа активних центрів і простота регенерації роблять їх конкурентними порівняно з класичними гомогенними каталізаторами. Виявлено, що допування йонів перехідних металів або рідкісноземельних елементів може суттєво підвищувати як селективність, так і загальну каталітичну продуктивність у реакціях зчеплення (Сузукі, Хека), окиснення спиртів, відновлення нітросполук тощо.

5. **Роль манганітних шпінелей (MeMn_2O_4).** Манганітні шпінелі завдяки змішаній валентності $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ і додатковому допуванню (Co, Ni, Zn тощо) мають широкий діапазон магнітних, електрохімічних та каталітичних характеристик. Вони перспективні в галузі енергетики (катоди для акумуляторів і суперконденсаторів), екології (фотокаталітична деградація

барвників, окиснення CO, перетворення летких органічних сполук), а також як функціональні сенсорні елементи.

6. Екологічні та економічні переваги. Магнітні ферити мають потенційно низьку токсичність і можуть бути відновлені за допомогою зовнішнього магнітного поля, що мінімізує втрати каталізатора та утворення вторинних відходів. Крім того, «зелений» підхід до синтезу (біогенний, із використанням рослинних екстрактів тощо) уможливорює отримання наноферитів із меншим екологічним навантаженням і витратами на безпечну утилізацію.

7. Перспективи подальших досліджень. Подальший розвиток наряду пов'язаний із глибшим розумінням ролі дефектів, міжфазних взаємодій і розподілу катіонів у шпінельній ґратці. Залишається актуальним масштабування синтезу феритних наночастинок із контрольованими властивостями, а також дослідження їхньої стабільності під час циклічного використання в промисловому каталізі, акумуляторах та екологічних технологіях.

1.5. Постановка задач

1. Дослідити процеси фазоутворення манганітів та феритів структури шпінелі.

У межах цієї задачі передбачається дослідити процеси формування шпінельних фаз на основі манганітів і феритів за різних умов синтезу (варіювання температури, часу витримки, типу прекурсорів тощо). Необхідно також дослідити процеси зародження та росту кристалічних зерен, а також вплив хімічного складу вихідних компонентів на стабілізацію певних фаз або фазових сумішей. Отримані результати дозволять розробити підходи до керування фазовим складом і морфологією матеріалів та оптимізувати технологічні параметри їх одержання.

2. Визначити вплив заміщення на структурні перетворення. Дана задача полягає у вивченні впливу часткового або повного заміщення катіонів у шпінельній структурі на характер структурних перетворень і

стабільність відповідних фаз. Передусім це включає аналіз змін параметрів кристалічної ґратки, координаційного оточення іонів (А- та В-позиції), а також імовірних причин виникнення вторинних фаз чи дефектів. Порівняльне дослідження систем із різними допантами (наприклад, Al^{3+} , Co^{2+} , La^{3+} тощо) дасть змогу визначити загальні закономірності впливу заміщення на структурну організацію та виявити специфічні особливості кожного допанта.

3. Дослідити розподіл катіонів у підґратках.

У цій задачі необхідно встановити розподіл різних катіонів між тетраедричними (А) та октаедричними (В) позиціями у шпінельній структурі. Передбачається застосування комплексу аналітичних методів (рентгенівська дифракція, рентгенівська фотонна спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіяння, ймовірнісні розрахунки методом Рітвельда тощо) для визначення ступеня інверсії шпінелей та квантитативної оцінки заселеності підґраток. Розуміння особливостей катіонного розподілу забезпечить інформацію про формування локальних магнітних моментів, оптичних переходів та інших фізико-хімічних характеристик, що є важливими для створення матеріалів з керованими властивостями.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вихідні речовини , синтез, устаткування.

Вихідні речовини для синтезу мали таку чистоту: $Zn(NO_3)_2$ «хч», $Cu(NO_3)_2$ «хч», $Ni(NO_3)_2$ «хч», $Co(NO_3)_2$ «осч», $Mn(NO_3)_2$ «хч», $Al(NO_3)_3$ «осч», $La(NO_3)_3$ «осч», $Fe(NO_3)_3$ «хч», лимонна кислота «фарм».

З нітратів металів було приготовано розчини, концентрацію яких визначали методом трилонометричного титрування.

Шихту отримували в скловуглецевих конусах №3. Подальший відпал її проводили в муфельних електропечах SNOL-8,2/1100, які обладнані пропорційними інтегрально-диференційними регуляторами температури та термопарою К-типу (градування ± 3 °C)

Для синтезу використовували керамічні тиглі об'ємом 25, 50 та 100 мл
В дослідженні для всіх зразків використано такий підхід:

- 1) Приготування розчинів точної концентрації;
- 2) Отримання загального розчину потрібної стехіометрії з додаванням необхідної кількості палива;
- 3) Приготування шихти методом горіння розчину;
- 4) Прожарювання зразків в муфельній електропечі з нагрівом.

2.2. Методика отримання вихідної шихти та синтезу зразків

Метод горіння розчину є одним із найцікавіших технологічних підходів у сучасній хімії та матеріалознавстві, оскільки він дає змогу одержувати широкий спектр неорганічних наноматеріалів за короткий час і з високою повторюваністю. Сутність цього підходу полягає в тому, що вихідні реагенти (найчастіше це водний розчин нітратів металів, які виконують роль окисника, та певна органічна речовина, що править за паливо) спочатку змішують у потрібній пропорції й у вигляді рідкого або гелеподібного концентрату, а потім нагрівають до температури, достатньої для займання та бурхливого виділення тепла. Під час цього вивільняються великі обсяги газоподібних

продуктів, які спінують чи розривають нерівномірну матрицю тверднучої речовини, унаслідок чого формується порошок із нанокристалічним розміром зерен і розвиненою пористістю. Тривалість цього горіння, як правило, не перевищує кількох хвилин або навіть секунд, що кардинально відрізняє даний метод від традиційних багатоетапних схем високотемпературного випалювання.

Існує залежність між окисно-відновним балансом (співвідношенням нітратів та палива) і максимальною температурою горіння, швидкістю та пористістю кінцевого продукту. Якщо взяти забагато органічної компоненти порівняно з нітратами, то згорання стає вкрай бурхливим, температура короткочасно може сягати 1000 °C і більше, при цьому утворюється надмірна кількість газів, що спричиняє сильне спінювання.

Для приготування шихти було використано розчини нітратів металів, концентрацію яких визначено трилонометричним титруванням. Об'єми розчинів визначались стехіометрією зразку, в якості палива було використано лимонну кислоту через її здатність утворювати доволі стійкі комплекси з перехідними металами. Також лимонна кислота в методі горіння розчину дозволяє отримувати температуру близько 1200 °C

Концентрації розчинів становили $Zn(NO_3)_2$ 0.97M, $Mn(NO_3)_2$ 1.12M, $Al(NO_3)_3$ 0.54, $LaNO_3$ 0.74, $Fe(NO_3)_3$ 0.62M, 0.66M*. Об'єми вихідних розчинів та маса палива приведені в Табл.2.1 та 2.2.

Отримані шихти було досліджено методами порошкової рентгенівської дифракції та ІЧ спектроскопії. В подальшому їх було відпалено в муфельній електропечі СНОЛ (SNOL) 8,2/1100 при 600°C з витримкою протягом 5 годин.

2.3. Інструментальні методи дослідження

ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням.

Дослідження зразків проводилось на ІЧ спектрофотометрі з Фур'є перетворенням Perkin Elmer Spectrum BX в діапазоні хвильових чисел 4000–400 cm^{-1} при кімнатній температурі, крок сканування 0.2 cm^{-1} . Обробка результатів проводилась за допомогою програми SpectraGryph 1.2 та пакету

OriginPro 2024 10.1.0.178 Зразки розбавлялись KBr марки «ОСЧ» та пресувались в таблетки під тиском 150 кгс.

Таблиця 2.1.

Об'єми розчинів нітратів та маса лимонної кислоти для синтезу манганітів.

Очікуваний склад	Об'єм розчинів					
	Zn(NO ₃) ₂ , мл	Co(NO ₃) ₂ , мл	Mn(NO ₃) ₂ , мл	Al(NO ₃) ₃ , мл	La(NO ₃) ₃ , мл	m(Лим. к-ти), г
Zn _{0.95} Co _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ}	12.3	1.2	22.4			7.96
Zn _{0.90} Co _{0.10} Mn ₂ O _{4±δ}	11.7	2.5	22.4			7.95
Zn _{0.85} Co _{0.15} Mn ₂ O _{4±δ}	11.0	3.7	22.5			7.97
Zn _{0.80} Co _{0.20} Mn ₂ O _{4±δ}	10.4	4.9	22.5			7.98
Zn _{0.95} Al _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ}	12.4		22.6	1.2		8.00
Zn _{0.90} Al _{0.10} Mn ₂ O _{4±δ}	11.8		22.8	2.4		8.07
Zn _{0.85} Al _{0.15} Mn ₂ O _{4±δ}	11.3		22.9	3.6		8.13
Zn _{0.80} Al _{0.20} Mn ₂ O _{4±δ}	10.7		23.1	4.8		8.20
Zn _{0.75} Al _{0.25} Mn ₂ O _{4±δ}	10.1		23.3	6.10		8.27
Zn _{0.70} Al _{0.30} Mn ₂ O _{4±δ}	9.5		23.5	7.40		8.34
Zn _{0.95} La _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ}	12.1		22.1		0.8	7.82
Zn _{0.90} La _{0.10} Mn ₂ O _{4±δ}	11.3		21.7		1.6	7.70
Zn _{0.85} La _{0.15} Mn ₂ O _{4±δ}	10.5		21.4		2.4	7.59
Zn _{0.80} La _{0.20} Mn ₂ O _{4±δ}	9.7		21.1		3.2	7.48

Таблиця 1.2.

Об'єми розчинів нітратів та маса лимонної кислоти для синтезу феритів.

Об'єм розчинів Очікуваний склад	Zn(NO ₃) ₂ , мл	Fe(NO ₃) ₃ , мл	Al(NO ₃) ₃ , мл	La(NO ₃) ₃ , мл	m(Лим. к-ти), г
Zn _{0.95} Al _{0.05} Fe ₂ O _{4±δ}	18.1	42.5*	1.2		7.94
Zn _{0.90} Al _{0.10} Fe ₂ O _{4±δ}	17.2	42.8*	2.4		8.01
Zn _{0.85} Al _{0.15} Fe ₂ O _{4±δ}	16.4	43.1*	3.6		8.07
Zn _{0.80} Al _{0.20} Fe ₂ O _{4±δ}	15.60	43.5*	4.8		8.14
Zn _{0.95} La _{0.05} Fe ₂ O _{4±δ}	17.6	41.5*		0.3	7.76
Zn _{0.90} La _{0.10} Fe ₂ O _{4±δ}	16.5	40.9*		1.6	7.64
Zn _{0.85} La _{0.15} Fe ₂ O _{4±δ}	15.3	40.3*		2.4	7.53
Zn _{0.80} La _{0.20} Fe ₂ O _{4±δ}	14.2	39.7*		3.2	7.42

Спектроскопія дифузного відбиття (СДР)

Спектроскопію дифузного відбиття виконували за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV 2600i у спектральному діапазоні від 200 нм (ультрафіолетова область) до 1400 нм (близька інфрачервона область) із кроком вимірювань 1 нм. Як джерело випромінювання для ультрафіолетового діапазону (200–400 нм) використовували дейтерієву лампу SPD-M20A потужністю 20 Вт, а для діапазону 400–1400 нм – лампу вольфрам-галогенового типу потужністю 60 Вт. У якості референтного матеріалу застосовували високочистий сульфат барію (BaSO₂). Обробка результатів проводилась за допомогою програмного пакету OriginPro 2024 10.1.0.178.

Спектроскопія дифузного відбиття у діапазоні ультрафіолетових, видимих та ближніх інфрачервоних хвиль є одним із поширених методів вивчення електронної структури порошкоподібних та непроникних для світла матеріалів. На відміну від класичної трансмісійної спектроскопії, де необхідне проходження світла через зразок, DRS базується на реєстрації відбитого випромінювання, що розсіюється вглиб розмеленого матеріалу й виходить на поверхню під різними кутами. Цей метод зручний для дослідження порошків, пористих плівок, керамік, полімерів із матованою поверхнею та інших непрозорих систем.

Дифузне відбиття часто використовують для:

- Визначення ширини забороненої зони (ШЗЗ) напівпровідникових матеріалів.
- Аналізу ступеня змішаного валентного стану й переходів d–d або f–f в оксидах перехідних і рідкісноземельних елементів.
- Оцінки концентрації та стану домішок (наприклад, кольоруючих іонів) у складі неорганічних та органічних речовин.

Спектроскопія дифузного відбиття, порівняно з іншими оптичними методами, менш залежна від геометрії зразка й товщини шару, оскільки велика частина випромінювання багаторазово розсіюється, а поглинання відбувається в об'ємі. Разом із тим, для кількісного визначення коефіцієнта поглинання або розрахунку енергетичних переходів метод потребує спеціальних математичних перетворень, одним із яких є перетворення Кубелка–Мунка.

Перетворення Кубелка–Мунка й особливості його використання

Модель Кубелка–Мунка (Kubelka–Munk), розроблена для дифузної відбивних систем, описує взаємозв'язок між коефіцієнтом поглинання K , коефіцієнтом розсіювання S та інтегральним дифузним відбиттям R_∞ . Для нескінченно товстого шару порошку (щоб не пропускати світло наскрізь) введено оператор Кубелка–Мунка:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}.$$

У випадку, коли розсіювання вважається практично постійним у межах вибраного спектрального діапазону, $F(R_\infty)$ пропорційна до відношення K/S . Якщо ж передбачається, що $S \approx const$, тоді $F(R_\infty)$ вважають пропорційним до коефіцієнта поглинання. Таким чином, замість безпосередньої роботи з відбиттям $R_\infty(\lambda)$ або $R_\infty(h\nu)$ дослідник може обчислити «еквівалентне поглинання» через функцію Кубелка–Мунка:

$$\alpha_{ef}(\lambda) \sim F(R_\infty).$$

Цей підхід значно спрощує отримання інформації про оптичні переходи: маючи набір експериментальних точок $(\lambda, R_\infty(\lambda))$, виконують перетворення

$$F(R_\infty(\lambda)) = \frac{(1 - R_\infty(\lambda))^2}{2R_\infty(\lambda)},$$

а потім аналізують залежність $F(R_\infty)$ від енергії фотона $h\nu$. Незважаючи на спрощений характер моделі (припускається ідеальне ламбертове розсіювання, відсутність переотражень на межах, хімічна та структурна однорідність тощо), Кубелка–Мунка широко застосовується в аналітичній практиці. Основна причина полягає у відносній простоті розрахунку та добрій наближеності для багатьох порошкоподібних зразків, особливо коли їхній розмір частинок і щільність розсіювання приблизно сталий у всьому потрібному діапазоні хвиль.

Метод дає змогу порівнювати спектри дифузно відбитого світла з даними трансмісійної або поглинальної спектроскопії. Зокрема, досліджуючи залежність $F(R_\infty)$ від енергії фотонів, можна будувати різні типи графічних залежностей, на основі яких визначають природу електронних переходів (прямоzonних чи непрямоzonних). Саме для таких побудов найчастіше використовують графічний метод Таука.

Графічний метод Таука для визначення ширини забороненої зони

Таук (Таус) запропонував аналізувати оптичні переходи в напівпровідниках, будуючи залежність

$$(h\nu \cdot \alpha)^{1/m} \text{ від } h\nu,$$

де α – коефіцієнт оптичного поглинання, $h\nu$ – енергія фотона (у електронвольтах), а m – показник, що залежить від характеру міжзонного переходу:

- $m=1/2$ – для дозволеного прямого переходу,
- $m=2$ – для дозволеного непрямого,
- інші значення – для заборонених чи проміжних переходів.

За умов дифузного відбиття замість α підставляють $F(R_\infty)$ або іншу похідну від цієї функції, яка пропорційна до α . Тоді будується графік

$$(h\nu \cdot F(R_\infty))^{1/m} \text{ від } h\nu.$$

Екстраполяція лінійного відрізка цієї залежності на вісь енергій ($h\nu$) визначає ширину забороненої зони ШЗЗ – точку, де вираз обертається в нуль (формально, де поглинання зникає). Таким чином, у координатах Таука легко знайти перетин проведеної прямої з віссю енергії й отримати значення ШЗЗ.

Найчастіше для оксидних, нітридних та сульфідних напівпровідників (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , CdS та ін.) ширина забороненої зони визначається або як пряма ($m=1/2$), або як непряма ($m=2$). Похибки можуть виникати за значної неоднорідності зразка (мікроскопічна пористість, неоднакові розміри зерен, змішання фаз), однак метод Таука залишається одним із найпростіших шляхів оцінити величину ШЗЗ. Для перевірки правильності результатів часто паралельно вимірюють спектри трансмісії тонких плівок чи наноструктурованих зразків або використовують додаткові методи (фотолюмінесценцію, фотоелектронну спектроскопію тощо).

Графічний метод Таука, застосований до результатів перетворення Кубелка–Мунка, забезпечує таку послідовність дій:

1. Записують дифузно відбитий спектр.
2. Обчислюють $R_\infty(\lambda)$ або $R_\infty(h\nu)$ (у спектрофотометрі з інтегрувальною сферою λ , при цьому реєструється інтенсивність дифузного відбиття).
3. Використовують перетворення Кубелка–Мунка:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}},$$

яке вважають пропорційним до α .

4. Вибирають $\alpha \approx F(R_{\infty})$ і підставляють до формули для методу Таука, визначаючи потрібний показник m .
5. Будують залежність $(h\nu \cdot F(R_{\infty}))^{1/m}$ від $h\nu$.
6. За допомогою лінійного апроксимування чи візуальної екстраполяції знаходять точку перетину з віссю $h\nu$. Це і є оцінка ширини забороненої зони ШЗЗ.

Завдяки цій процедурі можна встановлювати, наскільки матеріал, що досліджується, придатний для різних фотокаталітичних процесів (наприклад, розкладання органічних забруднень під сонячним світлом), створення світлодіодів, сонячних елементів та інших оптоелектронних пристроїв. Крім визначення ШЗЗ, спостереження за формою спектра (наявність «хвостів» поглинання) допомагає виявляти енергетичні стани, пов'язані з домішками, або порушення кристалічної досконалості, зумовлені структурними дефектами.

Метод дифузного відбиття, доповнений перетворенням Кубелка–Мунка та графічним методом Таука, залишається однією з найпростіших і водночас інформативних експериментальних технік для дослідження порошкоподібних та непрозорих зразків. Це поєднання дає змогу швидко й наочно оцінювати оптичні властивості, аналізувати електронну структуру та визначати ширину забороненої зони, що критично важливо для створення нових матеріалів і вдосконалення наявних технологій у галузях каталізу, фотоелектрики, наноматеріалознавства та інших напрямках сучасної науки і техніки.

Рентгенофазовий аналіз (РФА)

Для проведення фазового та структурного аналізу застосовували рентгенівський дифрактометр Shimadzu XRD-6000. Вимірювання виконували із використанням характеристичного випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) за умов напруги 35 кВ і струму 30 мА. Діапазон кутів сканування становив 2θ

= 5–70°, зі кроком 0,02° і часом експозиції 1 секунда на точку. Ідентифікацію фазових складових зразків виконували за допомогою програмного забезпечення Match! 3.0, а аналіз дифрактограм здійснювали методом Рітвельда за допомогою пакета програм FullProf Suite. Середній розмір дифрагуючих кристалітів обчислювали, використовуючи модифікований метод Шеррера та Вільямсона–Холла.

Фундаментом РФА є явище інтерференції рентгенівського випромінювання, яке відбувається на періодичних кристалічних ґратках. Рентгенівське випромінювання має довжину хвилі, зіставну з міжатомними відстанями в кристалі (~1 Å). Коли пучок рентгенівських променів потрапляє на кристал, частина випромінювання відбивається від наборів паралельних атомних площин. Для кристалічних матеріалів відбивання рентгенівських променів підлягає умовам конструктивної інтерференції, яка описується рівнянням Вульфа–Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

де:

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,

d – міжплощинна відстань,

θ – кут між падаючим рентгенівським променем і атомною площиною,

n – порядок дифракції (зазвичай $n=1$).

Рівняння Вульфа–Брегга показує, що для певного набору площин із відстанню d існує визначений кут θ , за якого рентгенівські промені відбиваються з максимальною інтенсивністю. У випадку порошкового зразка, що складається з безлічі дрібних кристалітів, усі можливі орієнтації площин присутні одночасно. Це означає, що для кожного значення d знайдеться група кристалітів, розташованих так, щоб відповідати умовам Брегга. Результатом є серія дифракційних максимумів, які реєструють у вигляді дифрактограми – графіка залежності інтенсивності I від кута 2θ .

Порошкова рентгенівська дифракція має кілька ключових переваг:

1. Вона не потребує великих або ідеальних монокристалів.

2. Підготовка зразка є відносно простою.
3. Метод дозволяє одночасно досліджувати багатофазні системи.
4. РФА підходить для матеріалів із дуже дрібними зернами, включаючи наноматеріали.

Експеримент передбачає опромінення порошку рентгенівським пучком, реєстрацію відбитих променів і подальший аналіз дифрактограми. Найпоширеніші конфігурації – це геометрія Брега–Брентано (із плоским зразком) і метод Дебая–Шеррера (з капілярним зразком). Вибір геометрії залежить від властивостей матеріалу, бажаного рівня точності та типу доступного обладнання.

Розмір кристалітів у матеріалі є одним із ключових параметрів, що визначають його фізико-хімічні властивості. РФА дозволяє оцінити середній розмір зерен шляхом аналізу ширини дифракційних піків. Основні методи включають формулу Шеррера, метод Вільямсона–Холла та підходи, реалізовані в рамках уточнення Рітвельда.

Формула Шеррера є класичним методом для оцінки середнього розміру кристалітів:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

де:

D – середній розмір кристалітів (зазвичай у нанометрах),

K – коефіцієнт Шеррера (залежить від форми зерен, зазвичай $K \approx 0.9$),

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,

β – ширина піка на половині висоти (FWHM), виражена в радіанах,

θ – кут дифракції.

Ширина піка β повинна бути скоригована на інструментальне розширення, щоб виключити вплив апаратури. Це роблять, вимірюючи ширину піків для еталонного зразка з дуже великими кристалітами (наприклад, Si або LaB₆) і віднімаючи цей внесок за формулою:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2},$$

де:

β_{exp} – експериментальна ширина піка,

β_{inst} – інструментальне розширення.

Формула Шеррера дає лише наближену оцінку середнього розміру кристалітів і не враховує анізотропію зерен або мікродеформації.

Метод Вільямсона–Холла

Якщо в матеріалі присутні мікродеформації, вони також сприяють розширенню дифракційних піків. Метод Вільямсона–Холла враховує обидва ефекти – і розмір зерен, і деформації:

$$\beta \cos \theta = \frac{K \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta,$$

де:

ε – середня мікродеформація.

Щоб застосувати цей метод, будують графік $\beta \cos \theta$ від $\sin \theta$. Якщо залежність лінійна, нахил лінії дає значення 4ε , а перетин із віссю ординат – $K\lambda/D$. Метод Вільямсона–Холла дозволяє одночасно оцінити розмір зерен і мікродеформації.

Уточнення методом Рітвельда

Уточнення методом Рітвельда є сучасним і потужним методом аналізу дифрактограм. Воно передбачає одночасну апроксимацію всієї дифрактограми з урахуванням розширення піків, що спричиняється розміром кристалітів і мікродеформаціями. У рамках цього підходу використовують моделі профілю піків (наприклад, Псевдо-Войта) та інтегральні рівняння для врахування анізотропії розширення. Уточнення Рітвельда є найточнішим методом для оцінки розмірів зерен і мікроструктурних параметрів, проте вимагає високоякісних експериментальних даних і ретельної калібровки.

Одним із основних завдань порошкової рентгенівської дифракції є визначення фазового складу. Дифрактограма експериментального зразка

порівнюється з патернами у базах даних, таких як ICDD PDF, COD. Якщо зразок містить кілька фаз, програми аналізу (HighScore, FullProf, GSAS) дозволяють розділити їхні внески та визначити кількісний склад.

Магнітні дослідження

Петлі гістерезису будувались за допомогою вібраційного магнітометру (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) (модель: EV-9, Microsense LLC, США). Обробка результатів проводилась за допомогою комплексу програм OriginPro 2024 10.1.0.178

Основна ідея роботи вібраційного магнітометра ґрунтується на індукції електрорушійної сили (ЕРС) у котушці при русі магнітного диполя (зразка) в змінному магнітному полі. Коли магнітний зразок, поміщений у постійне магнітне поле, починає вібрувати з визначеною частотою, він генерує змінне магнітне поле навколо себе. Це поле індукує ЕРС у розташованих поблизу детекторних котушках.

Інтенсивність індукованої ЕРС пропорційна магнітному моменту зразка, а частота сигналу відповідає частоті вібрації зразка. Реєстрація цього сигналу і його подальша обробка дозволяють отримати значення магнітного моменту зразка.

Методика проведення дослідження:

1. Підготовка зразка:

Досліджуваний зразок (порошок, тонка плівка чи об'ємний зразок) розміщується у спеціальному тримачі. Розмір і форма зразка повинні забезпечувати його однорідне магнітне насичення під час дослідження.

2. Установка зразка:

Зразок розташовують у центрі магнітного поля між полюсами магніту. Він має бути точно вирівняний відносно осі вібрації, щоб уникнути похибок.

3. Встановлення параметрів вимірювання:

Обираються діапазон магнітного поля, частота вібрації зразка, чутливість детектора та інші параметри. Для дослідження магнітного гістерезису встановлюють циклічне збільшення й зменшення поля.

4. Зняття магнітного сигналу:

Під час вібрації зразка детекторні котушки реєструють сигнал, який обробляється за допомогою системи аналізу. Магнітний момент зразка розраховується за формулою:

$$M = \frac{V \cdot EPC}{k}, \text{ де}$$

M – магнітний момент, [А*м²]

V – об'єм зразка, [м³]

EPC – індукована електрорушійна сила, [В]

k – коефіцієнт калібрування, який залежить від параметрів системи [Z*м].

5. Побудова магнітних характеристик:

З отриманих даних програмне забезпечення будує залежності магнітного моменту від поля (петля гістерезису), температури чи інших параметрів.

Магнітно-резонансні вимірювання проводилися на стандартному X-діапазонному ($\nu = 9.4$ ГГц) спектрометрі Bruker E 500 з модуляцією магнітного поля частотою 100 кГц. Зразки, що містять приблизно 20 мг нанопорошку, були поміщені в кварцові трубки діаметром 4 мм. Температурні вимірювання спектрів феромагнітного резонансу (ФМР) виконувалися в діапазоні температур 4–290 К із використанням гелієвого кріостата Oxford.

Обробка результатів проводилась програмним пакетом OriginPro 2024 10.1.0.178.

Мессбауерівська спектроскопія

Мессбауерівська спектроскопія була проведена з використанням комплексу Science Engineering & Education Co.. MS4 при кімнатній температурі та опрацьована програмним пакетом WMOSS ver. 4F

Мессбауерівська спектроскопія є винятково чутливим методом ядерної спектроскопії, що базується на ефекті безінерційного резонансного поглинання та випромінювання гамма-квантів ядрами, «вбудованими» в кристалічну ґратку. Основний фізичний феномен полягає в тому, що вільне ядро, коли випромінює або поглинає гамма-квант, зазнає віддачі, яка зазвичай зміщує енергію фотона настільки, що резонанс стає неможливим. Однак у твердому стані імпульс віддачі може розподілитися на всю кристалічну ґратку. З певною ймовірністю, яка описується фактором Ламба–Мессбауера, процес відбувається без передачі енергії кристалічним коливанням, і ядро випромінює (чи поглинає) фотон із енергією, яка збігається з різницею ядерних рівнів. Завдяки цьому спостерігається надзвичайно вузька резонансна лінія, ширину якої визначає виключно природна ширина ядерного переходу.

Найчастіше у Мессбауерівських дослідженнях використовують ізотоп ^{57}Fe , оскільки залізо є поширеним у природі та техніці, а перехід із енергією близько 14,4 кеВ у ^{57}Fe дуже зручний для отримання спектрів у низькоенергетичному гамма-діапазоні. Однак існують і інші нукліди (зокрема ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{151}Eu , ^{197}Au та ін.), які також виявляють ефект Мессбауера. Їх використовують рідше переважно через складнішу доступність джерел або через специфічні експериментальні вимоги, проте й вони надають цінні відомості про локальну атомну та електронну структуру.

Фундаментальною причиною, через яку Мессбауерівська спектроскопія є настільки інформативною, є наявність гіпертонких взаємодій :

1. Ізомерний (хімічний) зсув

Виникає через різницю в розподілі електронної густини на ядрі в основному та збудженому станах. Він залежить від типу хімічного зв'язку, координаційного оточення, окисного стану елемента тощо.

2. Квадрупольне розщеплення

Пов'язане з наявністю у ядра квадрупольного моменту (нульового для сферично симетричних ядер), який взаємодіє з електричним градієнтом

поля довкола ядра. Його значення відображає симетрію оточення — що більша анізотропія, то більший градієнт і помітніше розщеплення.

3. Магнітне надтонке розщеплення

Відповідає взаємодії ядерного магнітного дипольного моменту з локальним магнітним полем у матеріалі (власне впорядкованим або індукованим). Дає змогу вивчати магнітні впорядкування у ферро-, феріта антиферромагнетиках, а також визначати величину локальних магнітних моментів.

Диференціальний термічний аналіз з термогравіметриєю (ДТА/ТГ)

Диференціальний термічний аналіз з термогравіметриєю порошку, отриманого після згоряння гелю, виконували за допомогою автоматичного синхронного термічного аналізатора DTG-60H (Shimadzu, Японія). Криві ДТА/ТГ реєстрували в температурному діапазоні 25–800 °C зі швидкістю нагрівання 5 °C/хв. Зразок масою 5–10 мг розміщували в алундовий тигель. Експерименти проводили в атмосфері повітря при швидкості потоку 100 мл/хв. Як зразок-порівняння використовували чистий оксид алюмінію (α - Al_2O_3).

Диференційний термічний аналіз і термогравіметрія є основними методами термічного аналізу, які дозволяють досліджувати фізичні та хімічні властивості матеріалів у залежності від температури. Вони широко застосовуються для аналізу кераміки, металів, композитів, полімерів, фармацевтичних препаратів та багатьох інших матеріалів. Суть методу ДТА полягає у вимірюванні різниці температур між досліджуваним зразком та інертним еталоном під час їх рівномірного нагрівання або охолодження. Під час фізичних чи хімічних змін у матеріалі, таких як фазові переходи, плавлення, розкладання або кристалізація, виділяється або поглинається тепло, що викликає зміну температури зразка відносно еталона. Це дозволяє реєструвати екзо- чи ендотермічні ефекти у вигляді піків на термограмі, де вісь абсцис представляє температуру, а вісь ординат — тепловий ефект. ДТА дає змогу ідентифікувати фазові переходи, вивчати кінетику хімічних реакцій,

визначати стабільність матеріалів і аналізувати перетворення між аморфними та кристалічними фазами.

Метод термогравіметрії базується на вимірюванні змін маси зразка під час його нагрівання, охолодження або витримки при постійній температурі. Зміна маси може бути викликана випаровуванням, дегідратацією, хімічними реакціями, розкладанням чи окисленням. Сучасні установки ДТА/ТГ оснащені високочутливими мікровагами, здатними вимірювати зміни маси зразка з точністю до нанограмів. Графік ТГ є залежністю маси від температури чи часу, що дозволяє кількісно оцінити втрату чи приріст маси, визначити температурні інтервали масообмінних процесів і аналізувати склад багатокомпонентних матеріалів. Цей метод особливо корисний для дослідження термічної стабільності та поведінки матеріалів у різних середовищах, наприклад, в атмосфері повітря, інертних газів або у вакуумі.

2.3.7. Скануюча електронна мікроскопія (SEM)

Скануючу електронну спектроскопію проводили на приладі Helios™ G4 UC при напрузі 2 – 10кВ, час витримки 300нс. Досліджувані зразки поміщали в полімерну матрицю. За допомогою сфокусованого іонного пучка (FIB, Focused Ion Beam) мішень покривалась галієм для подальшого проведення мікроскопії.

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) – це метод дослідження поверхні матеріалів з високою роздільною здатністю за допомогою пучка електронів. Електрони взаємодіють з поверхнею зразку (яка повинна бути провідною), утворюючи вторинні та відбиті електрони, рентгенівське випромінювання та інші сигнали, які використовуються для отримання зображення та аналізу складу. Завдяки малій довжині хвилі електронів SEM забезпечує значно кращу роздільну здатність, ніж оптична мікроскопія. Метод дозволяє отримувати тривимірні зображення поверхні та досліджувати морфологію, фазовий склад і елементний розподіл матеріалів. SEM широко застосовується у матеріалознавстві, нанотехнологіях, біології та криміналістиці для структурного аналізу речовин.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ $Zn_{1-x}Me^{3+}_xMn_2O_{4\pm\delta}$.

3.1. Дослідження процесу формування фаз у шпінелях складу

AMn_2O_4 на прикладі $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$.

Отримані результати досліджень вихідної шихти шпінелі $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$, синтезованого методом горіння розчину (solution combustion synthesis), та його термічно оброблених зразків (прожарювання при 400, 600, 800 і 1000°C упродовж 5 годин), надають комплексну інформацію про формування фазового складу, характер зв'язків у кристалічній решітці та перебіг термічних процесів. Нижче наводиться детальний аналіз кожного з методів дослідження та обговорення отриманих результатів.

Перш за все, РФА вихідної шихти виявив наявність основної шпінельної фази $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$ навіть до додаткового прожарювання (COD 96-901-2843) (Рис. 3.1).

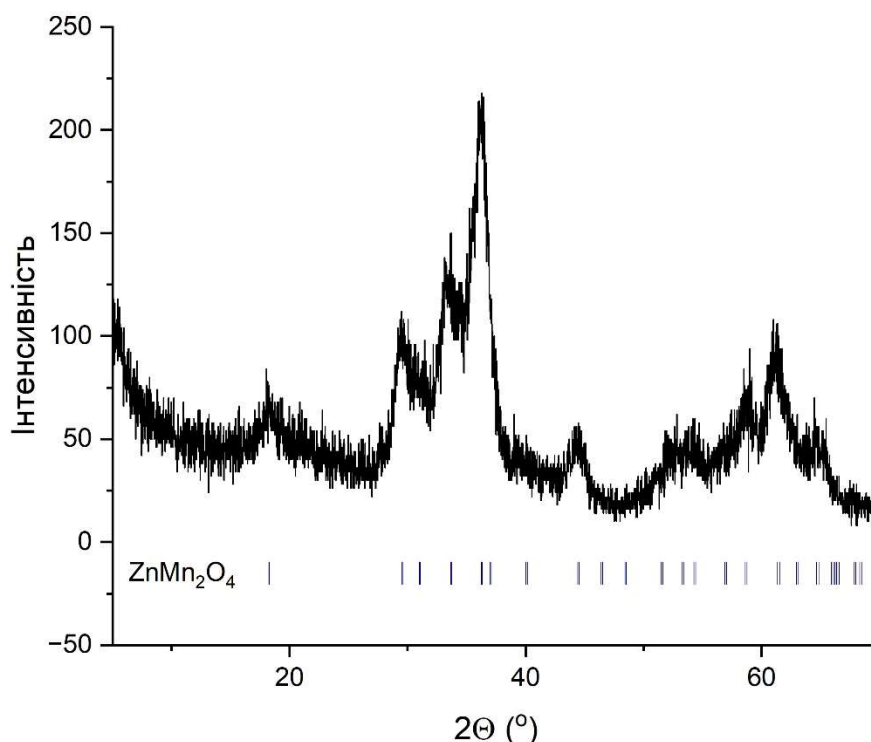


Рис. 3.1. Порошкова дифрактограма шихти $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$ після спалювання з указанням положення рефлексів $ZnMn_2O_4$.

ІЧ-спектроскопія ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) шихти (Рис. 3.2) підтвердила відсутність характерних органічних смуг поглинання (C-H , C=O тощо), що вказує на успішну деградацію органічних залишків пального під час горіння. Водночас на ІЧ-спектрі виявлено слабкі сигнали, які можна інтерпретувати як коливання CO_3^{2-} (1370 см^{-1}). Подібні піки часто виникають через утворення карбонатів у процесі охолодження продукту, коли поверхня зерен здатна хемосорбувати CO_2 із атмосфери.

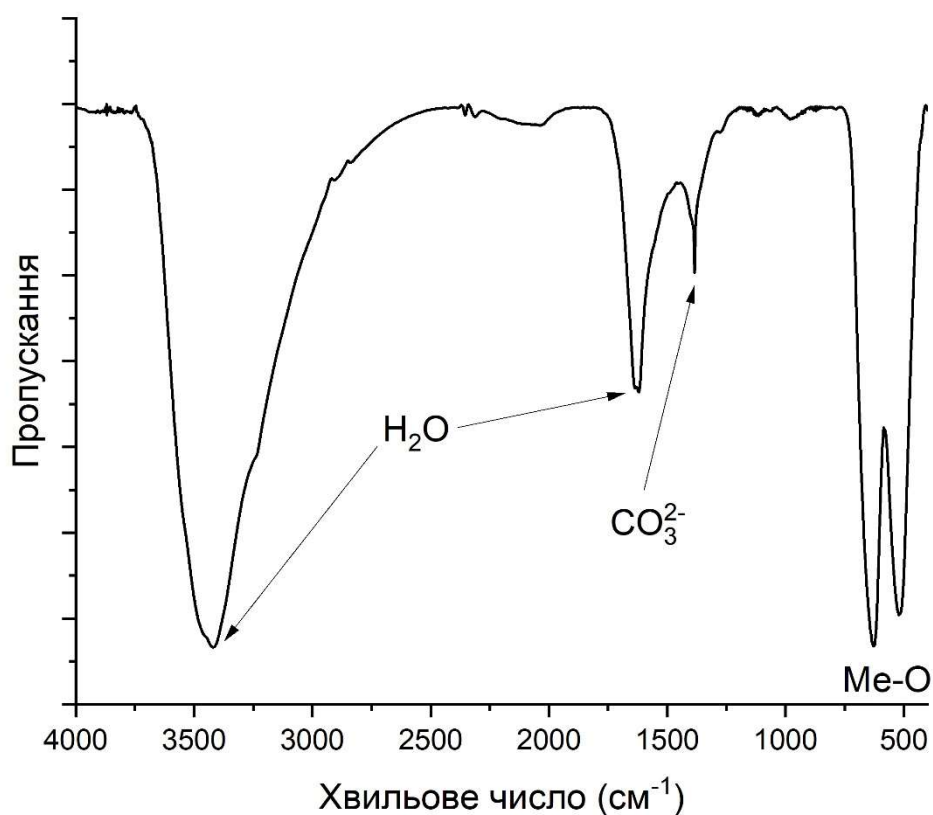


Рис. 3.2. ІЧ спектри вихідної шихти складу $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$.

Метод ДТА/ТГ (Рис. 3.3) у діапазоні $25\text{--}800\text{ °C}$ в атмосфері повітря продемонстрував набір маси зразка ($\sim 23\%$), що є нетиповим для подібних оксидних матеріалів, у яких зазвичай спостерігається втрата маси (наприклад, через вигорання залишкових органічних речовин або дегідратацію).

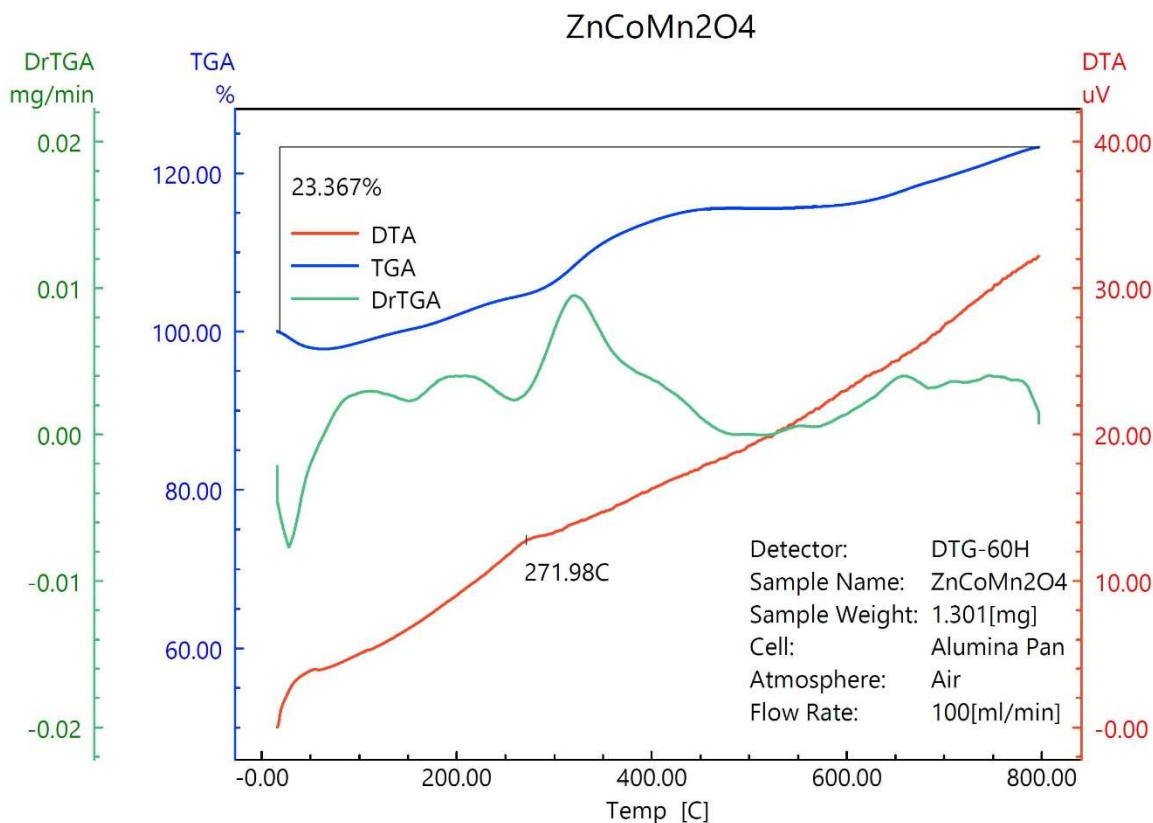


Рис 3.3. Графічне відображення результатів ДТА/ТГ $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$.

Можливим поясненням може бути окиснення Mn^{3+} до Mn^{4+} під час нагрівання зі збереженням шпінельної структури.

Зразок після ДТА/ТГ був повторно відзнятий на ІЧ спектрофотометрі і його спектр показав відсутність карбонатних та гідроксильних груп (Рис. 3.4), що залишає ймовірним лише перший варіант пояснення.

Відсутність виразних екзотермічних чи ендотермічних ефектів на ДТА вказує на те, що в зазначеному діапазоні температур (до 800 °C) не відбувається різких фазових переходів чи інтенсивних хімічних реакцій, які б спричиняли значні теплові ефекти. Іншими словами, формування структури шпінелі, а також основні процеси розкладу органічної фази вже завершилися на початковому етапі горіння розчину.

Наступним етапом роботи було прожарювання шихти за температурами 400, 600, 800 і 1000 °C протягом 5 годин. Після такої термообробки кожен зі

зразків був повторно проаналізований методами РФА та ІЧ-спектроскопії. На дифрактограмах (Рис. 3.5) усіх прожарених зразків:

- Спостерігається звуження напівширини рефлексів та збільшення їх інтенсивності.
- Відчутно зменшується рівень фону й аморфної складової, що підтверджує посилення кристалічної впорядкованості.

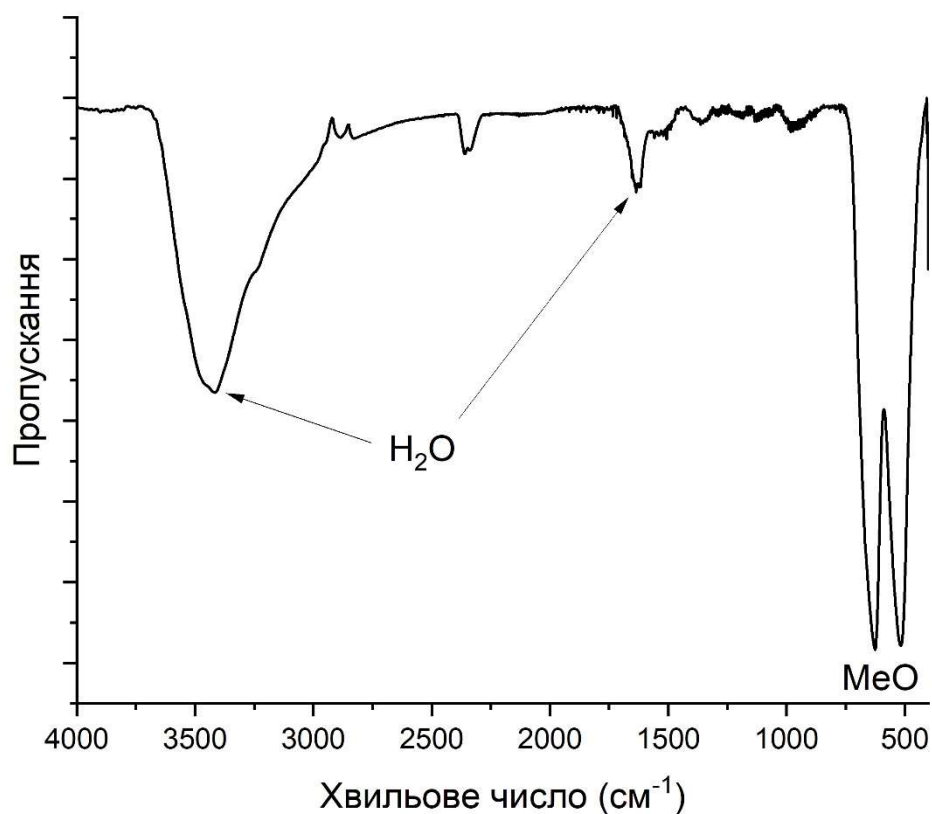


Рис. 3.4. ІЧ спектр зразку, який пройшов термічну обробку в процесі дослідження ДТА/ТГ.

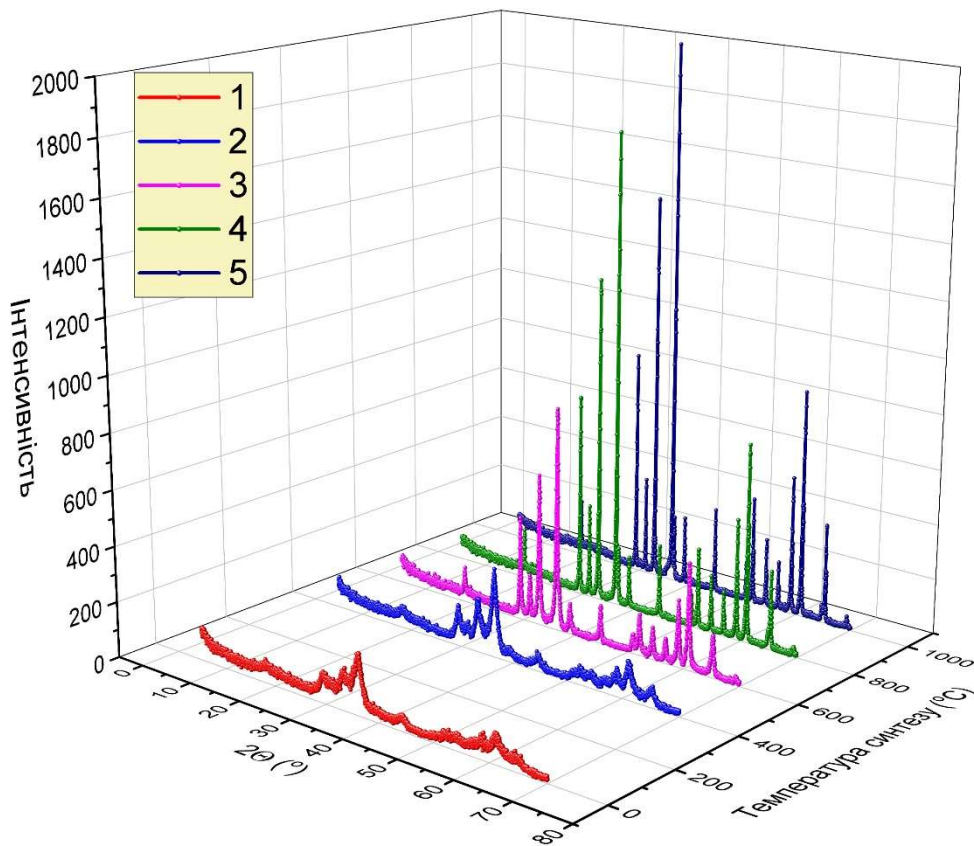


Рис. 3.5. Дифрактограми зразків складу $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$, синтезованих при різних температурах : 1 – шихта, 2 – 400°C, 3 – 600°C, 4 – 800°C, 4 – 1000°C.

Графічне відображення уточнення структури методом Рітвельда представлено на рис. 3.6. Сумарні узагальнені результати, отримані з обрахунку дифрактограм приведено в табл. 3.1.

Малі значення χ^2 та R-факторів вказують на достатній ступінь відповідності експериментальних результатів та теоретичних моделей.

Було оцінено фактори, які впливають на уширення рефлексів дифракційної картини табл. 3.2. Аналіз відбиття першого та другого порядку від однієї площини дозволяє визначити співвідношення уширення рефлексів від цих площин (β_{II}/β_I) та порівняти його з співвідношеннями $\text{tg}\theta_{II}/\text{tg}\theta_I$ та $\cos\theta_I/\cos\theta_{II}$.

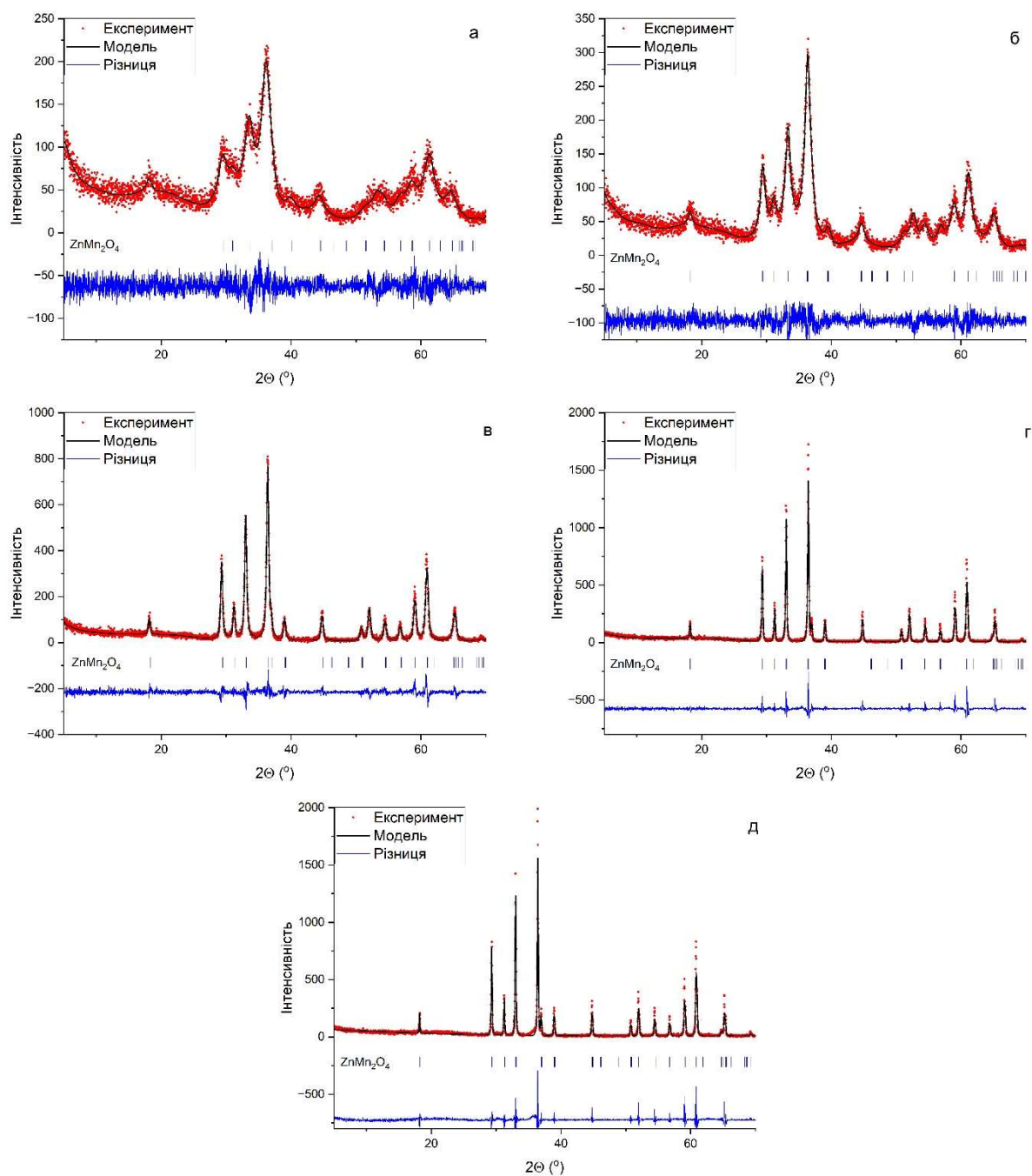


Рис. 3.6. Результати уточнення структури методом Рітвельда для зразків $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$ з різними температурами синтезу: а – шихта, б – 400°C, в – 600°C, г – 800°C, д – 1000°C.

Таблиця 3.1. R фактори та кристалографічні параметри досліджуваних зразків.

	Zn _{0.95} Co _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ} шихта	Zn _{0.95} Co _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ} 400°C	Zn _{0.95} Co _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ} 600°C	Zn _{0.95} Co _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ} 800°C	Zn _{0.95} Co _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ} 1000°C
Просторова група	I41/amd (141) – tetragonal				
Параметри комірки	a=5.76	a=5.72	a=5.71	a=5.71	a=5.71
	c=8.99	c=9.10	c=9.21	c=9.22	c=9.23
	c/a=1.56	c/a=1.58	c/a=1.61	c/a=1.61	c/a=1.61
	V=298.5	V=298.9	V=300.7	V=301.2	V=301.7
Кристалографічна густина, г/см ³	5.61	5.21	5.34	5.33	5.28
Розмір дифрагуючих кристалітів, нм	6	9	24	53	75
Брегівський R фактор, R _B	4.75	4.19	4.38	3.93	7.24
R _f	2.88	3.15	4.17	5.09	6.36
R фактор профілю R _p	11.5	12.0	12.2	13.4	17.6
Приведений R фактор профілю R _{wp}	14.8	15.9	17.1	18.5	22.7
χ ²	1.15	1.27	1.50	2.25	2.37
O _c , Å	2.10	2.00	1.94	1.93	1.94
O _a , Å	2.18	2.16	2.24	2.25	2.28
Викр. O _b , 10 ⁻⁴	3.866	12.770	47.215	56.397	60.115
T _d , Å	1.80	1.93	1.96	1.97	1.94
Викр. T _d , 10 ⁻⁴	0.000	-0.001	-0.004	0.001	-0.001

Таблиця 3.2. Оцінка факторів уширення рефлексів.

	β _{II} /β _I	cosθ _I /cosθ _{II}	tgθ _{II} /tgθ _I
ZnCo05_шихта	1.2	1.1	2.2
ZnCo05_400	1.3	1.1	2.2
ZnCo05_600	1.3	1.1	2.2
ZnCo05_800	1.5	1.1	2.2
ZnCo05_1000	1.8	1.1	2.2

Наближення $\beta_{II}/\beta_I \cos\theta_I/\cos\theta_{II}$ вказує, що в ширині рефлексів вирішальну роль має розмірний фактор, в наближення до співвідношення $\text{tg}\theta_{II}/\text{tg}\theta_I$ вказує, що вирішальну роль виконують деформації в кристалітах.

З Табл.3.2 видно, що зі збільшенням температури вклад деформаційного впливу монотонно збільшується. Це корелює зі збільшенням викривлення октаедрів, визначеного уточненням Рітвельда (Табл.3.1)

Кількість смуг у коливальних спектрах шпінелей надзвичайно сильно залежить від симетрії елементарної комірки. Ранні дослідження шпінельних сполук методами раманівської (КР) та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії засвідчили, що ідентифікація окремих коливальних смуг за конкретними атомними вібраціями часто ускладнена, оскільки кількість спостережуваних смуг перевищує те, що передбачено правилами відбору для коливальних спектрів. Така невідповідність була предметом численних досліджень, і наразі існує загальне переконання, що додаткові смуги в коливальних спектрах шпінелей з'являються внаслідок ефектів розупорядкування. Таке розупорядкування може бути пов'язане з повною або частковою інверсією структури шпінелі. У ідеальній «нормальній» шпінелі складу AB_2O_4 йони А розташовані в тетраедричних (8a) вузлах, у той час як йони В займають октаедричні (16d) вузли. У реальних системах деякі йони А та В можуть додатково заселяти октаедричні й тетраедричні позиції; ступінь інверсії може суттєво змінюватися залежно від хімічного складу та умов синтезу. Розупорядкування також може виникати внаслідок заміщення однієї позиції атомами з різними ступенями окиснення.

Далі розглянемо тетрагонально-деформовані шпінелі на прикладі сполуки $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4+\delta}$. У цих матеріалах атоми Zn, Co, Mn та кисню заселяють позиції Вайкоффа 4a, 8d і 16h, яким відповідають кристалографічні позиції, пов'язані з модами $B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$, $A_{1u}+2A_{2u}+B_{1u}+2B_{2u}+3E_u$ та $2A_{1g}+A_{2g}+2B_{1g}+B_{2g}+3E_g+A_{1u}+2A_{2u}+B_{1u}+2B_{2u}+3E_u$. Моді A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} та E_g проявляють активність у раманівських (КР) спектрах, а моді A_{2u} та E_u —

в ІЧ-спектрах. Водночас моди $Au+Eu$ відповідають акустичним модам і не можуть бути зареєстровані у ІЧ-спектрі. Таким чином, правила відбору прогнозують наявність 10 смуг у раманівських спектрах і 10 смуг у ІЧ-спектрах.

В ІЧ-спектрі в діапазоні $4000-400\text{ см}^{-1}$ можна спостерігати передусім валентні коливання $\nu(AO_6) + \nu(MO_4)$ (Табл. 3.3)

Таблиця 3.3. Смуги в ІЧ спектрі тетрагонально викривлених шпінелей.

Віднесення	$Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$
$\nu(AO_6) + \nu(MO_4)$	643 см^{-1}
	622 см^{-1}
	551 см^{-1}
	$506 - 517\text{ см}^{-1}$
	$400 - 420\text{ см}^{-1}$

ІЧ-спектроскопія зразків після прожарювання дає додаткове підтвердження щодо формування та впорядкування шпінельної структури (Рис. 3.7). Усі зразки демонструють три основні, хоч і складні за контуром, смуги поглинання, розташовані поблизу 420 , 515 і 630 см^{-1} . Ці смуги корелюють із вібраційними модами $M-O$ (де $M = Zn, Mn$) у структурі шпінелі, а саме з різними типами валентних коливань та деформацій октаедричних і тетраедричних координаційних полієдрів.

Збільшення температури прожарювання зумовлює зміщення максимумів поглинання приблизно на $5-20\text{ см}^{-1}$ у бік більших хвильових чисел. Такі зміщення можуть пояснюватися:

1. Упорядкуванням катіонів у шпінельній решітці: зі зростанням температури катіони Zn^{2+} та Mn^{3+}/Mn^{2+} можуть частково

перерозподілятися між тетраедричними (А) та октаедричними (В) позиціями. Це спричиняє зміну силових постійних міжатомних зв'язків і, відповідно, зсув у частоті коливань.

2. Зменшенням концентрації дефектів у кристалічній ґратці, що призводить до більш однорідного локального оточення атомів кисню та, як наслідок, до певного “підтягування” чи “послаблення” зв'язків.

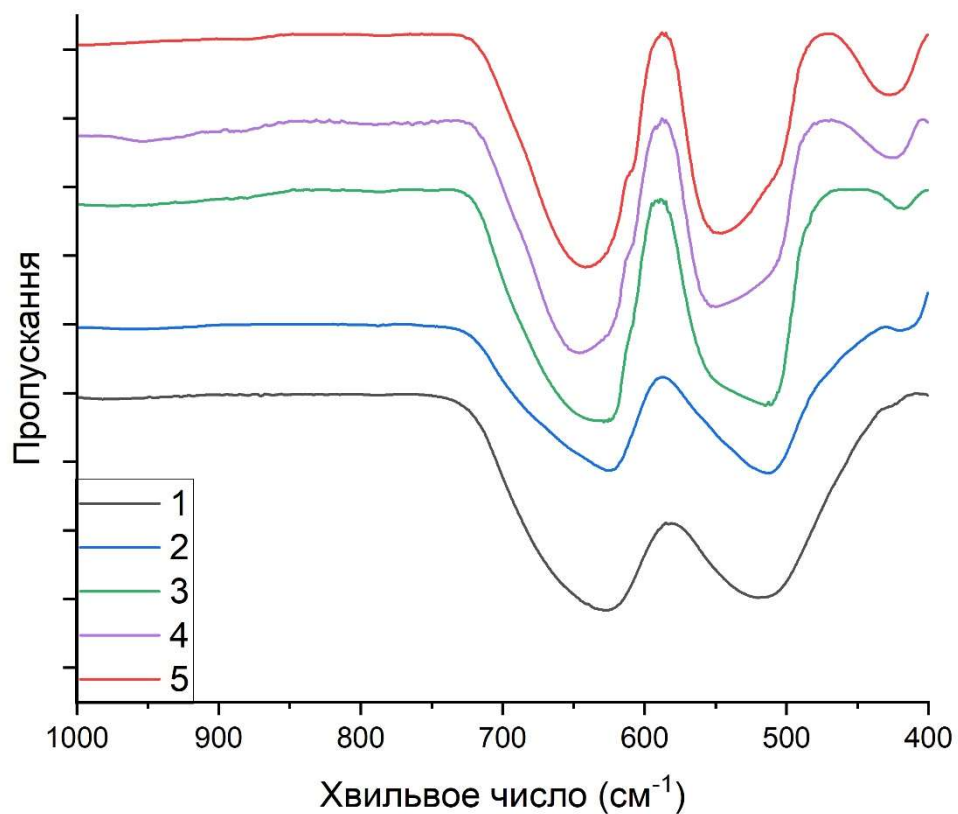


Рис. 3.7. ІЧ спектри зразків, прожарених за різних температур : 1 – шихта, 2 – 400°C, 3 – 600°C, 4 – 800°C, 5 – 1000°C.

Спостереження помітного зменшення аморфної складової та усунення карбонатних сигналів із підвищенням температури прожарювання свідчить

про ефективне очищення матеріалу та формування більш структуровано впорядкованої шпінелі $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$.

Зі зростанням температури до 800–1000 °С можна очікувати, що кристалічні зерна збільшуються, зменшується кількість міжфазних меж і пор, що позитивно позначається на структурно-фазовій однорідності зразка. Хоча надмірно висока температура прожарювання може призвести до агломерації зерен та, в окремих випадках, до формування вторинних фаз, у межах досліджуваних умов (не більше 1000 °С) подібні ефекти не фіксуються або є незначними, про що свідчить збереження шпінельних рефлексів і відсутність нових піків на РФА.

Таким чином, отримані експериментальні дані узгоджуються зі загальними уявленнями про термостабільність шпінельної структури, її схильність до катіонної міграції за підвищених температур та поступове усунення домішкових фаз (органіка, карбонати) під час термообробки.

Отримані при різній термообробці зразки було досліджено методом спектроскопії дифузного відбиття (Рис. 3.8)

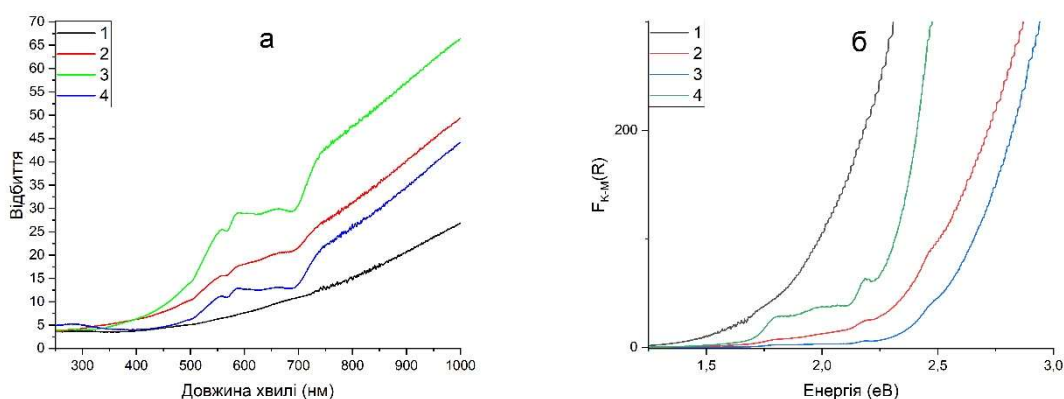


Рис. 3.8. Спектри дифузного відбиття (а) та перетворення Кубелка-Мунка (б) $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$, синтезованих за різних температур: 1 – 400°C, 2 – 600°C, 3 – 800°C, 4 – 1000°C .

3.2. Аналіз заміщених систем $Zn_{1-x}Me^{3+}_xMn_2O_{4\pm\delta}$ та їх структурно-фазових особливостей.

Дослідження шпінелей $ZnMn_2O_4$ з частковим заміщенням Zn на Co, Al, La.

Усі зразки було синтезовано методом горіння розчину та подальшому прокалюванні за однакових умов. Відзняті порошкові дифрактограми для кожного зразку, проведено уточнення Рітвельда для усіх зразків серії (Рис.3.9)

Досліджені зразки $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4\pm\delta}$ характеризуються збереженням тетрагональної симетрії (просторова група $I41/amd$), про що свідчать отримані параметри комірки a і c та їх стабільне співвідношення c/a . Встановлено, що із зростанням концентрації Al параметр a зростає від 5,71 Å до 5,72 Å, параметр c коливається у досить вузьких межах (9,18–9,23 Å). У більшості випадків об'єм елементарної комірки демонструє тенденцію до збільшення (299,7–302,9 Å³), водночас кристалографічна густина, очікувано, знижується від 5,29 до 5,04 г/см³, що узгоджується з поступовою заміною важчих атомів Zn на легші Al.

Аналіз середнього розміру дифрагуючих кристалітів свідчить про нанокристалічний характер усіх синтезованих матеріалів. Вони мають розмір переважно від 21 до 31 нм, проте чіткої монотонної залежності від вмісту алюмінію не виявлено. Можливо, це зумовлено особливостями синтезу, умовами термічної обробки або різним ступенем внутрішніх мікронапружень у зразках.

Оцінка факторів надійності уточнення Рітвельда (зокрема R-факторів) підтверджує прийнятну якість апроксимації експериментальної дифрактограми. Це свідчить про коректне визначення параметрів кристалічної структури та відсутність значних невідповідностей між експериментальною і моделлю. Сумарно отримані дані вказують на те, що вводити алюміній у структуру Zn можливо без порушення її тетрагональної симетрії.

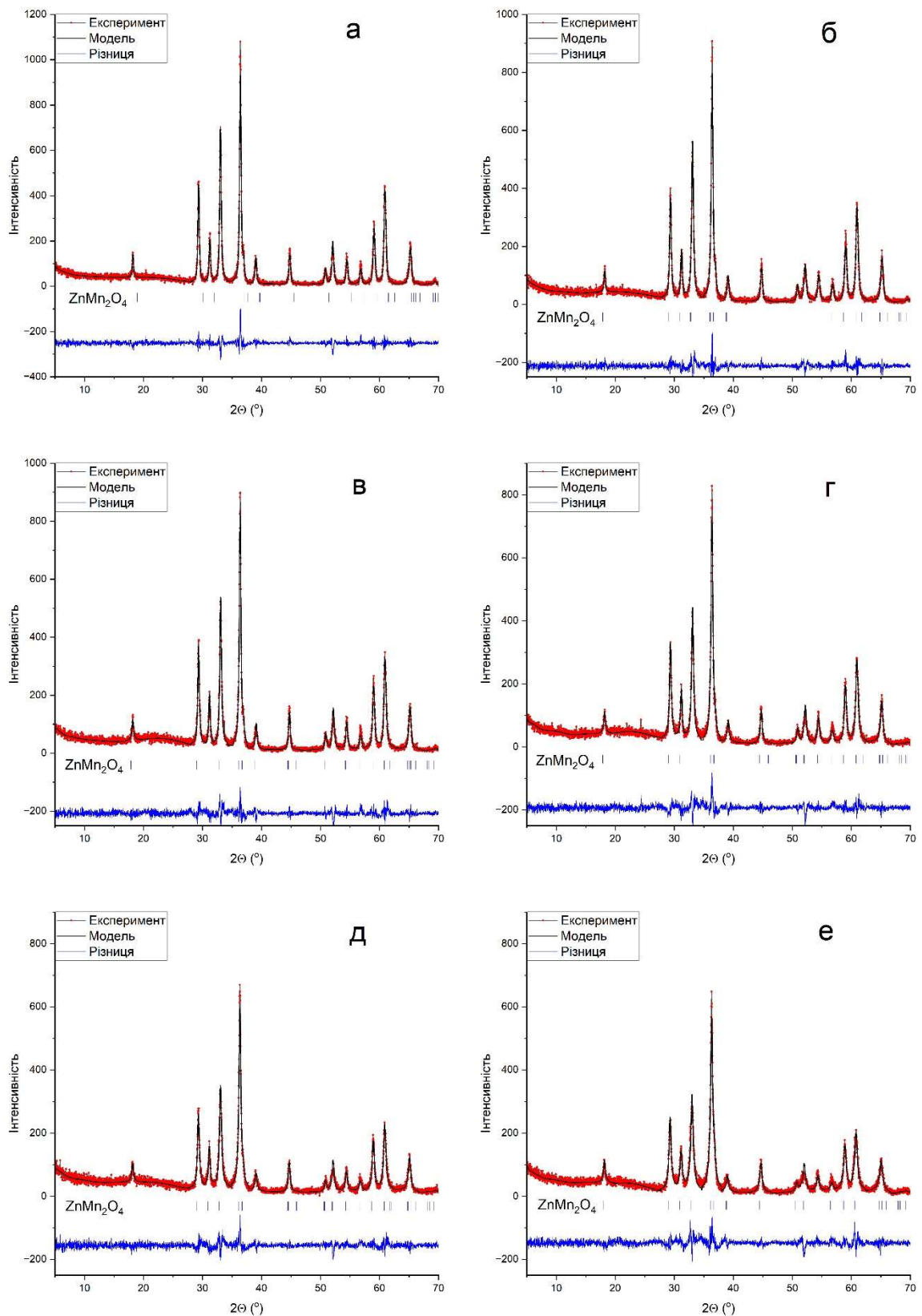


Рис. 3.9. Уточнення структури методом Рітвельда для системи $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4\pm\delta}$, де x становить:
а – 0.05, б – 0.10, в – 0.15, г – 0.20, д – 0.25, е – 0.30.

Табл. 3.4. Результати уточнення структури для системи $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4+\delta}$.

x	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
Просторова група	I41/amd (141) – tetragonal						
Параметри комірки	a=5.71 Å	a=5.72 Å	a=5.71 Å	a=5.71 Å	a=5.71 Å	a=5.72 Å	a=5.72 Å
	c=9.22 Å	c=9.23 Å	c=9.18 Å	c=9.18 Å	c=9.18 Å	c=9.19 Å	c=9.22 Å
	c/a=1.61	c/a=1.61	c/a=1.60	c/a=1.67	c/a=1.60	c/a=1.60	c/a=1.61
	V=300.7 Å ³	V=302.8 Å ³	V=299.7 Å ³	V=300.0 Å ³	V=300.1 Å ³	V=300.7 Å ³	V=302.4 Å ³
Кристалографічна густина, г/см ³	5.29	5.24	5.20	5.16	5.120	5.07	5.03
Розмір дифрагуючих кристалітів, нм	25	31	28	30	26	22	21
Брегівський R фактор, (R _B), %	4.44	4.45	4.13	4.57	5.50	6.33	6.74
R _f , %	4.62	4.33	4.78	4.68	5.85	6.50	5.95
R фактор профілю (R _p), %	10.3	11.4	11.5	12.2	12.6	12.7	14.3
Приведений R фактор профілю (R _{wp}), %	14.8	15.6	16.1	17.0	17.2	17.3	19.0
χ ²	1.35	1.46	1.54	1.71	1.71	1.61	1.96
O _c , Å	1.94	1.91	1.93	1.90	1.91	1.90	1.90
O _a , Å	2.25	2.24	2.25	2.22	2.20	2.18	2.18
Викр. O _h , 10 ⁻⁴	56.155	56.996	55.088	53.729	45.044	43.912	41.472
T _d , Å	1.95	2.01	1.95	2.01	2.02	2.04	2.05
Викр. T _d , 10 ⁻⁴	0.001	0	0.001	-0.001	-0.001	0	0

При цьому відбувається незначне розширення ґратки, зменшення густини та мікроструктурні перебудови, пов'язані з локальними викривленнями координаційних поліедрів.

Подальший аналіз міжатомних відстаней O_e , O_a та T_d підтверджує незначні зсуви атомів у тетра- й октаедричних позиціях, що закономірно впливає з відмінностей у розмірах іонів Zn^{2+} та Al^{3+} . Величини відстаней ($O_e \sim 1,91\text{--}1,95 \text{ \AA}$, $O_a \sim 2,18\text{--}2,25 \text{ \AA}$, $T_d \sim 1,95\text{--}2,06 \text{ \AA}$) не виходять за межі, характерні для подібних систем, однак навіть невеликі відхилення можуть сприяти формуванню внутрішніх мікронапружень і, відповідно, впливати на розмір кристалітів і поведінку системи під час термічної обробки.

Слід відзначити, що підвищення вмісту алюмінію (зокрема в зразках з $x=0.20 - 0,30$) зазвичай супроводжується посиленням локальної неоднорідності розподілу катіонів, що може проявлятися у вигляді дещо вищих значень факторів, які характеризують узгодження експериментального та розрахованого профілів дифракції. Водночас загальне збереження тетрагональної симетрії та незначні коливання c/a свідчать, що структура здатна «переносити» введення Al, лишаючись стабільною.

На системі $Zn_{1-x}La_xMn_2O_{4+\delta}$ спостерігається значне уширення рефлексів на порошковій дифрактограммі, яке за результатами уточнення пов'язане з розмірними ефектами.

У чотирьох заміщених зразках підтверджено тетрагональну симетрію (група симетрії $I41/amd$), що прослідковується за отриманими параметрами ґратки.

Співвідношення між осями поступово зменшується ($c/a=1.61 \rightarrow 1.60$), вказуючи на певну анізотропію розширення. Окрім того, спостерігається невелике коливання об'єму елементарної комірки у межах $298.6\text{--}300.9 \text{ \AA}^3$.

Визначення кристалографічної густини свідчить про зміну значень ($5.28\text{--}5.35 \text{ г/см}^3$). Ймовірно, на таку поведінку впливають не лише атомна маса легуючого елемента, а й особливості його розподілу в межах комірки. Водночас інтерпретація середнього розміру зон когерентного розсіювання ($8\text{--}25 \text{ нм}$) підтверджує нанокристалічний характер усіх отриманих зразків, проте

чіткої лінійної залежності між кількістю La та розміром кристалітів не простежується.

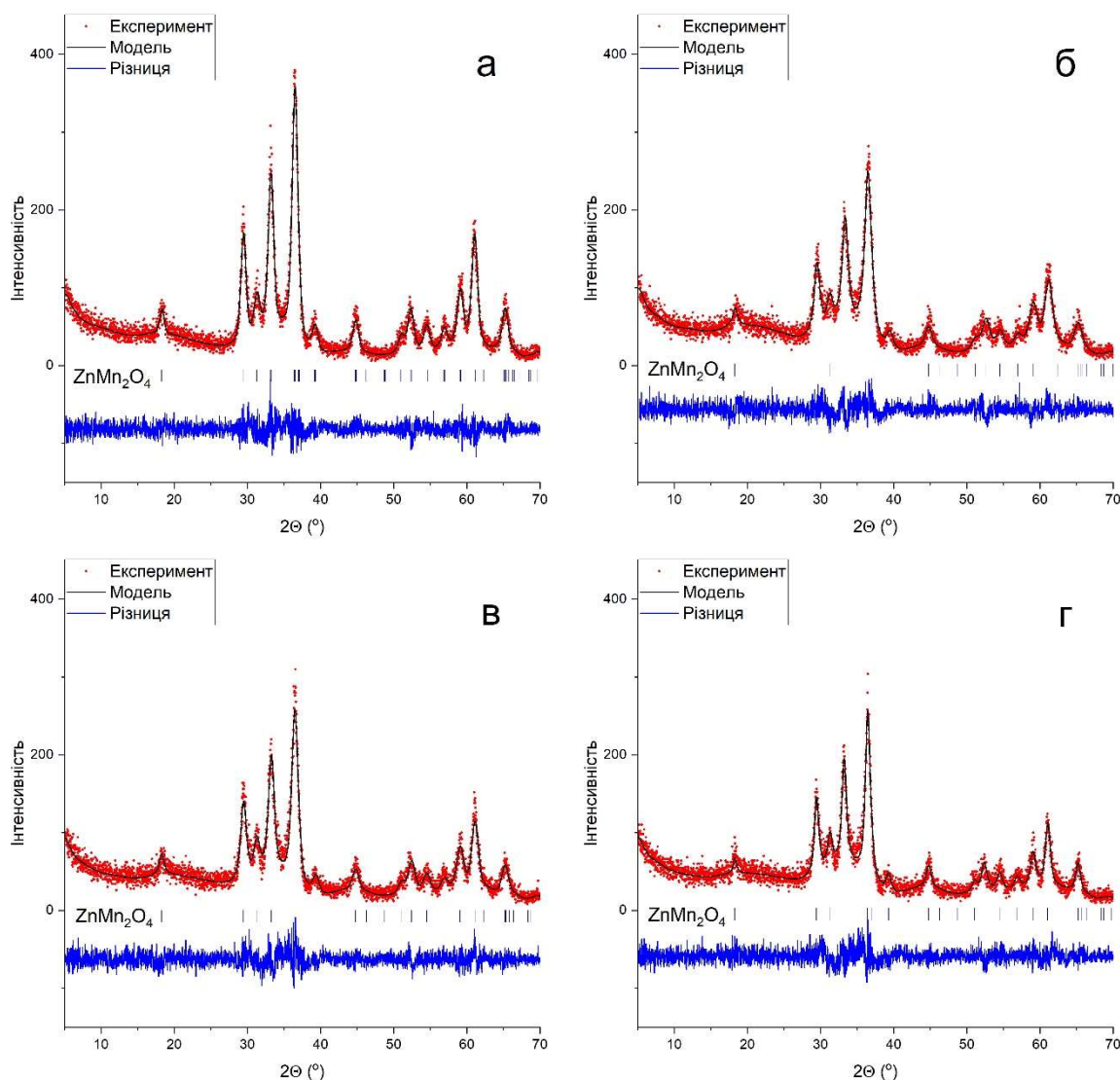


Рис. 3.10. Уточнення структури методом Рітвельда для зразків $Zn_{1-x}La_xMn_2O_{4\pm\delta}$, де x становить: а – 0.05, б – 0.10, в – 0.15, г – 0.20.

Це може бути наслідком різної динаміки зародження зерен і варіювання дефектної структури під час термообробки.

Паралельно проведено аналіз внутрішніх відстаней у позиціях O_c , O_a та T_d . Для найбільш «розтягнених» октаєдрів(O_c) виявлено зміну довжин від 1.93Å до 1.97Å, а для координації O_a встановлено варіювання близько 2.18–2.25Å. Спостережувані невеликі викривлення свідчать, що введення катіона

La здатне дещо змінювати локальну конфігурацію атомів у підгратках і зменшувати напруження.

Табл. 3.5. Результати уточнення структури для системи з $Zn_{1-x}La_xMn_2O_{4\pm\delta}$.

X	0	0.05	0.10	0.15	0.20
Просторова група	I41/amd (141) – tetragonal				
Параметри комірки	a=5.710 Å	a=5.723 Å	a=5.7207 Å	a=5.718 Å	a=5.720 Å
	c=9.224 Å	c=9.186 Å	c=9.124 Å	c=9.151 Å	c=9.165 Å
	c/a = 1.615	c/a = 1.604	c/a = 1.595	c/a = 1.600	c/a = 1.604
	V=300.75 Å ³	V=300.964 Å ³	V=298.614 Å ³	V=299.262 Å ³	V=299.926 Å ³
Кристалографічна густина, г/см ³	5.280	5.290	5.322	5.335	5.359
Розмір дифрагуючих кристалітів, нм	25	9	8	9	11
Брегівський R фактор, (R _B), %	4.44	5.74	6.62	7.52	7.89
R _f , %	4.62	4.33	4.42	5.29	5.51
R фактор профілю (R _p), %	10.3	11.8	11.4	11.8	12.2
Приведений R фактор профілю (R _{wp}), %	14.8	15.5	14.9	15.3	15.8
χ^2	1.35	1.25	1.19	1.23	1.27
O _c , Å	1.9456	1.9764	1.9344	1.9336	1.9788
O _a , Å	2.2532	2.2096	2.1847	2.1912	2.1955
Викр. O _b , 10 ⁻⁴	56.155	28.661	38.187	36.166	24.809
T _d , Å	1.9508	1.9427	1.9947	1.9966	1.9448
Викр. T _d , 10 ⁻⁴	0.001	0.001	-0.001	0	0

У випадку тетраедричних оточень (T_d) відстані коливаються між 1.94\AA і 1.99\AA , що вказує на можливі дрібні перебудови всередині структурних мотивів. Наявність невеликих флуктуацій зафіксована і в показниках викривлень для T_d , проте граничні значення не виходять за типові рамки для аналогічних сполук.

Зіставлення результатів дає підстави припустити, що таке легування впливає переважно на співвідношення параметрів комірки та мікроструктурні особливості, зокрема на формування зерен різного розміру. Розраховані параметри профілю лише частково зростають при підвищеному вводиті La, отже вказують на прийнятну достовірність отриманої картини і відсутність суттєвих неузгодженостей між моделлю та спостереженнями. Водночас кінцева тетрагональна симетрія лишається стабільною для всіх синтезованих проб, дозволяючи стверджувати, що обмежене введення La не руйнує загальної конфігурації матриці Zn.

Аналіз представлених даних засвідчує, що всі зразки $Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4\pm\delta}$ мають однакову тетрагональну симетрію ($I41/amd$), а зміни параметрів ґратки відбуваються в досить вузькому інтервалі. Порівняно з початковим складом $ZnMn_2O_4$, де $a=5.71\text{\AA}$ та $c=9.22\text{\AA}$, відзначено незначну варіацію a ($5.71\text{--}5.73\text{\AA}$) і c ($9.21\text{--}9.23\text{\AA}$) при збільшенні заміщення кобальтом.

Відношення c/a лежить в біля 1.61, що вказує на неістотну анізотропію розширення чи стиснення окремих міжвузлових відстаней.

Загальний об'єм комірки ($V=300.9\text{--}301.5\text{\AA}^3$) зберігає майже стабільну величину, але фіксується незначне зростання у $Zn_{0.85}Co_{0.15}Mn_2O_{4\pm\delta}$ (до 301.5\AA^3). Помітно змінюється кристалографічна густина: якщо у $ZnMn_2O_4$ вона становить 5.28г/см^3 , то у зразках із Co цей показник зменшується ($5.28\text{--}5.23\text{г/см}^3$).

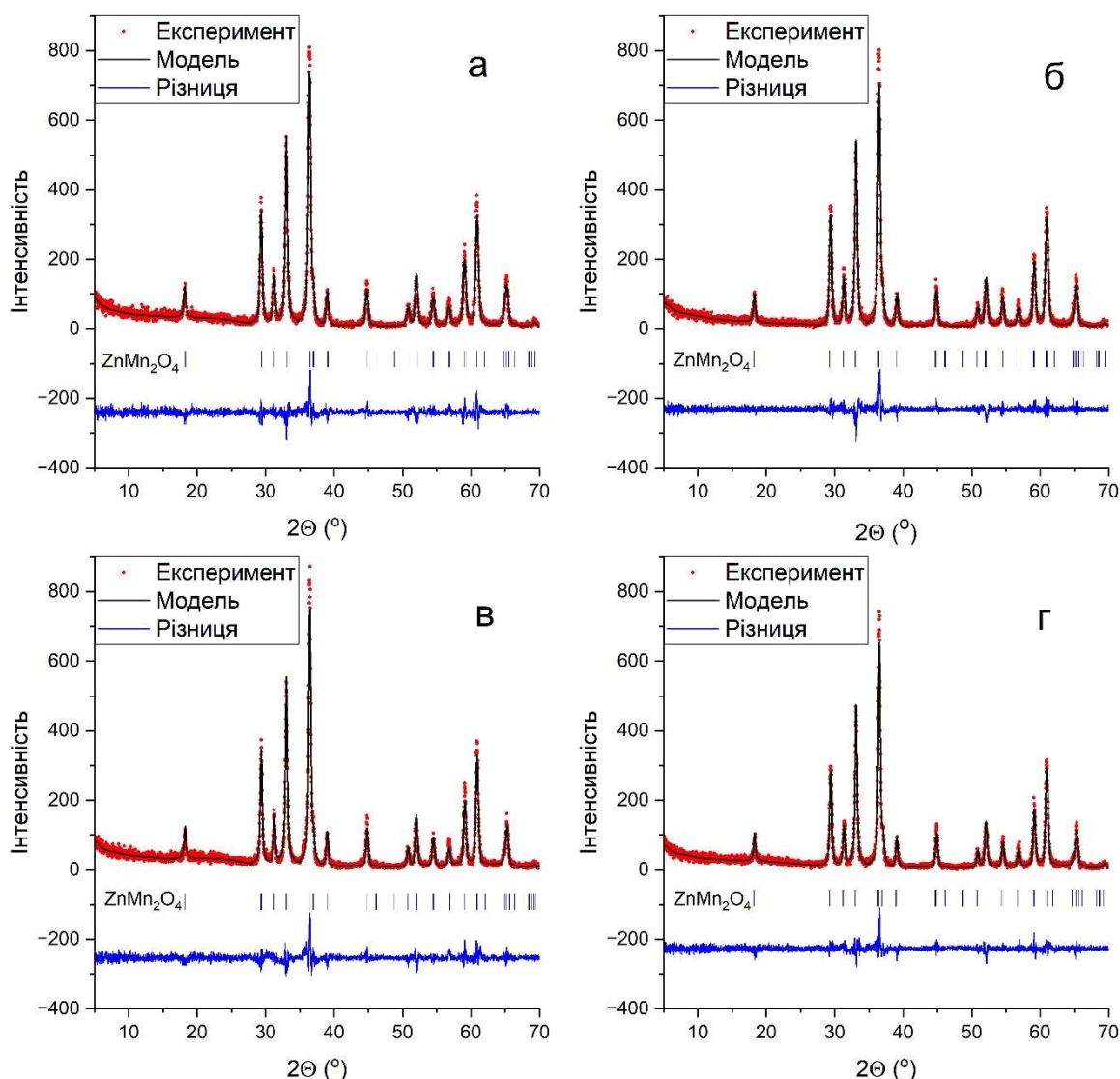


Рис. 3.11. Уточнення структури методом Рітвельда для зразків $Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4+\delta}$, де x становить: а – 0.05, б – 0.10, в – 0.15, г – 0.20.

З урахуванням невеликого розкиду параметрів ґратки та близької атомної маси елементів, такі відмінності можуть бути пов'язані з локальною перебудовою у вузлах та можливою різною концентрацією дефектів, які впливають на реальну густину, а також з частковим окисненням Co^{2+} в Co^{3+} .

Середні розміри дифрагуючих кристалітів (23–27нм) свідчать про нанокристалічний характер переважної більшості модифікованих композицій. Зіставлення з даними для $ZnMn_2O_4$ (25нм) не вказує на жорстку лінійну залежність «вміст Co – розмір зерна». Швидше можна припустити, що присутність кобальту забезпечує додаткові точки зародження.

Табл. 3.6. Результати уточнення структури для системи з $Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4+\delta}$.

X	0	0.05	0.10	0.15	0.20
Просторова група	I41/amd (141) – tetragonal				
Параметри комірки	a=5.71 Å	a=5.71 Å	a=5.71 Å	a=5.72 Å	a=5.73 Å
	c=9.22 Å	c=9.22 Å	c=9.21 Å	c=9.23 Å	c=9.22 Å
	c/a = 1.61	c/a = 1.61	c/a = 1.63	c/a = 1.61	c/a = 1.61
	V=301.3 Å ³	V=301.3 Å ³	V=300.9 Å ³	V=301.5 Å ³	V=301.2 Å ³
Кристалографічна густина, г/см ³	5.28	5.28	5.27	5.23	5.27
Розмір дифрагуючих кристалітів, нм	25	23	23	26	27
Брегівський R фактор, (R _B), %	4.44	5.32	4.92	6.29	5.94
R _f , %	4.62	4.97	4.09	5.54	6.29
R фактор профілю (R _p), %	10.3	11.8	11.8	13.0	12.6
Приведений R фактор профілю (R _{wp}), %	14.8	16.5	16.2	17.4	18.9
χ^2	1.35	1.43	1.28	1.42	1.46
O _e , Å	1.94	1.91	1.91	1.92	1.92
O _a , Å	2.25	2.23	2.25	2.23	2.23
Викр.О _e , 10 ⁻⁴	56.155	55.701	60.720	52.603	51.565
T _d , Å	1.95	2.00	1.98	1.99	1.99
Викр.T _d , 10 ⁻⁴	0.001	0.001	0.001	0	0

Вивчення октаедричних позицій (O_e, O_a) та тетраедричного оточення (T_d) свідчить про наявність дрібних трансформацій у міжатомних відстанях.

Так, для O_e вони змінюються від 1.91\AA ($Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$) до 1.94\AA ($ZnMn_2O_4$), а для O_a – від 2.23\AA ($Zn_{0.80}Co_{0.20}Mn_2O_{4\pm\delta}$) до 2.25\AA ($ZnMn_2O_4$). Ці варіації не виходять за межі, характерні для поширених оксидних структур, однак демонструють певний перерозподіл зв'язків у процесі включення кобальту. Зокрема, спостерігається незначне зростання параметра T_d у деяких варіантах (наприклад, 2.00\AA у $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$), що може свідчити про локальне розширення тетраедрів за рахунок кобальтової компоненти.

Отримана сукупність показників указує на доволі стійкий тетрагональний каркас, який витримує модифікацію іонами кобальту без переходу в іншу сингонію. Можна відзначити переважну збереженість об'єму комірки та незначні зрушення у внутрішній геометрії, що проявляються у варіаціях довжин зв'язків і локальних викривленнях координаційних поліедрів. У комплексі з оцінками розміру кристалітів це свідчить про те, що введення кобальту не спричиняє утворення окремих фаз, а радше локально коригує структуру й густину, зберігаючи вихідну тетрагональну основу.

Усі серії демонструють стабільність тетрагональної шпінелевої структури, хоча зміни в параметрах комірки, густині та координаційних характеристиках вказують на певні структурні адаптації. Со та La сприяють зменшенню об'єму комірки, тоді як Al навпаки збільшує а-параметр. Густина змінюється відповідно до заміщених катіонів: $Zn_{1-x}La_xMn_2O_{4\pm\delta}$ мають тенденцію до збільшення густини, $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4\pm\delta}$ та $Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4\pm\delta}$ – до її зменшення. Розмір кристалітів значно варіює залежно від концентрації домішки, що може впливати на магнітні та електронні властивості. R-фактори та деформації координаційних поліедрів збільшуються з домішками, що свідчить про поступову втрату ідеальної симетрії. Загалом, ці дані вказують на перспективність модифікації $ZnMn_2O_4$ через введення Co, La або Al для коригування фізико-хімічних властивостей матеріалу.

Результати ІЧ дослідження усіх заміщених зразків $Zn_{1-x}Me_xMn_2O_4$ представлені на рис. 3.12.

Тетрагональні шпінелі складу AMn_2O_4 демонструють характерні коливальні моди у інфрачервоному діапазоні, положення та інтенсивність яких чутливі до катіонного складу й ступеня заміщення в підгратках. Аналіз отриманих спектрів поглинання свідчить, що для зразків із кобальтом смуга на 420 см^{-1} залишається практично незмінною, тоді як у системі з алюмінієм вона зміщується до 411 см^{-1} . Натомість для зразків, легованих лантаном, ця сама смуга зсувається настільки, що опиняється поза діапазоном чутливості приладу (нижче 400 см^{-1}), і на спектрах не виявляється. Така поведінка вказує на різну участь цих катіонів у коливальних режимах та різну силу локальних деформацій навколо вузлів, де відбувається заміщення.

Складна смуга поблизу 530 см^{-1} , яку можна розділити на дві компоненти ($\approx 515\text{ см}^{-1}$ та $\approx 540\text{ см}^{-1}$), у зразках з Со зазнає трансформації з переважанням високочастотної складової на 512 см^{-1} за низького ступеню заміщення. Для зразків з алюмінієм спостерігається протилежна тенденція: посилюється низькочастотна компонента і максимум зсувається в область 508 см^{-1} , що можна пов'язати зі зростанням локальної деформації структури. У системі, допованій лантаном, низькочастотна компонента чітко виражена і демонструє плавний зсув від 514 см^{-1} до 509 см^{-1} із підвищенням вмісту La, що свідчить про поступову зміну енергії коливань унаслідок збільшення радіуса катіона та відповідного розширення октаедричного оточення.

Аналогічні закономірності простежуються для складної смуги близько 630 см^{-1} (з компонентами приблизно 623 см^{-1} та 643 см^{-1}). У зразках із кобальтом обидві складові вирівнюються й утворюють майже симетричну форму, що вказує на збалансовану участь коливань тетраедричних та октаедричних комплексів. В алюмінієвій системі, навпаки, переважає зсув до 623 см^{-1} , а посилення низькочастотної частини смуги вказує на іншу конфігурацію коливальних режимів. Система з лантаном демонструє виражену одну складову на 623 см^{-1} , що може бути наслідком суттєвої перебудови локального оточення та переважної участі окремого типу коливань.

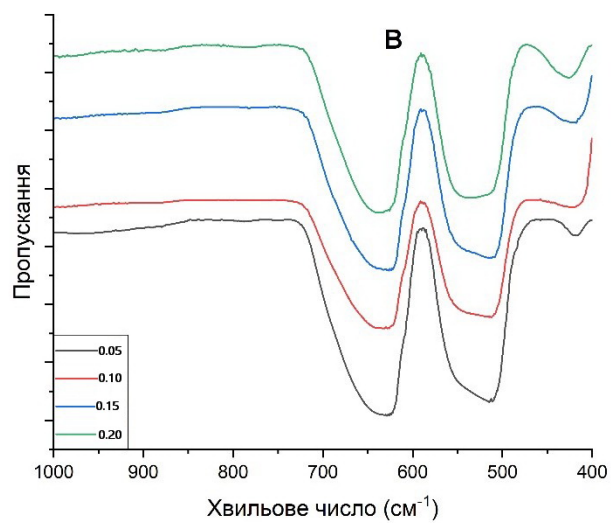
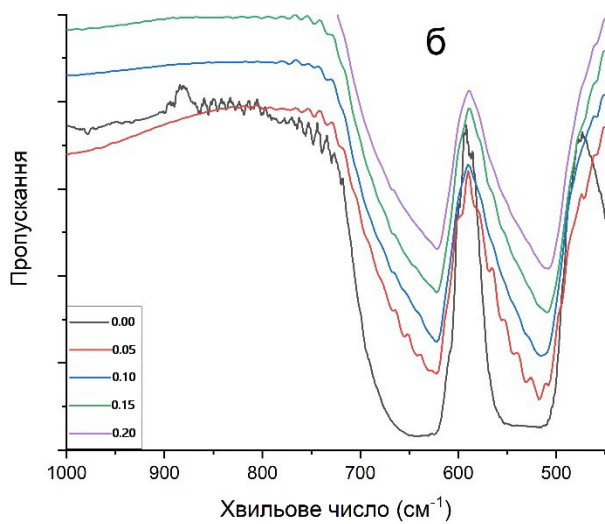
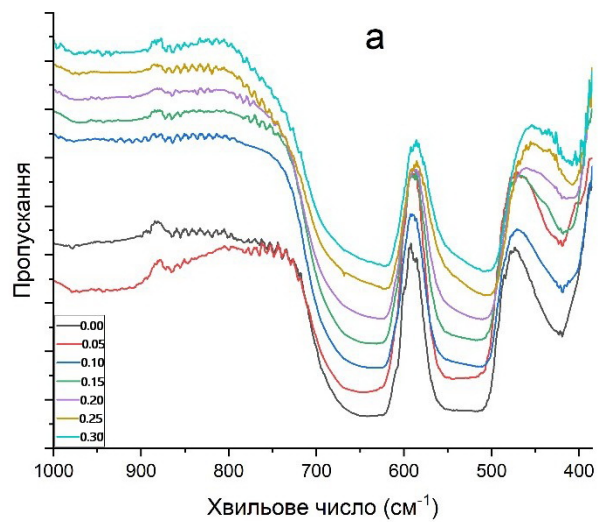


Рис. 3.12. ІЧ спектри $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0.30$) – а, $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0.20$) – б, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0.05 - 0.20$) – в.

Отже, можна зробити висновок, що заміщення в тетрагональних шпінелях AMn_2O_4 призводить до селективних змін інтенсивності та положення коливальних смуг, зокрема їх розщеплення, злиття або зсув до нижчих частот. Ці ефекти залежать передусім від радіуса катіона, його валентного стану та здатності деформувати локальне оточення у структурі шпінелі. Встановлені закономірності дозволяють краще зрозуміти роль кожного з катіонів у формуванні коливальних мод, а також є корисними для подальших досліджень фізичних та хімічних властивостей шпінельних фаз із різним типом заміщення.

Було відзнято спектри дифузного відбиття (Рис. 3.13) та визначено ширину забороненої зони заміщених манганітів (табл 3.7).

Дослідження ширини забороненої зони (ШЗЗ) у $ZnMn$ та модифікованих системах (Табл. 3.7) з різним вмістом Al , La й Co свідчить про помітну зміну електронної структури твердих розчинів. Базовий зразок $ZnMn_2O_4$ характеризується найбільшою ШЗЗ (2,06 еВ). При частковому заміщенні на алюміній ($Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4\pm\delta}$), починаючи з 5% і аж до 30%, спостерігається послідовне зменшення ШЗЗ від 2,05 еВ ($Zn_{0.95}Al_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$) до 1,97 еВ ($Zn_{0.70}Al_{0.30}Mn_2O_{4\pm\delta}$). Така тенденція зазвичай зумовлена двома факторами: поступовою зміною природи хімічних зв'язків, що пов'язана з введенням Al^{3+} із меншим радіусом і сильною локальною поляризацією, та імовірним впливом дефектів або зміни ступеня окиснення Mn , що корелюється зі зсувом рівнів енергії у верхній частині валентної зони.

Заміщення на кобальт ($Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4\pm\delta}$) призводить до дещо іншої картини: ширина забороненої зони збільшується від 1,63 еВ ($Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$) до 1,68 еВ ($Zn_{0.80}Co_{0.20}Mn_2O_{4\pm\delta}$). Вважається, що введення Co , який може перебувати у різних валентних станах (Co^{2+}/Co^{3+}), впливає на розподіл електронів у зонній структурі, стабілізуючи або розширюючи проміжок між валентною та провідною зонами.

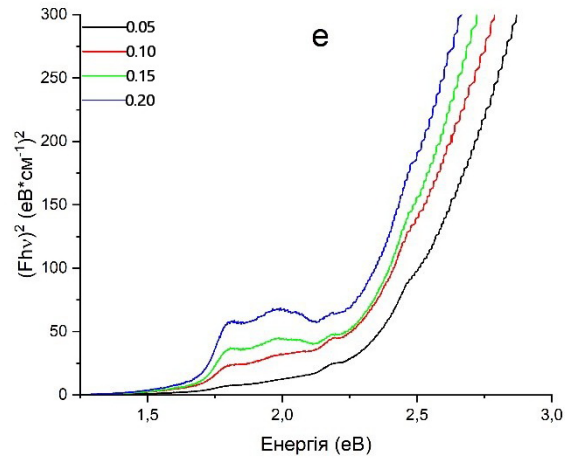
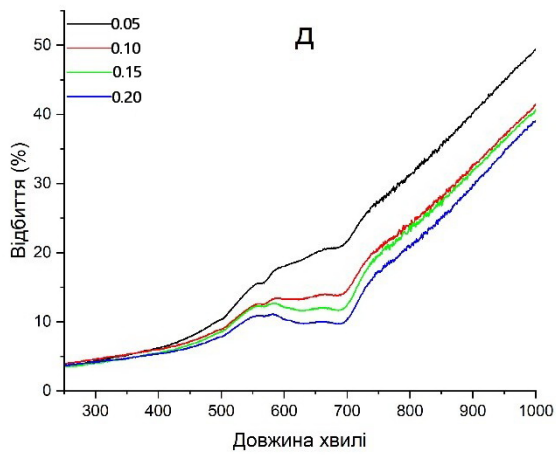
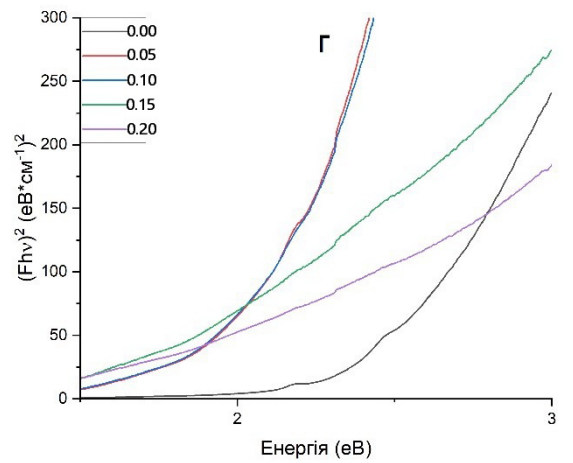
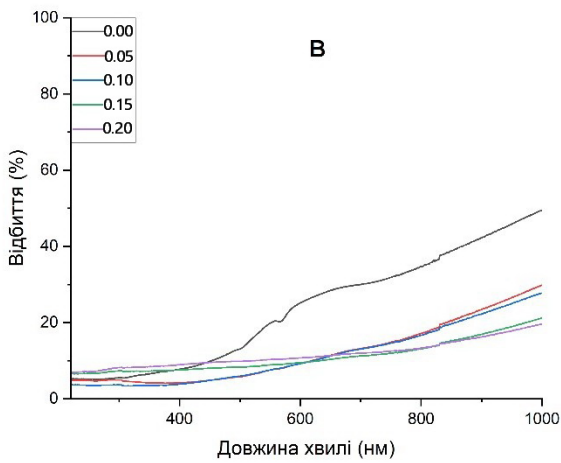
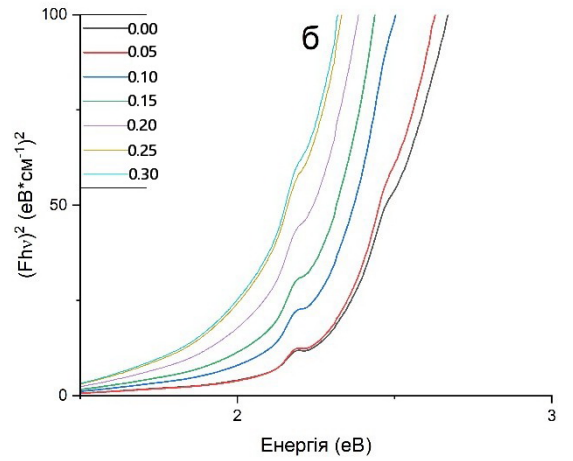
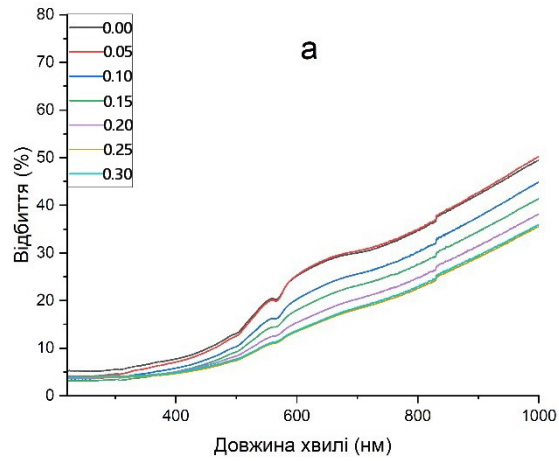


Рис. 3.13. Спектри дифузного відбиття та графіки для визначення ШЗЗ методом Таука для зразків $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0.30$) – а,б; $Zn_{1-x}La_xMn_2O_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0.20$) – в,г; $Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4\pm\delta}$ ($x=0.05 - 0.20$) – д,е.

Табл. 3.7. ШЗЗ досліджуваних зразків.

	ZnMn ₂ O ₄	Zn _{0.95} Al _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.90} Al _{0.10} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.85} Al _{0.15} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.80} Al _{0.20} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.75} Al _{0.25} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.70} Al _{0.30} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.95} La _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.90} La _{0.10} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.85} La _{0.15} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.80} La _{0.20} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.95} Co _{0.05} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.90} Co _{0.10} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.85} Co _{0.15} Mn ₂ O _{4±δ}	Zn _{0.80} Co _{0.20} Mn ₂ O _{4±δ}
ШЗЗ, eВ	2.06	2.05	2.04	2.02	2.00	1.98	1.97	1.61	1.61	-	-	1.63	1.66	1.67	1.68

Крім того, Со зазвичай чинить менший «дефектний» вплив порівняно з La, оскільки краще узгоджується із кристалічною ґраткою, не спричиняючи радикальних змін топології зони провідності.

Отже, отримані результати підкреслюють високий вплив катіонного складу на електронні властивості та можуть бути використані для цілеспрямованого регулювання оптичних характеристик у функціональних матеріалах.

Магнітні дослідження було проведено на зразках ZnMn₂O₄ та Zn_{0.80}Co_{0.20}Mn₂O_{4±δ}.

Результати представлено на рис. 3.14.

- Намагніченість насичення (M_s)

ZnMn₂O₄: За максимального прикладеного магнітного поля (близько ±5000 Е) намагніченість сягає приблизно 0.27 емо/г. Крива не демонструє чіткого «плато» насичення, що вказує на слабо виражений феримагнітний або переважно парамагнітний характер.

Zn_{0.80}Co_{0.20}Mn₂O_{4±δ}: Магнітний момент зростає суттєво вище й досягає ~1.6 емо/г у тому ж полі, що свідчить про наявність помітного феро-/феримагнітного впорядкування, зумовленого іонами Со у структурі.

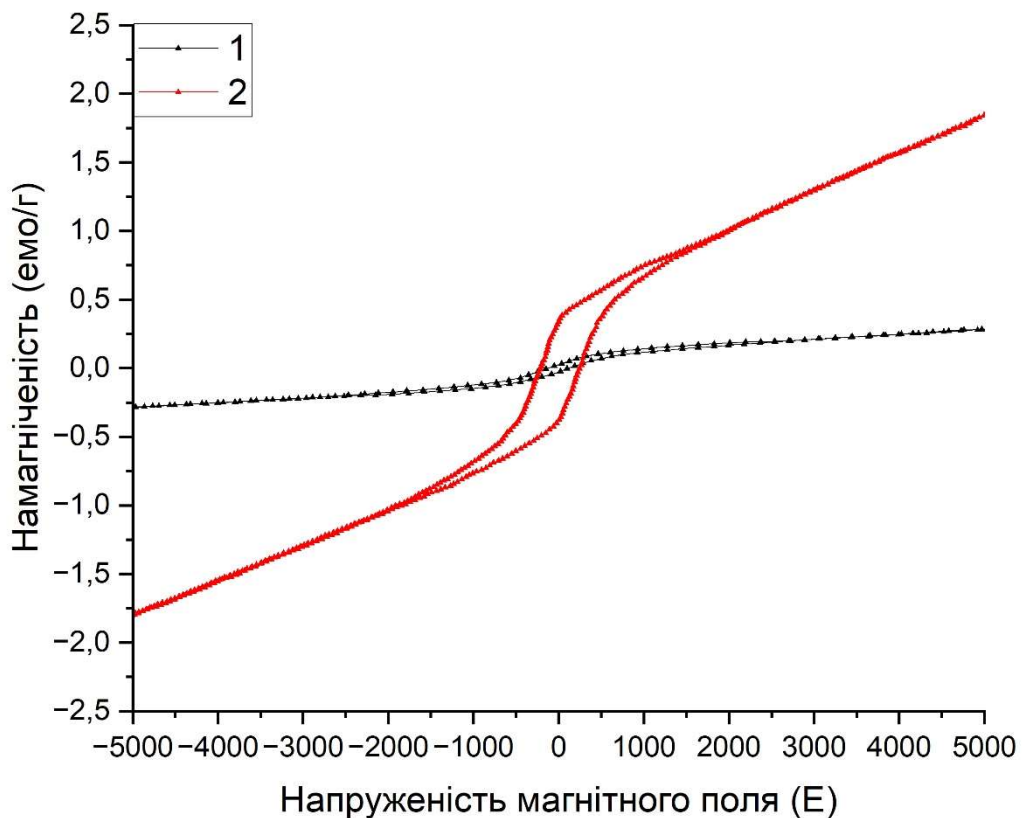


Рис. 3.14. Петлі магнітного гістерезису для ZnMn_2O_4 (1) та $\text{Zn}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ (2)

- Залишкова намагніченість (M_r)

ZnMn_2O_4 : На перетині з віссю намагніченості (при $H=0$) залишковий магнітний момент фактично близький до нуля (0,027 емо/г), що відповідає дуже слабкій «магнітній пам'яті».

$\text{Zn}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$: Після повернення поля до нуля зразок зберігає помітну залишкову намагніченість, яка з графіка оцінюється на рівні 0,35 емо/г. Це означає набагато стабільніше магнітне впорядкування порівняно з вихідною фазою.

- Коерцитивна сила (H_c)

ZnMn_2O_4 : Петля гістерезису майже «зливається» під час повернення поля до нуля, і точка перемагнічування лежить поблизу $H \approx 0$. Коерцитивна сила дуже мала (десятки Е) або практично відсутня. $\text{Zn}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$: Для

розмагнічення вже потрібне відчутне зворотне поле: ширина петлі за віссю поля становить 240 Е. Це вказує на формування магнітно жорсткішої структури із сильнішим обмінним впорядкуванням.

Перехід від $ZnMn_2O_4$ до $Zn_{0.80}Co_{0.20}Mn_2O_{4+\delta}$ призводить до якісної перебудови магнітних властивостей: від слабо виражених фери-/парамагнітних ознак зі скромними значеннями M_s , M_r і практично нульовою H_c до набагато більш впорядкованого стану, що характеризується $M_s \approx 2,0$ емо/г, $M_r \approx 0,3-0,4$ емо/г та $H_c \approx 200-300$ Е.

Основною причиною цього є внесок іонів Co^{2+}/Co^{3+} у шпінельну структуру, які посилюють обмінні взаємодії та стабілізують феромагнітні домени.

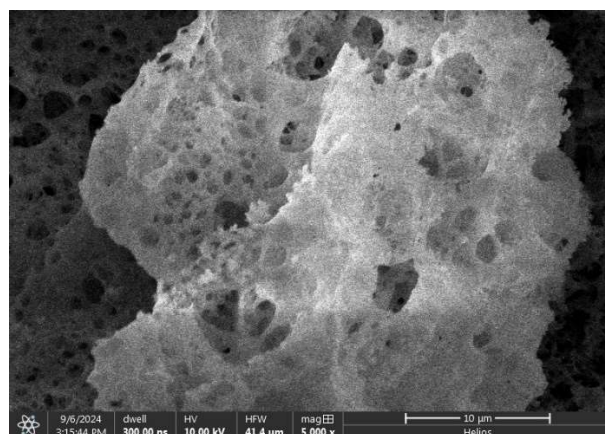
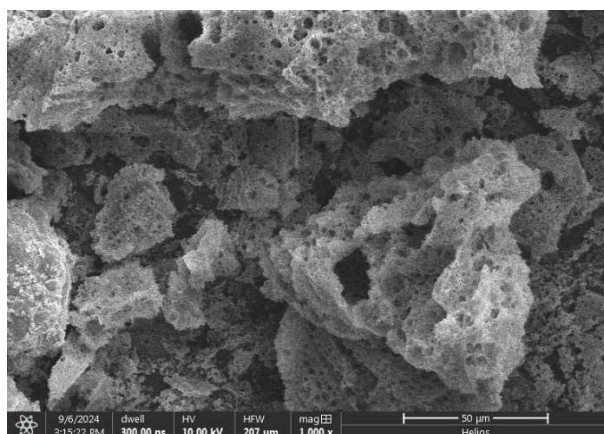
Отримані дані демонструють перспективу керованого модулювання магнітних характеристик шпінелевих фаз через варіювання хімічного складу й концентрації іонів, здатних до магнітного впорядкування.

Дослідження тестури було проведено за допомогою СЕМ .

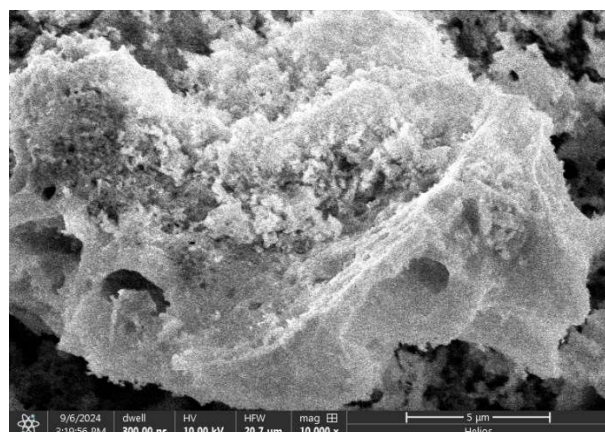
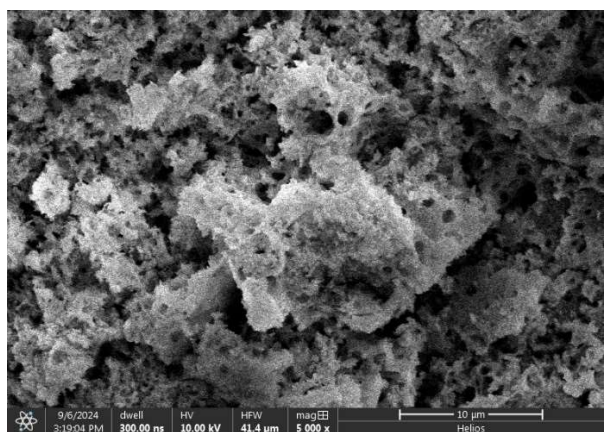
Мікрофотографії, зроблені за допомогою СЕМ приведені на рис. 3.15 – 3.16.

Можна побачити , що отримані матеріали характеризуються аморфною мікроструктурою, значною пористістю та розвиненою питомою поверхнею, що надає їм вагомі переваги для реалізації у хімічному каталізі та виробництві літій-іонних елементів живлення. Значні об'єми пор створюють розширену контактну площу, завдяки чому каталіз прискорюється, а в акумуляторах поліпшується розподіл іонів літію з мінімізацією деструктивних механічних напружень під час інтеркаляції.

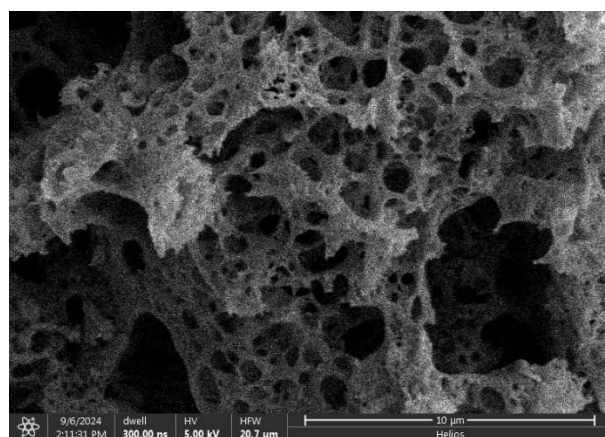
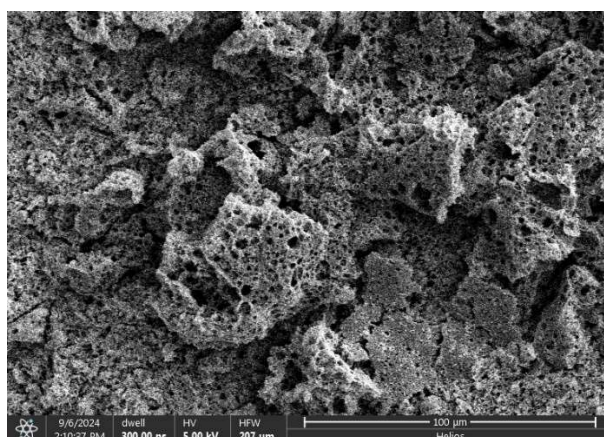
Крім того, завдяки аморфності структура краще пристосовується до внутрішніх змін об'єму, зумовлених температурними коливаннями чи багаторазовими циклами заряджання-розряджання. Отже, суттєво знижується ризик надмірних деформацій і зберігається стабільність гравіметричної густини, що своєю чергою продовжує термін експлуатації та забезпечує підвищену надійність матеріалів у реальних умовах використання.



$Zn_{0.95}Al_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$

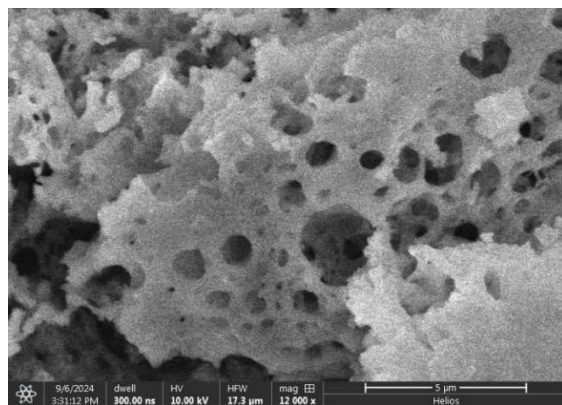
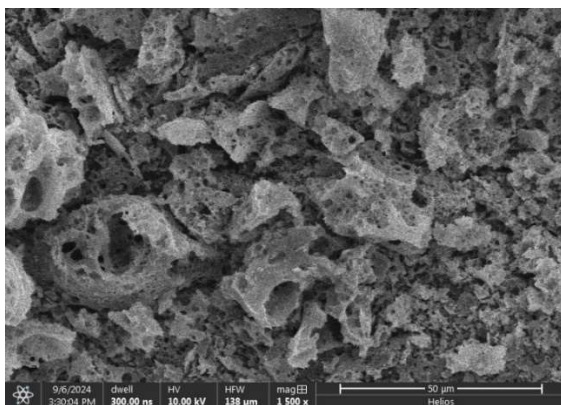


$Zn_{0.85}Al_{0.15}Mn_2O_{4\pm\delta}$

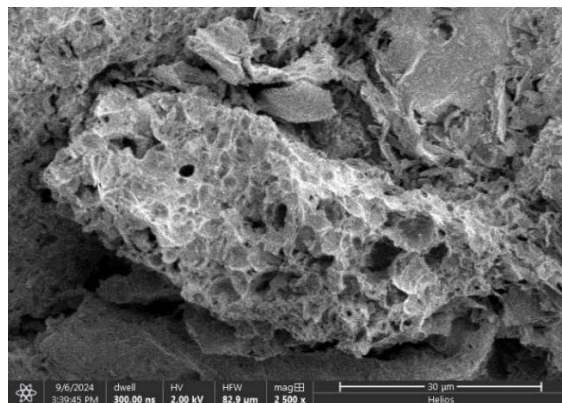
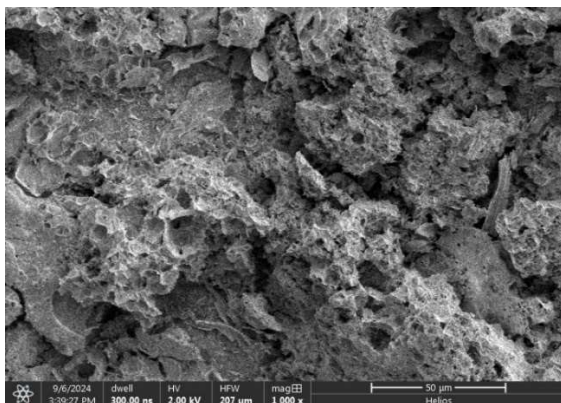


$Zn_{0.75}Al_{0.25}Mn_2O_{4\pm\delta}$

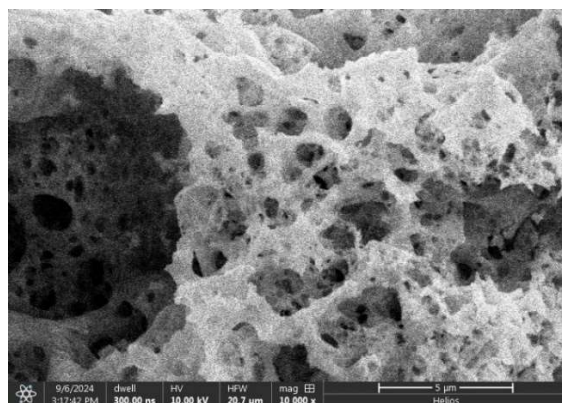
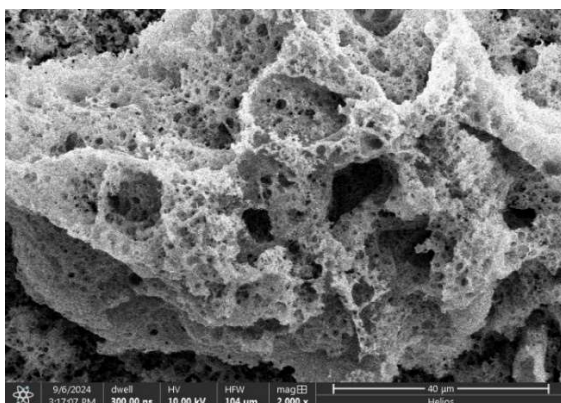
Рис. 3.15. СЕМ мікрофотографії манганітів системи $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_{4\pm\delta}$.



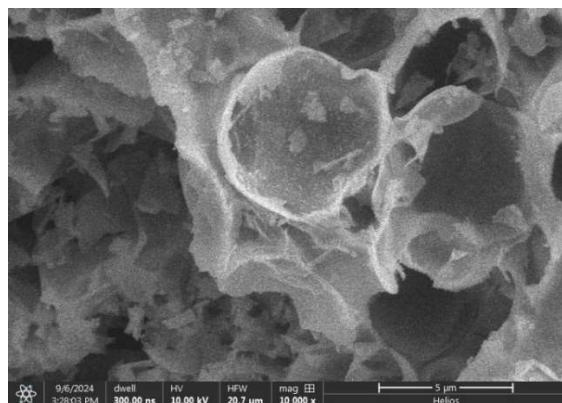
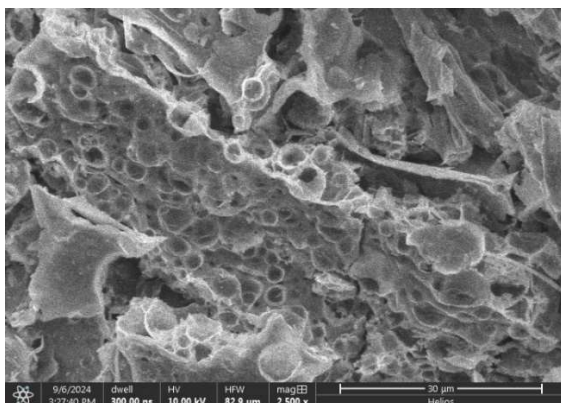
$Zn_{0.95}La_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$



$Zn_{0.90}La_{0.10}Mn_2O_{4\pm\delta}$



$Zn_{0.85}La_{0.15}Mn_2O_{4\pm\delta}$



$Zn_{0.80}La_{0.20}Mn_2O_{4\pm\delta}$

Рис. 3.16. СЕМ мікрофотографії манганітів системи $Zn_{1-x}La_xMn_2O_{4\pm\delta}$.

3.3. Висновки до розділу 3:

1. Фаза шпінелі $ZnMn_2O_4$ формується вже на стадії утворення шихти, що демонструє високу ефективність методу горіння розчину. При цьому наявність незначної домішки карбонатів свідчить про залишковий вплив реакцій горіння або вторинне хемосорбції CO_2 після синтезу.
2. Термогравіметричний аналіз показав приріст маси (близько 23%), імовірно зумовлений окисненням марганцю до вищих ступенів окиснення. Відсутність виражених екзо- чи ендоефектів на ДТА/ТГ вказує, що чітко виражені процеси не відбуваються у діапазоні до 800 °C, або вони мають надто низьку інтегральну теплову потужність, щоб бути зареєстрованими.
3. Подальше прожарювання при 400–1000 °C призводить до зменшення аморфної складової, покращення кристалічної впорядкованості шпінелі та суттєвого зниження вмісту карбонатних домішок. Звуження напівширини піків на РФА свідчить про укрупнення кристалітів та зменшення структурних дефектів.
4. Зсув ІЧ-смуг на 5–20 cm^{-1} у ділянці 420–630 cm^{-1} під час нагрівання можна пояснити змінами в локальному оточенні іона Mn та Zn, частковою міграцією катіонів і зниженням концентрації дефектів. Такі зміни відповідають загальним уявленням про термічне впорядкування шпінельної структури.
5. Отримані результати створюють експериментальну базу для подальших досліджень функціональних властивостей $ZnMn_2O_4$, адже впорядкована шпінельна фаза характеризується покращеними магнітними, електрохімічними та каталітичними властивостями. Розуміння термічного поведінкового патерну також є критично важливим для оптимізації процесів синтезу й подальшого застосування цього матеріалу, зокрема у сфері акумуляторних систем (літій-іонні батареї), сенсорів і каталізу.

6. Заміщення Zn у шпінелі $Zn_{1-x}Me^{3+}_xMn_2O_{4\pm\delta}$ (де Me = Co, La, Al) в широких межах не порушує тетрагональну структуру (I41/amd), проте спричиняє селективні зміни параметрів ґратки.
7. Заміщення Zn на Al, La або Co впливає на розмір кристалітів, що може використовуватися для керування мікроструктурою матеріалу.
 - Al сприяє росту кристалів (~31 нм), що забезпечує вищу впорядкованість структури.
 - La та Co обмежують ріст кристалітів (~8–11 нм), що може бути корисним для каталізу та електрохімічних застосувань
8. Вплив заміщення на електронні властивості проявляється у зміні ширини забороненої зони (ШЗЗ), що дозволяє коригувати електропровідність матеріалу.
9. Магнітні дослідження підтвердили суттєве зростання феромагнітного впорядкування у зразках $Zn_{0.80}Co_{0.20}Mn_2O_{4\pm\delta}$, що відкриває можливості для застосування в магнітних пристроях.
 - Намагніченість насичення зростає в 5–6 разів при заміщенні Zn на Co (до 1.6 емо/Г).
 - Коерцитивна сила (Hc) значно збільшується (~240 Е), що свідчить про покращену магнітну стабільність матеріалу.

Таким чином, дослідження виявило високу перспективність методу горіння розчину для синтезу шпінелей на основі $ZnMn_2O_4$. Прожарювання в інтервалі температур від 400–1000 °С дає змогу досягти висококристалічного матеріалу з мінімальною кількістю домішок та контрольованим катіонним розподілом, що має важливе значення для застосувань у прогресивних галузях матеріалознавства.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ $Zn_{1-x}Me^{3+}_xFe_2O_{4\pm\delta}$.

4.1. Дослідження процесу фазоутворення на прикладі $ZnFe_2O_4$

Дослідження шихти шпінельної фази $ZnFe_2O_4$, отриманого методом горіння розчину, а також його термічно модифікованих зразків після відпалу при 400, 600, 800 і 1000°C протягом 5 годин, дозволило отримати розгорнуті дані щодо еволюції фазового складу, характеру хімічних зв'язків у кристалічній структурі та перебігу термічних трансформацій. У роботі представлено аналіз синтезованих зразків застосованих методів дослідження та обговорення основних результатів, отриманих у процесі експерименту.

Дослідження зразку відразу після синтезу показало, що шпінельна фаза вже була сформована (COD 96-230-0616) (Рис. 4.1) в ході горіння розчину.

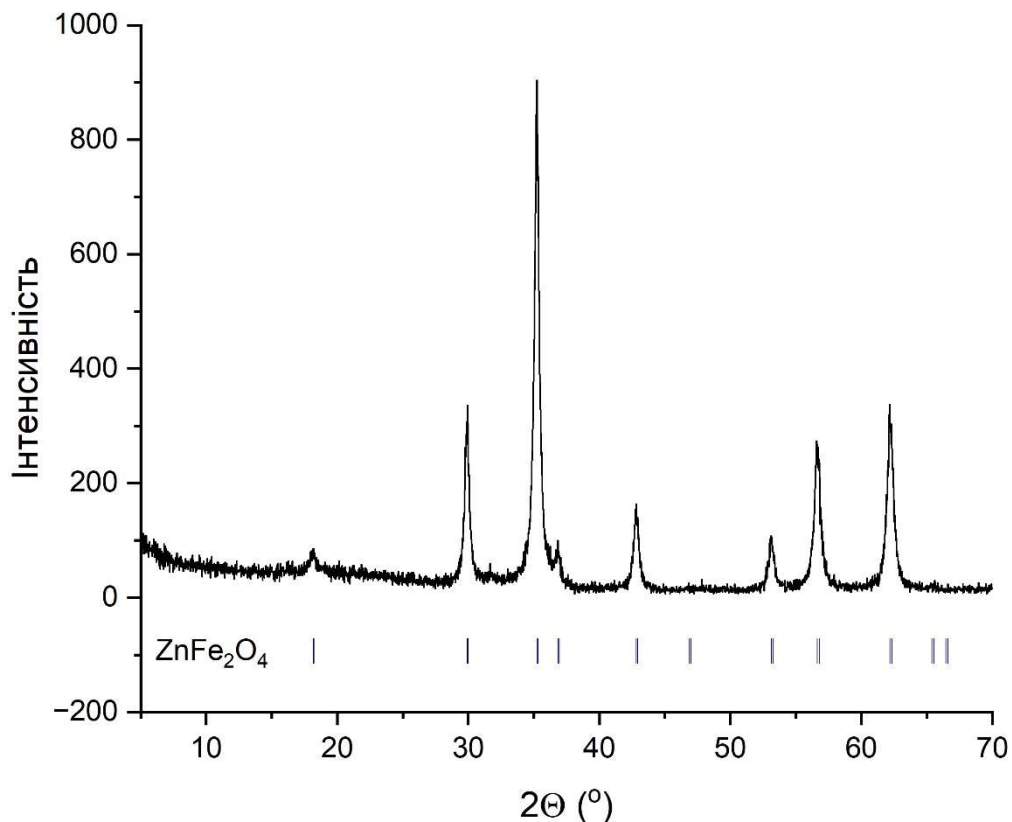


Рис. 4.1 РФА шихти $ZnFe_2O_4$ відразу після спалювання з указанням положення рефлексів $ZnFe_2O_4$.

Утворена шихта не містить домішок інших фаз та має високу ступінь кристалічності, якщо порівнювати аналогічний зразок с системою AMn_2O_4 .

Отже, можна стверджувати, що температура горіння і час реакції достатні для утворення цільової фази. Шихта, отримана після реакції має високу насипну густину, на відміну від манганітів структури шпінелі.

ІЧ спектроскопія отриманого порошку показала, що він майже не містить органічної складової (Рис. 4.2).

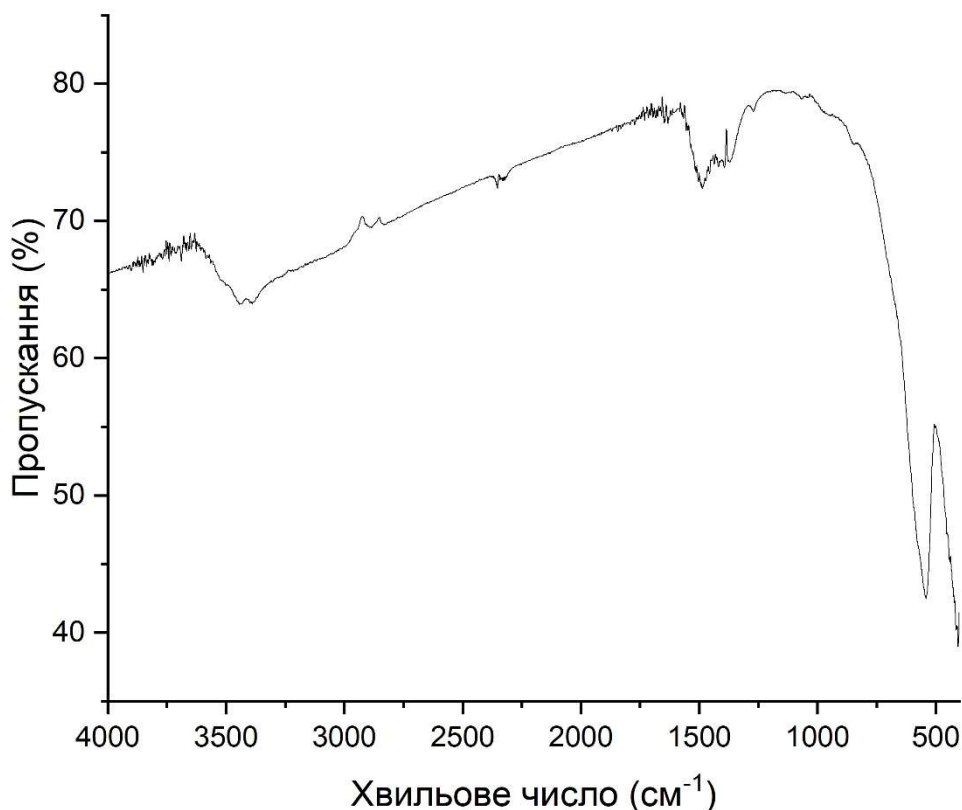


Рис. 4.2. ІЧ спектр шихти $ZnFe_2O_4$, отриманої методом горіння розчину.

Можна бачити, що є невелика домішка CO_3^{2-} . Її утворення може бути пов'язано хемосорбцією вуглекислого газу під час охолодження.

Аналіз зразка за допомогою диференційно-термічного аналізу термогравіметриєю (Рис. 4.3) у температурному діапазоні 25–800 °С в атмосфері повітря показав втрату маси приблизно на 1% при нагріванні до 200 °С. Такий результат є типовим для оксидних матеріалів, які демонструють втрату маси через термічне розкладання залишкової органічної складової. Але ІЧ спектроскопія не показала наявності СО груп та інших ознак окиснених

органічних речовин, це може свідчити про наявність аморфного вугілля або сорбованої води.

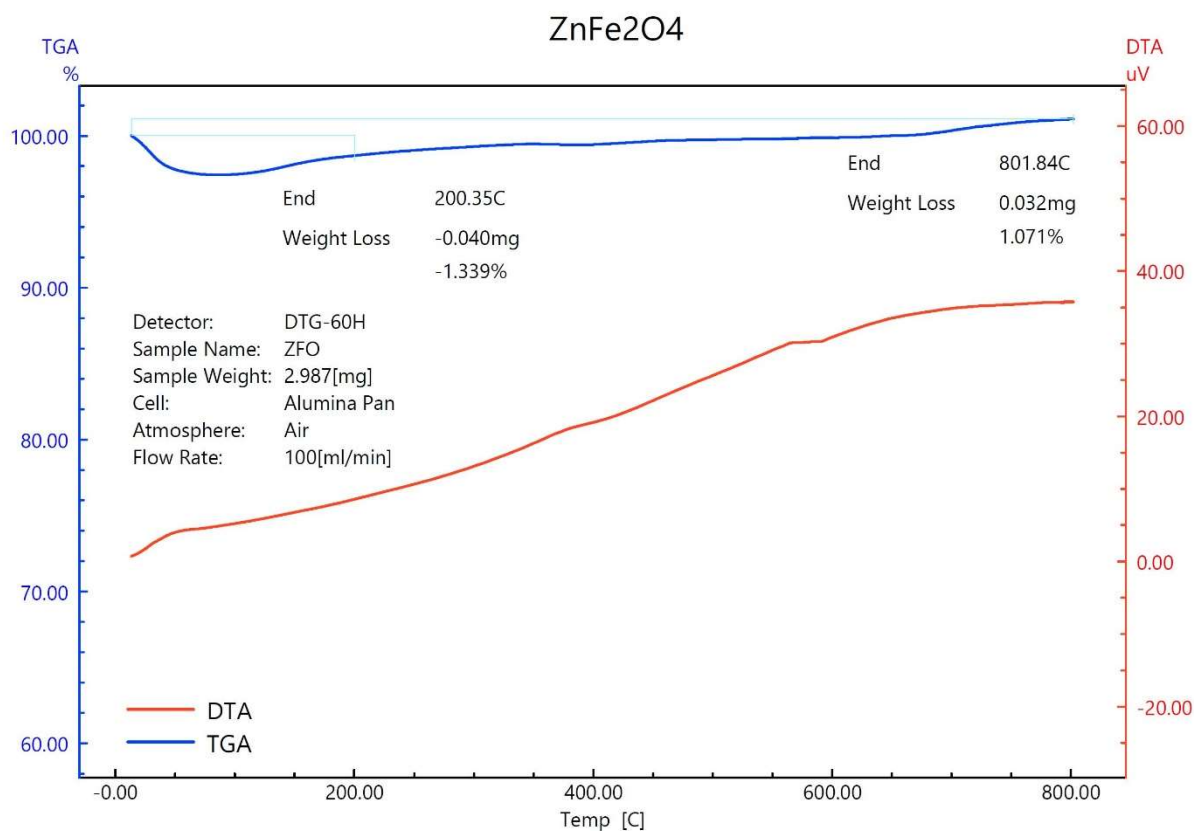


Рис. 4.3 ДТА/ТГ аналіз шихти ZnFe₂O₄.

Подальше збільшення маси в діапазоні 200 – 800°C може вказувати на окиснення йонів заліза (які були частково відновлені домішковим аморфним вуглецем) у процесі нагрівання. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) зафіксував плато в області ~570 °C, що свідчить про незначні структурні зміни у фазовому складі матеріалу. Загалом, структура демонструє прогнозовану поведінку для даного типу сполук.

На наступному етапі дослідження шихту піддавали термообробці при температурах 400, 600, 800 і 1000 °C протягом 5 годин з метою оцінки змін у фазовому складі, кристалічній структурі та хімічних зв'язках. Після завершення термічного впливу кожен із зразків повторно аналізували за допомогою РФА та інфрачервоної спектроскопії, що дозволило відстежити динаміку структурних змін у матеріалі та вплив температури відпалу на його властивості.

Аналіз отриманих рентгенівських дифрактограм (Рис. 4.4) для всіх прожарених зразків виявив ряд важливих особливостей.

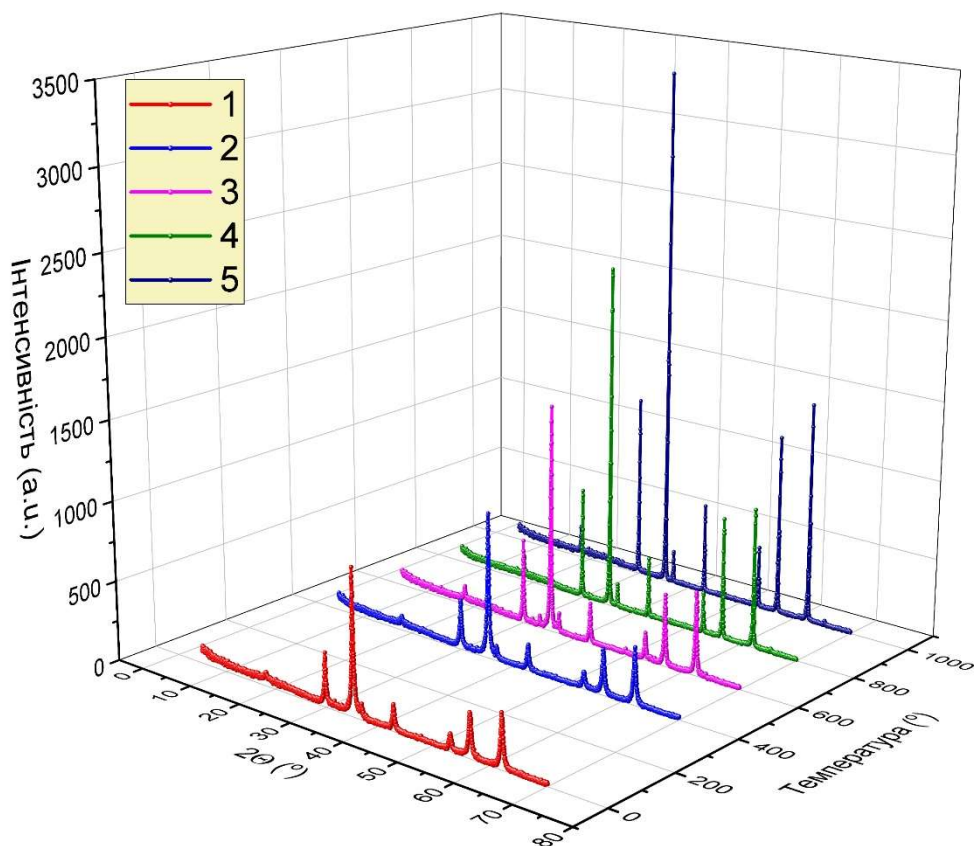


Рис. 4.4 Зміна дифракційної картини при температурній обробці шихти : 1 – без обробки, 2 – 400°C, 3 – 600°C, 4 – 800°C, 5 – 1000°C.

Відзначено поступове зменшення напівширини дифракційних рефлексів у міру підвищення температури термообробки. Це явище свідчить про зростання середнього розміру кристалітів та/або про зменшення внутрішніх мікродеформацій у шпінельній ґратці, що є характерним для високотемпературного спікання подібних матеріалів. Помітно зменшується рівень дифракційного фону та аморфної складової, що свідчить про поступове покращення впорядкованості кристалічної структури, що вказує на термічну стабілізацію шпінельної фази з підвищенням температури відпалу. Високотемпературна термообробка сприяє вигоранню залишкових карбонатних сполук та вуглецю, які могли залишатися в матеріалі після синтезу. Це підтверджується загальним очищенням дифракційного сигналу.

Таким чином, результати РФА свідчать про значний вплив температури прожарювання на мікроструктурні характеристики матеріалу, зокрема на рівень кристалічної впорядкованості, розмір кристалітів та усунення домішкових фаз. Це підтверджує ефективність термічної обробки у формуванні стабільної шпінельної структури $ZnFe_2O_4$ та визначає оптимальні умови для отримання впорядкованого оксидного матеріалу.

Всі дифрактограми була уточнена методом Рітвельда, визначено середні розміри дифрагуючих кристалітів (Рис. 4.5, Табл. 4.1)

Табл. 4.1. R фактори та параметри структури синтезованих зразків.

	ZnFe ₂ O ₄ _шихта	ZnFe ₂ O ₄ _400	ZnFe ₂ O ₄ _600	ZnFe ₂ O ₄ _800	ZnFe ₂ O ₄ _1000
Просторова група	Fd-3m (227) - cubic				
Параметри комірки	a=8.43 Å	a= 8.43 Å	a= 8.43 Å	a= 8.43 Å	a= 8.43 Å
	V=600.0 Å ³	V=600.5 Å ³	V=600.4 Å ³	V=600.8 Å ³	V=601.0 Å ³
Кристаліграфічна густина, г/см ³	5.33	5.33	5.34	5.33	5.34
Розмір дифрагуючих кристалітів, нм	22	22	32	72	184
Брегівський R фактор, R _B	4.17	3.84	3.00	3.54	5.84
R _f	4.62	5.32	3.73	4.19	6.49
R фактор профілю R _p	11.3	11.1	8.93	13.6	15.3
Приведений R фактор профілю R _{wp}	15.7	15.6	14.2	19.2	20.5
χ ²	1.18	1.14	1.39	1.58	1.92
O _h , Å	2.02	2.02	2.02	2.04	2.02
T _d , Å	1.98	1.97	1.97	1.94	1.97

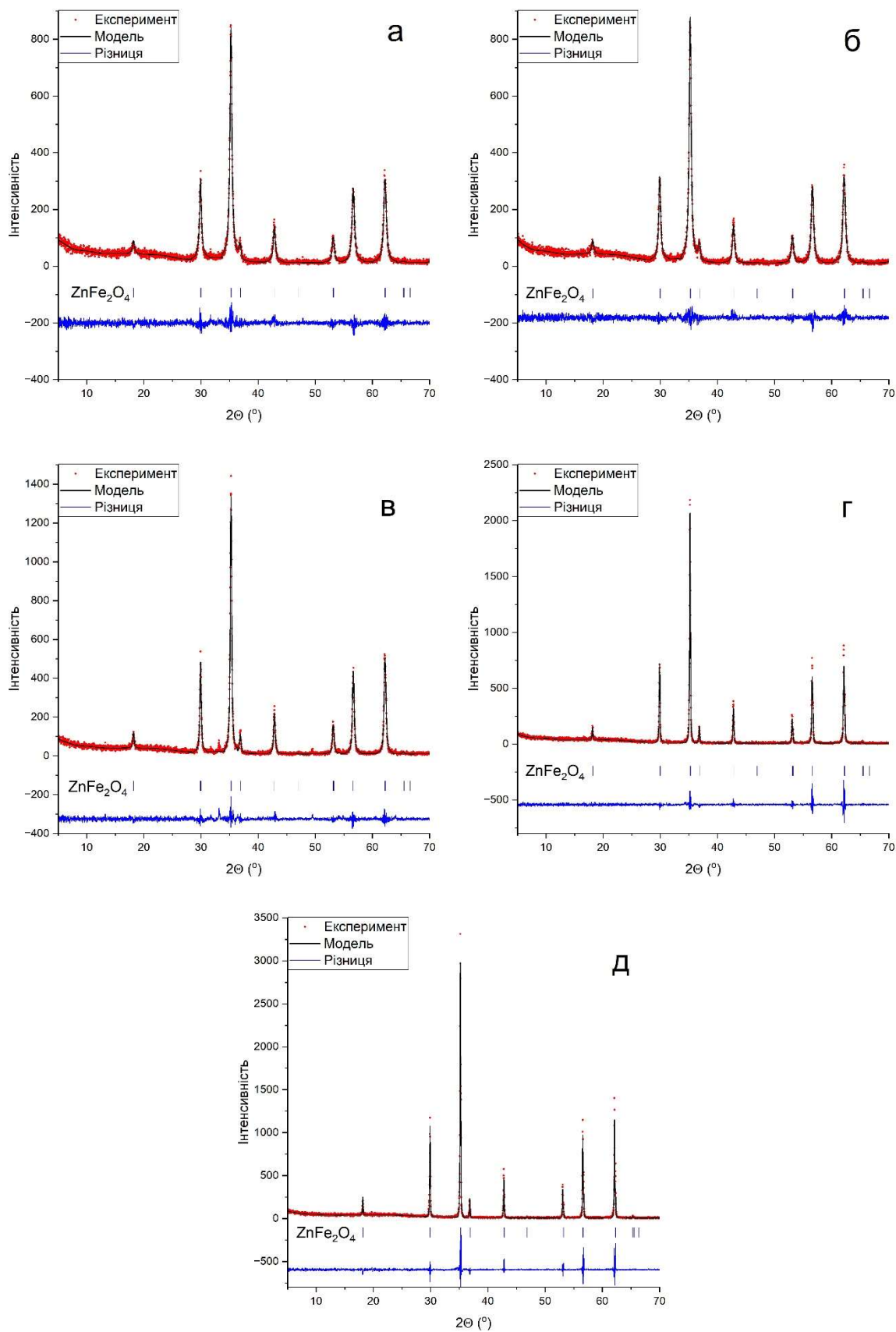


Рис. 4.5 Результати уточнення структури методом Рітвельда для різних температур прожарювання : а – без прожарювання, б - 400°C, в – 600°C, г – 800°C, д – 1000°C.

Аналіз структурних параметрів ZnFe_2O_4 після термообробки показав незначне збільшення параметра комірки та об'єму з підвищенням температури. Зростання розміру кристалітів свідчить про активну рекристалізацію, особливо при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Коливання R-факторів та χ^2 вказують на зміну якості структурної впорядкованості. Зміни параметрів O_h і T_d свідчать про варіацію координаційного середовища йонів у шпінелі, що може впливати на її фізико-хімічні властивості.

У досліджуваних сполуках атоми А, що займають тетраедричні позиції, В – октаедричні позиції, а також атоми кисню розподілені по кристалографічних позиціях Вайкоффа 8a, 16d і 32e відповідно, що відповідає нормальним модам коливань $F_{2g} + F_{1u}$, $A_{2u} + E_u + F_{2u} + 2F_{1u}$ та $A_{1g} + E_g + 2F_{2g} + F_{1g} + A_{2u} + E_u + F_{2u} + 2F_{1u}$. При цьому моди F_{1u} проявляються в інфрачервоних (ІЧ) спектрах. Однак одна з F_{1u} -мод відповідає акустичній моді, що унеможлиблює її реєстрацію в ІЧ-спектрі. Відповідно до правил відбору, у спектрах ІЧ має спостерігатися 4 смуги (Рис.4.6).

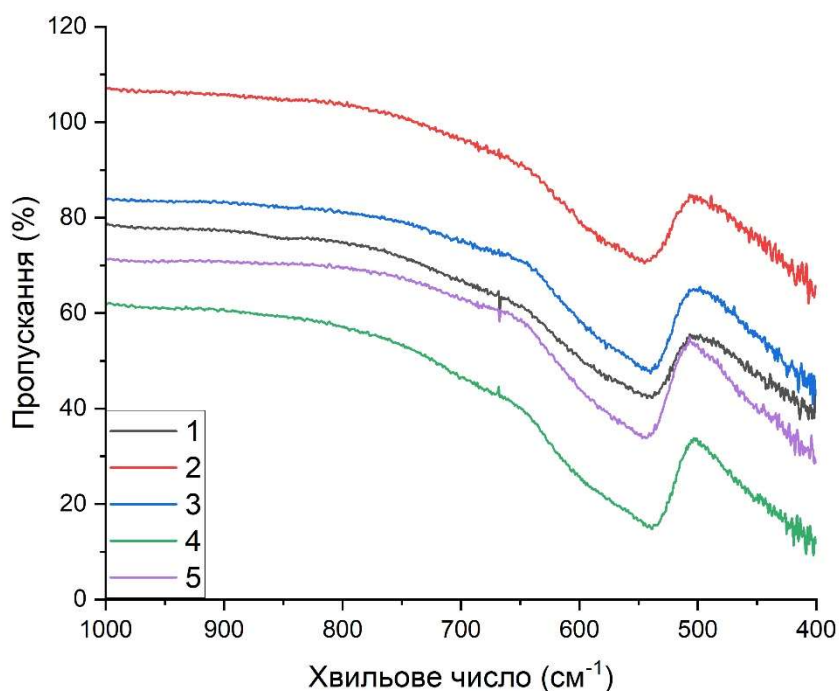


Рис. 4.6 ІЧ спектри ZnFe_2O_4 за різних температур прожарювання :
1 – без прожарювання, 2 - 400°C , 3 – 600°C , 4 – 800°C , 5 – 1000°C .

Спостерігається складна смуга поглинання на 540 см^{-1} , яка має велике плече на 620 см^{-1} . Помітно початок смуги поглинання на $450\text{-}400 \text{ см}^{-1}$, яка виходить за межі діапазону роботи прилада. Інформативність ІЧ спектрів для кубічних шпінелей менша, ніж для тетрагональних за рахунок малої кількості смуг поглинання та їх значної ширини. Отримані результати загалом узгоджуються з літературними даними, що підтверджує достовірність проведених досліджень і правильність вибраної методології

4.2. Дослідження заміщених систем $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}^{3+}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$

Було досліджено шпінельні структури ZnFe_2O_4 із частковою заміною цинку на Al та La. Зразки синтезували методом горіння розчину, після чого піддавали термічному відпалу в однакових умовах. Для кожного зразка отримано порошкові рентгенівські дифрактограми, а їхній структурний аналіз проведено методом уточнення Рітвельда для всіх серій зразків (Рис. 4.7 – 4.8, Табл. 4.2 – 4.3)

У ході дослідження структури шпінелей $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ встановлено вплив часткової заміни Zn^{2+} на Al^{3+} на параметри кристалічної ґратки (Табл. 4.2). Спостерігається зменшення параметра елементарної комірки при збільшенні вмісту алюмінію, що узгоджується з меншим іонним радіусом Al^{3+} порівняно із Zn^{2+} . Розмір дифрагуючих кристалітів варіюється в межах 17–28 нм, що свідчить про вплив складу на процеси кристалізації. Значення R-факторів та χ^2 підтверджують адекватність моделювання структури методом Рітвельда. Зміни міжкисисгенних відстаней (O_h і T_d) свідчать про модифікацію координаційного оточення катіонів, що може впливати на фізико-хімічні властивості матеріалу, зокрема на його електронну та магнітну структуру.

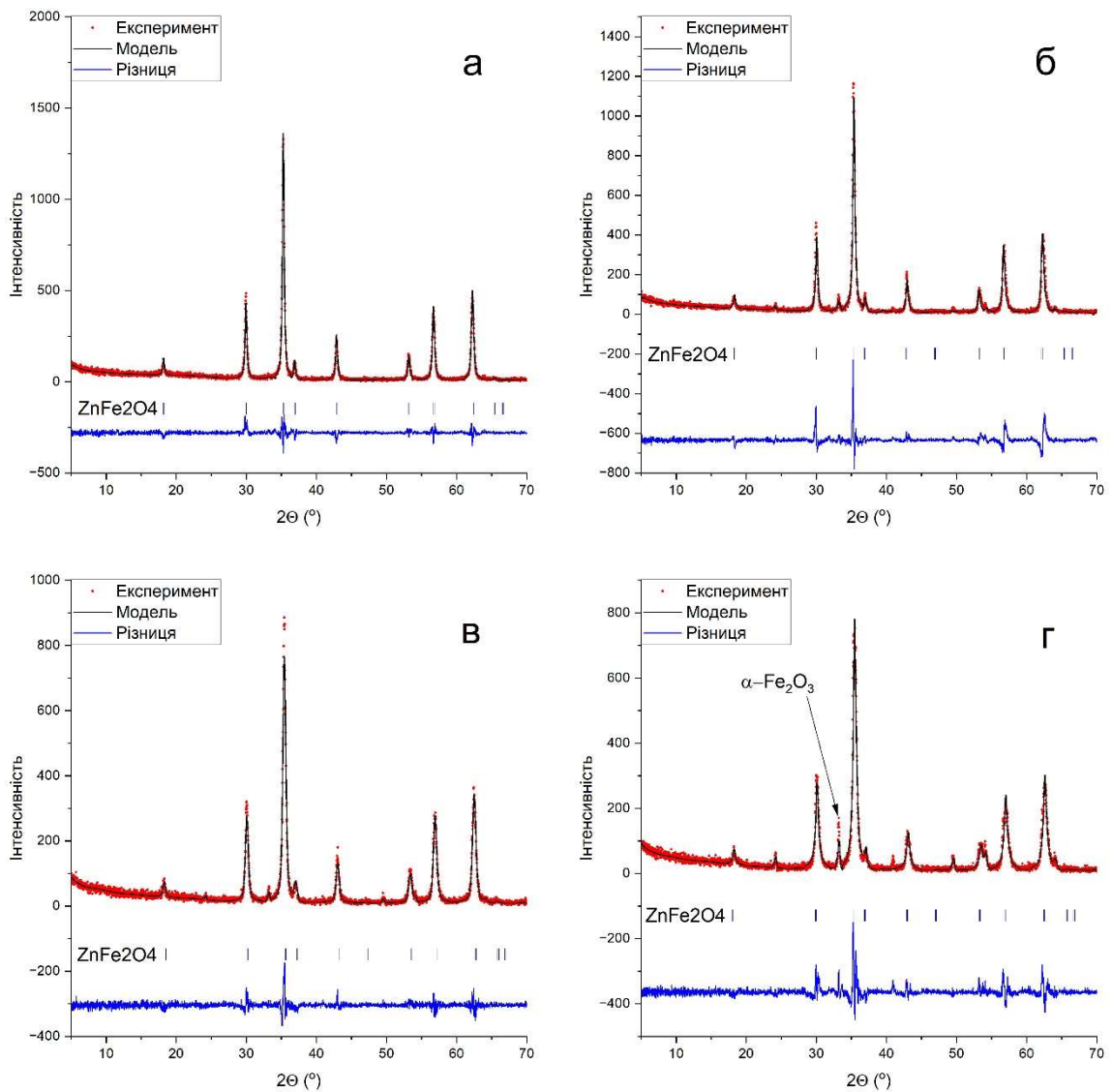


Рис. 4.7 Результати уточнення структури методом Рітвельда для зразків $Zn_{1-x}Al_xFe_2O_{4\pm\delta}$, де x : а – 0.05, б – 0.10, в – 0.15, г – 0.20.

Рентгенівські дифрактограми зразків $Zn_{1-x}Al_xFe_2O_{4\pm\delta}$ демонструють, що при низьких концентраціях алюмінію ($x \leq 0.10$) структура зберігає шпінельний тип без значних змін у дифракційних характеристиках. Однак зі збільшенням концентрації Al^{3+} до 15–20% спостерігається поява додаткових рефлексів, що відповідають гематиту ($\alpha-Fe_2O_3$). Це свідчить про фазове розшарування системи при високих рівнях заміщення.

Помітним є той факт, що в жодному з отриманих зразків не зафіксовано рефлексів, що відповідають Al_2O_3 . Це може свідчити про те, що Al^{3+} частково заміщує Fe^{3+} в октаедричних положеннях шпінелі, а не формує окрему фазу оксиду алюмінію.

Табл. 4.2 Результати уточнення структури для системи $Zn_{1-x}Al_xFe_2O_{4\pm\delta}$.

x	0.05	0.10	0.15	0.20
Просторова група	Fd-3m (227) - cubic			
Параметри комірки	a= 8.42 Å	a= 8.45 Å	a=8.40 Å	a=8.37 Å
	V= 598.6 Å ³	V= 604.1 Å ³	V= 593.9Å ³	V= 588.1 Å ³
Кристалографічна густина, г/см ³	5.34	5.30	5.39	5.44
Розмір дифрагуючих кристалітів, нм	20	28	17	22
Брегівський R фактор, (R _B), %	4.95	8.05	3.70	5.24
R _f , %	5.18	8.01	3.73	4.65
R фактор профілю (R _p), %	13.0	18.9	13.1	16.8
Приведений R фактор профілю (R _{wp}), %	17.5	24.4	17.8	21.6
χ^2	1.45	2.79	1.35	2.15
O _h , Å	2.04	2.02	2.04	2.04
T _d , Å	1.93	1.95	1.94	1.93

Проте, коли концентрація таких заміщень є відносно низькою, то вони призводять до стабілізації структури, подібної до маггеміту (γ -Fe₂O₃) зі знаходженням Fe³⁺ в октаедричних і тетраедричних позиціях одночасно.

Аналіз зміни параметрів елементарної комірки показав, що їх варіації не є лінійними. Спочатку спостерігається незначне зростання параметра ґратки, що може бути пов'язано зі зміною координаційного середовища Fe³⁺, однак при x = 0.20 відбувається його різке зменшення, що узгоджується з появою гематитової фази.

Поява гематиту вказує на те, що структура не може ефективно компенсувати надлишкові Al³⁺ в октаедричних позиціях, що обмежує можливість її модифікації у широкому діапазоні складів.

На наступному етапі розглянемо дослідження фазової структури для зразків із заміщенням лантаном (Рис. 4.8, Табл. 4.3).

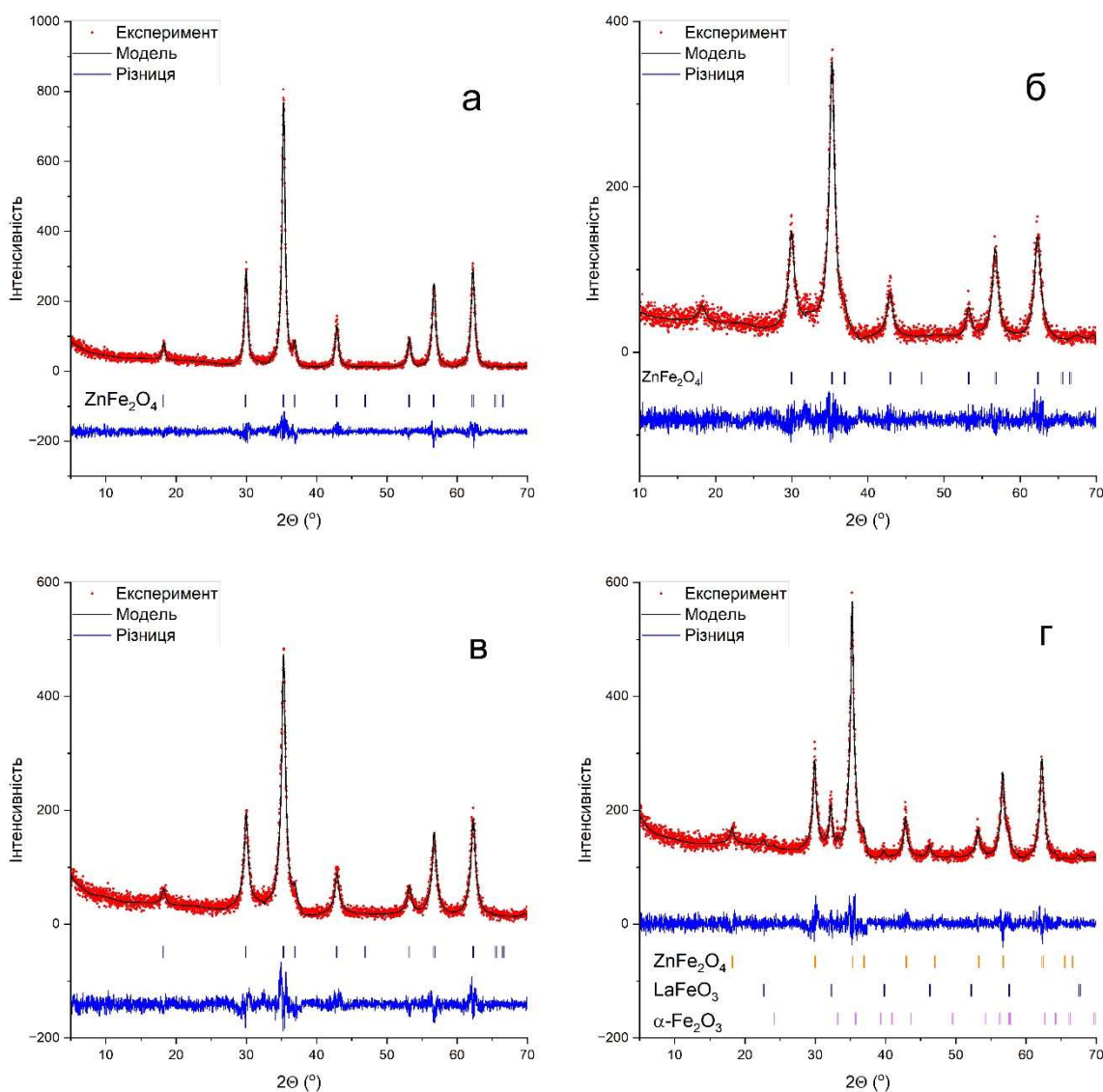


Рис. 4.8 Результати уточнення структури методом Рітвельда для системи $Zn_{1-x}La_xFe_2O_{4\pm\delta}$, де x : а – 0.05, б – 0.10, в – 0.15, г – 0.20.

Аналіз рентгенівських дифрактограм виявив характерне уширення рефлексів, аналогічне до того, що спостерігалось у шпінелевих структурах манганітів. Детальне дослідження показало, що основною причиною цього уширення є розмірні ефекти, а не мікронапруження у кристалічній ґратці. Розрахунки, виконані за модифікованим методом Шеррера, показали, що розмір дифрагуючих кристалітів варіюється в межах 9–17 нм (Табл. 4.3).

Система демонструє вищу стабільність порівняно з аналогічною системою, допованою алюмінієм, оскільки до рівня заміщення 15% на

рентгенограмі не виявлено рефлексів сторонніх фаз. Однак при подальшому підвищенні концентрації La^{3+} спостерігається фазове розшарування із формуванням LaFeO_3 та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що свідчить про обмежену розчинність La^{3+} у шпінельній структурі.

Табл. 4.3 Результати уточнення структури для системи $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$.

x	0.05	0.10	0.15	0.20
Просторова група	Fd-3m (227) - cubic			
Параметри комірки	a= 8.42 Å	a= 8.42 Å	a=8.42 Å	a=8.37 Å
	V=597.82Å ³	V= 597.9 Å ³	V= 597.6Å ³	V= 588.1 Å ³
Кристалографічна густина, г/см ³	5.358	5.357	5.359	5.445
Розмір дифрагуючих кристалітів, нм	17	9	13	16
Брегівський R фактор, (R _B), %	3.38	4.74	5.04	5.24
R _f , %	3.09	4.81	4.54	4.65
R фактор профілю (R _p), %	12.5	12.9	11.9	16.8
Приведений R фактор профілю (R _{wp}), %	16.5	17.1	15.8	21.6
χ^2	1.27	1.36	1.10	2.15
O _h , Å	2.02	2.02	2.02	2.02
T _d , Å	1.97	1.97	1.97	1.97

Аналіз зразків методом інфрачервоної спектроскопії (Рис. 4.9) показав, що в системі $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ спостерігається зміщення максимуму основної смуги поглинання від 539 cm^{-1} до 560 cm^{-1} зі збільшенням концентрації Al^{3+} . Це зміщення зумовлене меншою масою алюмінію, у порівнянні з залізом, а також зростанням внеску компоненти на 620 cm^{-1} . Крім того, при 15–20% заміщенні починає проявлятися низькочастотна смуга в області 405–410 cm^{-1} , яка раніше була за межою визначення приладу.

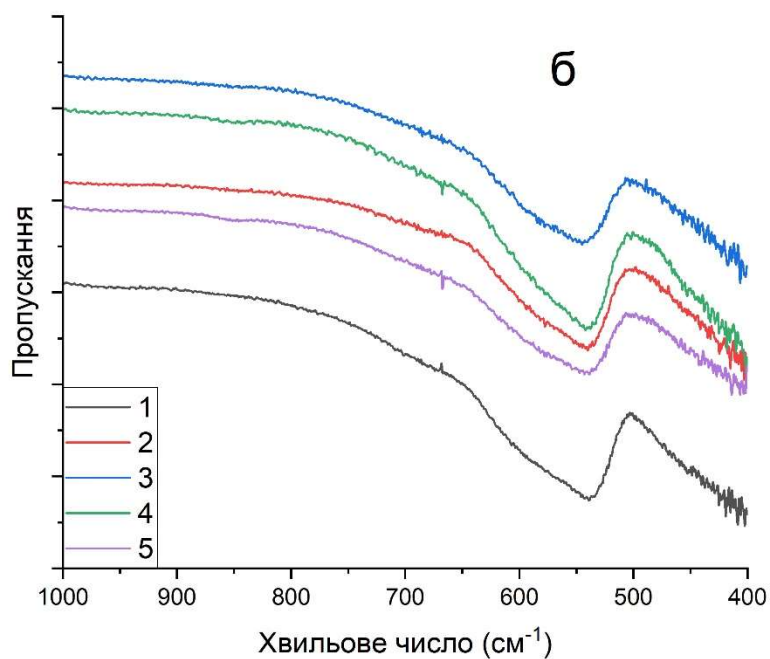
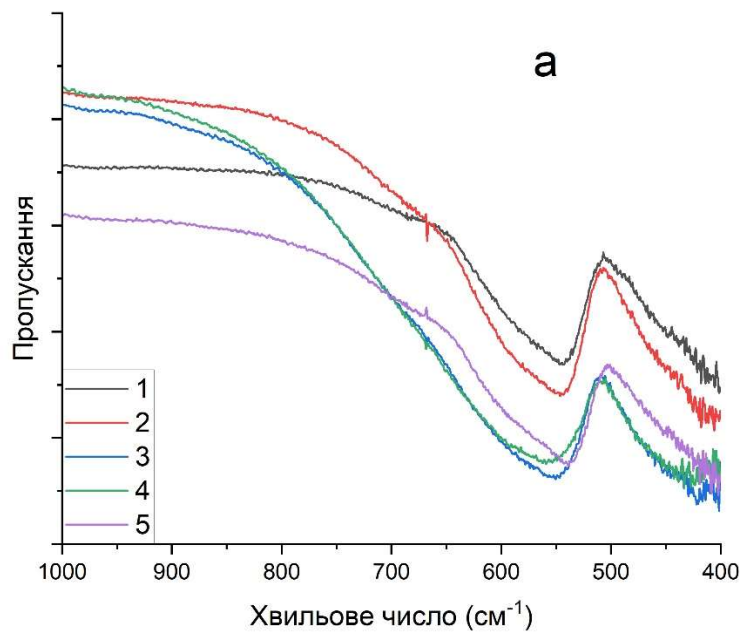


Рис. 4.9 ІЧ спектри $Zn_{1-x}Al_xFe_2O_{4\pm\delta}$ (а) та $Zn_{1-x}La_xFe_2O_{4\pm\delta}$ (б), де x :
 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10, 4 – 0.15, 5 – 0.20.

У системі $Zn_{1-x}La_xFe_2O_{4\pm\delta}$ подібні тенденції виражені значно слабше. Спостерігається лише незначне зміщення максимуму смуги поглинання з 539 cm^{-1} до 543 cm^{-1} при 20% заміщенні. Також зафіксовано посилення смуги на

620 cm^{-1} , що може свідчити про певні зміни в координаційному оточенні катіонів у структурі шпінелі.

Загалом, отримані дані підтверджують, що введення Al^{3+} має значно більший вплив на структуру, ніж введення La^{3+} , що узгоджується з рентгеноструктурним аналізом.

Було знято спектри дифузного відбиття в діапазоні 250 – 1000 нм та визначено ширину забороненої зони методом Таука для кожного зразку (Рис. 4.10)

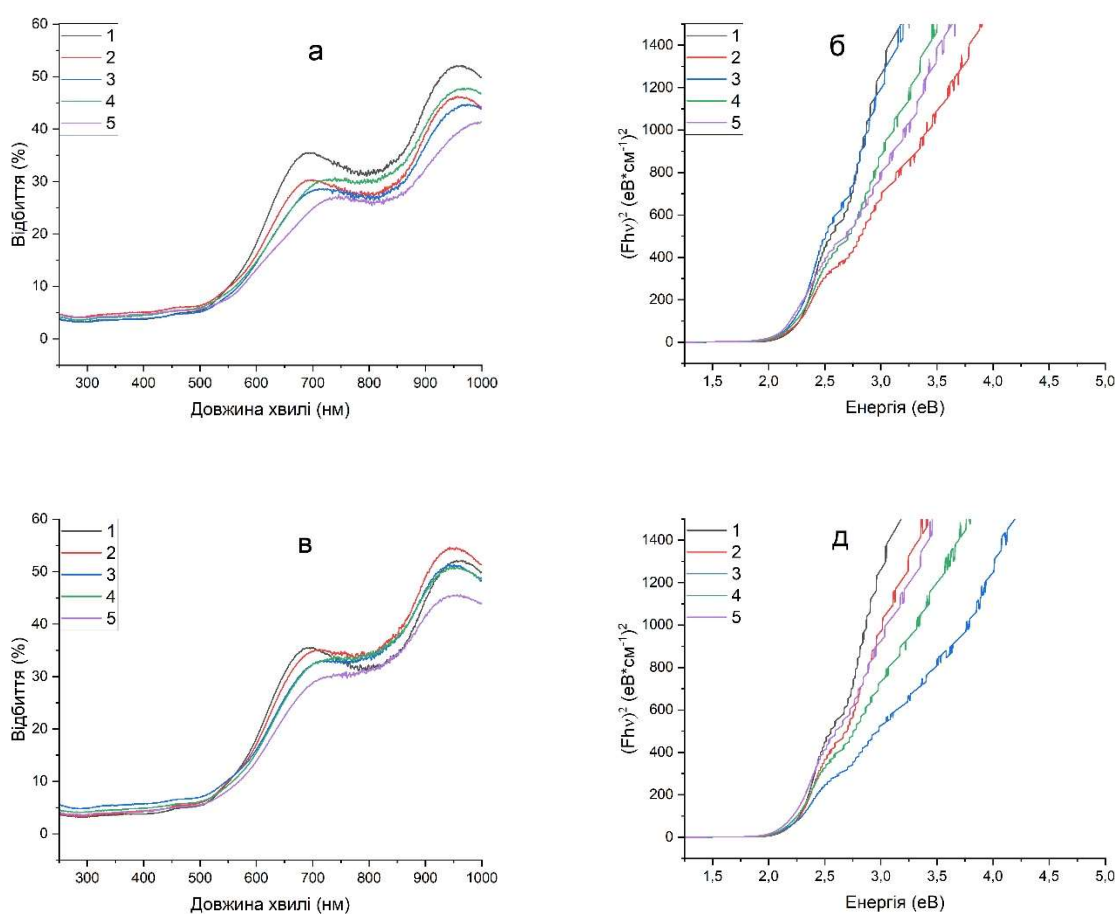


Рис. 4.10 Спектри дифузного відбиття зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ (а) та $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ (в) та графіки для визначення ШЗЗ методом Таука (б, д), де x : 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10, 4 – 0.15, 5 – 0.20.

Зразки $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ демонструють плато мінімуму поглинання в діапазоні 250–500 нм, що відповідає їх характерному рудому кольору. Аналіз ширини забороненої зони показав, що вона зменшується зі зростанням

концентрації легуючого елемента Al^{3+} . Зокрема, для $Zn_{1-x}Al_xFe_2O_{4\pm\delta}$ значення ШЗЗ становлять 2.23 eV ($x = 0$), 2.17 eV ($x = 0.05$), 2.23 eV ($x = 0.10$), 2.16 eV ($x = 0.15$) і 2.09 eV ($x = 0.20$). Це свідчить про зміни електронної структури шпінельної ґратки та збільшенням дефектності.

Для системи $Zn_{1-x}La_xFe_2O_{4\pm\delta}$ ширина забороненої зони також демонструє тенденцію до зменшення, хоча зміни менш виражені. Значення ШЗЗ становлять 2.23 eV ($x = 0$), 2.18 eV ($x = 0.05$), 2.16 eV ($x = 0.10$), 2.13 eV ($x = 0.15$) і 2.13 eV ($x = 0.20$). Це вказує на менший вплив La^{3+} на електронну структуру порівняно з Al^{3+} .

Отримані результати свідчать, що введення легуючих елементів Al^{3+} та La^{3+} призводить до зменшення ширини забороненої зони, що важливо для коригування оптичних властивостей матеріалів.

Зразок $ZnFe_2O_4$ був досліджений за допомогою феромагнітного резонансу (ФМР) (Рис. 4.11 – 4.13). Спектри ФМР, зареєстровані за різних температур у діапазоні 4–290 К. У спектрах домінує одна інтенсивна, широка та асиметрична лінія. Її видима амплітуда зменшується зі зниженням температури від кімнатної. При цьому лінія зміщується до нижчих магнітних полів, а її ширина збільшується.

На Рис. 4.14 проілюстровано температурну залежність видимих параметрів ФМР. Резонансне поле визначалося як значення магнітного поля, при якому перша похідна лінії поглинання змінює знак, тоді як видима ширина лінії – як подвоєна різниця між резонансним полем та полем, де ця перша похідна досягає мінімуму. Як видно, зі зниженням температури видиме резонансне поле зменшується, причому це зниження різко посилюється за температур нижче 40 К. Водночас видима ширина лінії зростає в усьому досліджуваному діапазоні від кімнатної температури до 8 К і найбільш стрімко збільшується в інтервалі 16–8 К.

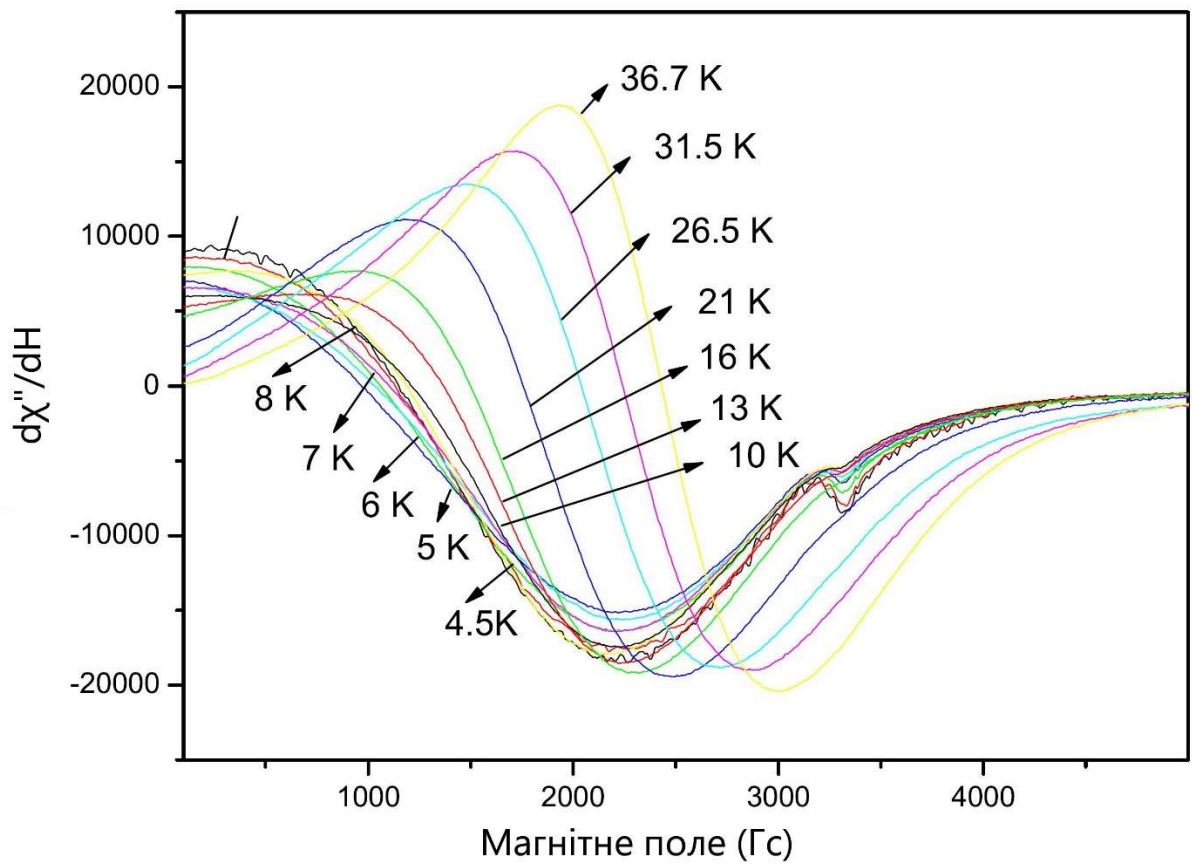


Рис. 4.11 Спектр феромагнітного резонансу $ZnFe_2O_4$ від 4.2 до 36.7 К.

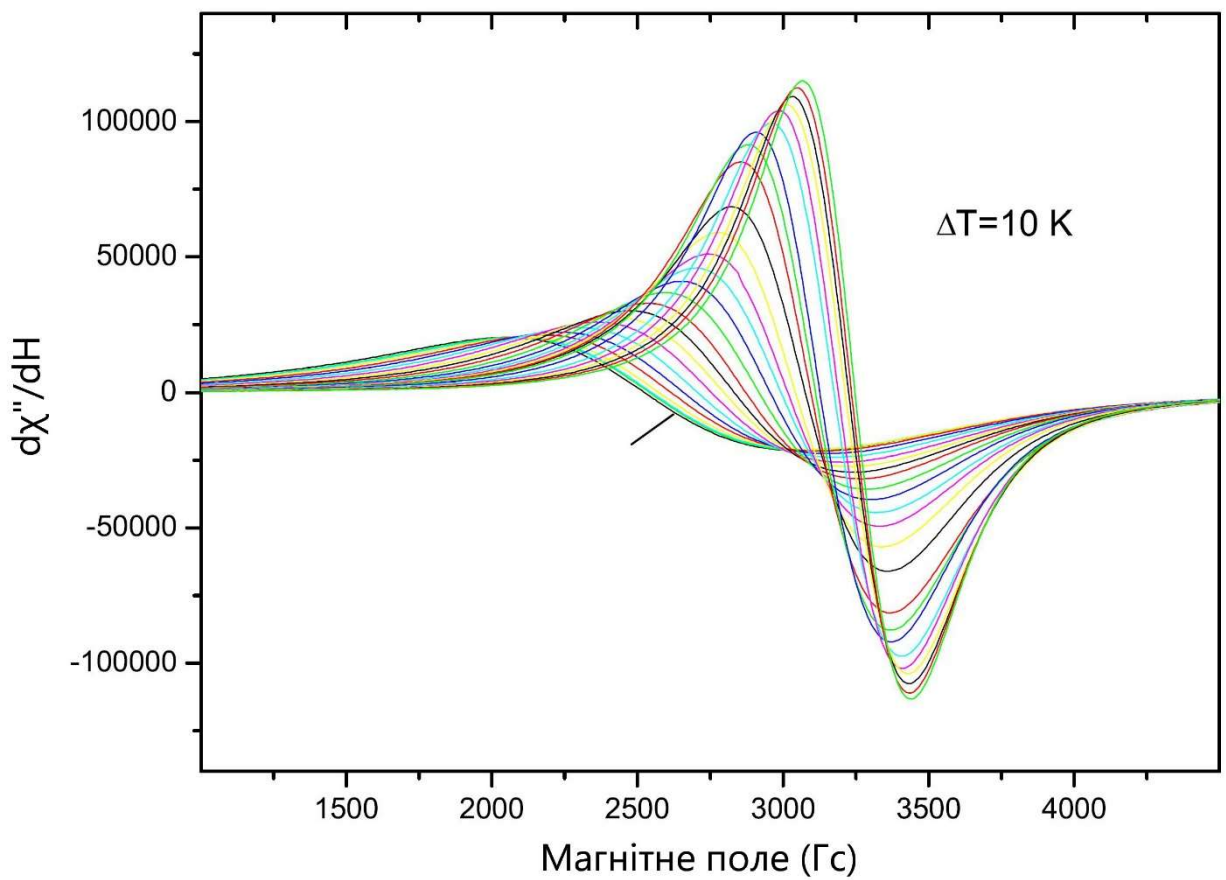


Рис. 4.12 Спектр феромагнітного резонансу $ZnFe_2O_4$ від 40 до 290 К.

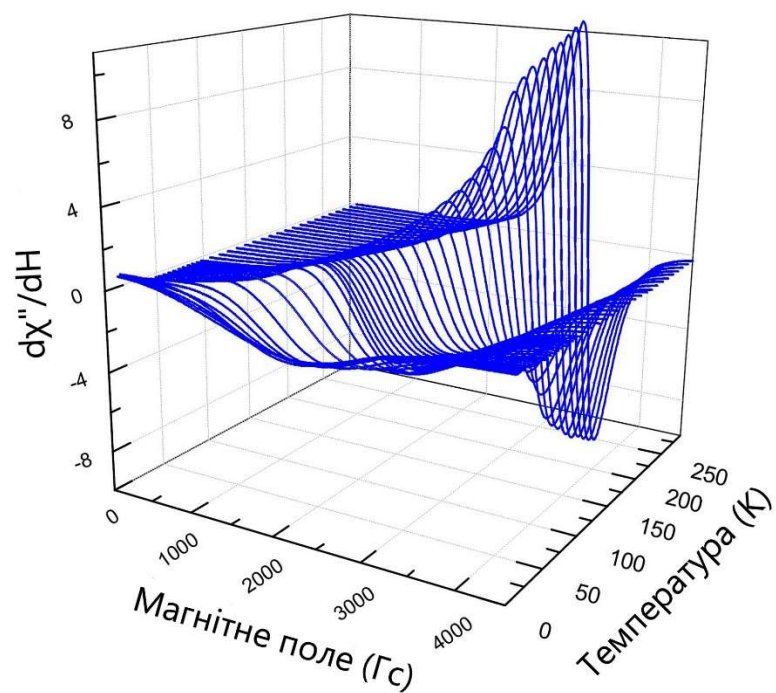


Рис. 4.13 Спектр феромагнітного резонансу $ZnFe_2O_4$ у всьому діапазоні температур, представлений у вигляді 3D.

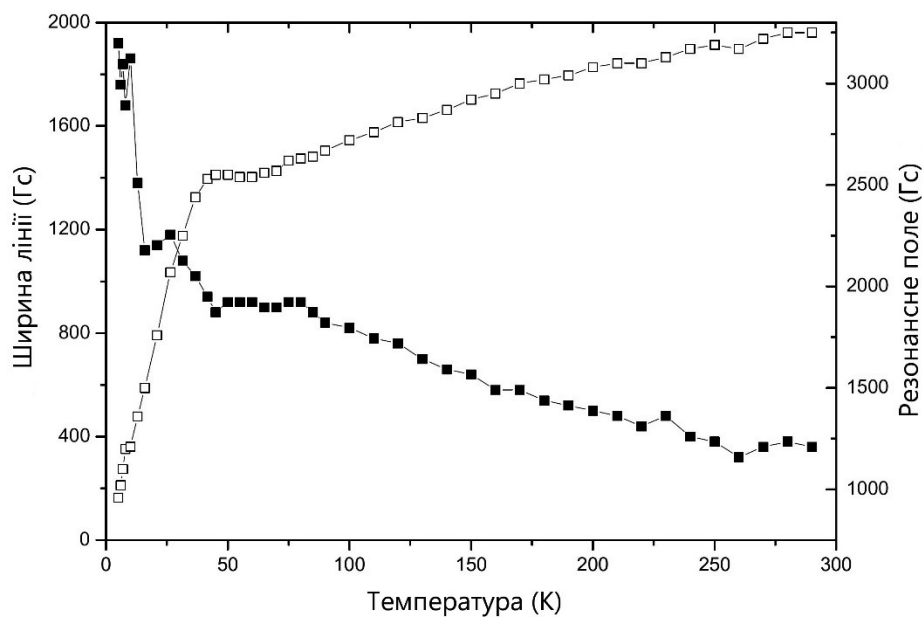


Рис. 4.14 Залежність ширини лінії та резонансного поля від температури.

Обидва характерні типи температурних залежностей (резонансного поля та ширини лінії) відповідають поведінці подібних систем наночастинок у суперпарамагнітній фазі. Отже, можна припустити, T_B знаходиться нижче 50 К. У широкому температурному діапазоні 50–290 К спектр ФМР наночастинок $ZnFe_2O_4$ виявляє характерні особливості суперпарамагнітного стану.

На Рис. 4.15 подано температурну залежність інтегральної інтенсивності лінії, яку визначають як добуток амплітуди на квадрат ширини лінії. Як видно, її температурна залежність є досить складною: можна виділити два максимуми – при 210 К та 26 К. З цього випливає, що зареєстровану магнітно-резонансну відповідь нашого зразка не можна пояснити наявністю лише однієї магнітної підсистеми.

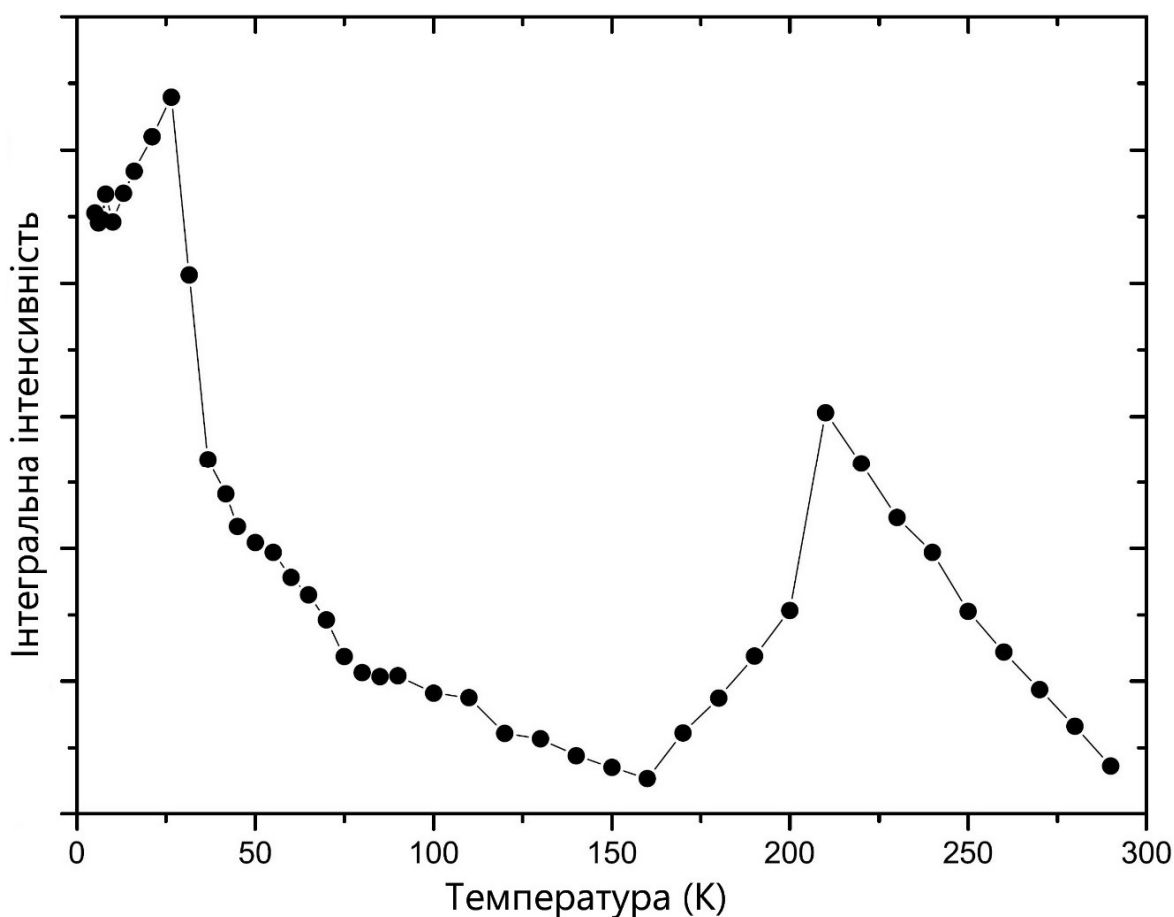


Рис.4.15 Залежність інтегральної інтенсивності лінії від температури для $ZnFe_2O_4$.

Детальний аналіз показав, що лише одна математична «лінія» (яку зазвичай використовують для суперпарамагнітних наночастинок) не може

ідеально описати весь спектр. Краще наближення дає сума двох ліній, кожна з яких можна умовно назвати «компонента 1» та «компонента 2». Їх параметри змінюються з температурою по-різному. Компонента 1 пов'язана з суперпарамагнітною поведінкою основної маси наночастинок, має T_B нижче 50 К. Вище цього порогу частинки поведуться як суперпарамагнетики; компонента 2, можливо, походить від складніших процесів на поверхні наночастинок, де структури мають неупорядковані або «склоподібні» стани, демонструє максимум у районі 210 К. Тобто, у межах моделі «ядро-оболонка» ядро розглядають як впорядковану кристалічну область усередині наночастинок, що поводить себе подібно до невеликого феромагнітного або суперпарамагнітного домена (перша компонента), тоді як оболонка (поверхня) містить частково розірвані чи перекручені спіни або навіть спіни у «склоподібному» стані через порушені обмінні зв'язки. Наявність немагнітних іонів (Zn) на октаедричних позиціях ускладнює цей шар і формує кластери зі специфічними магнітними властивостями, що відповідають за другу компоненту.

Системи було досліджено за допомогою вібраційного магнітометра та побудовано петлі гістерезису намагнічування (Рис. 4.16, Табл. 4.4).

Табл. 4.4 Параметри петель намагніченості $Zn_{1-x}Me^{3+}_xFe_2O_{4\pm\delta}$.

Зразок	M_r , емо/г	M_s , емо/г	H_c , Е
$ZnFe_2O_4$	1.05	7.12	140
$Zn_{0.95}Al_{0.05}Fe_2O_{4\pm\delta}$	1.85	9.87	201
$Zn_{0.90}Al_{0.10}Fe_2O_{4\pm\delta}$	3.18	18.73	220
$Zn_{0.85}Al_{0.15}Fe_2O_{4\pm\delta}$	6.00	35.7	262
$Zn_{0.80}Al_{0.20}Fe_2O_{4\pm\delta}$	5.58	33.0	341
$Zn_{0.95}La_{0.05}Fe_2O_{4\pm\delta}$	3.71	22.7	528
$Zn_{0.90}La_{0.10}Fe_2O_{4\pm\delta}$	4.62	29.3	640
$Zn_{0.85}La_{0.15}Fe_2O_{4\pm\delta}$	5.82	35.1	657
$Zn_{0.80}La_{0.20}Fe_2O_{4\pm\delta}$	5.73	33.4	683

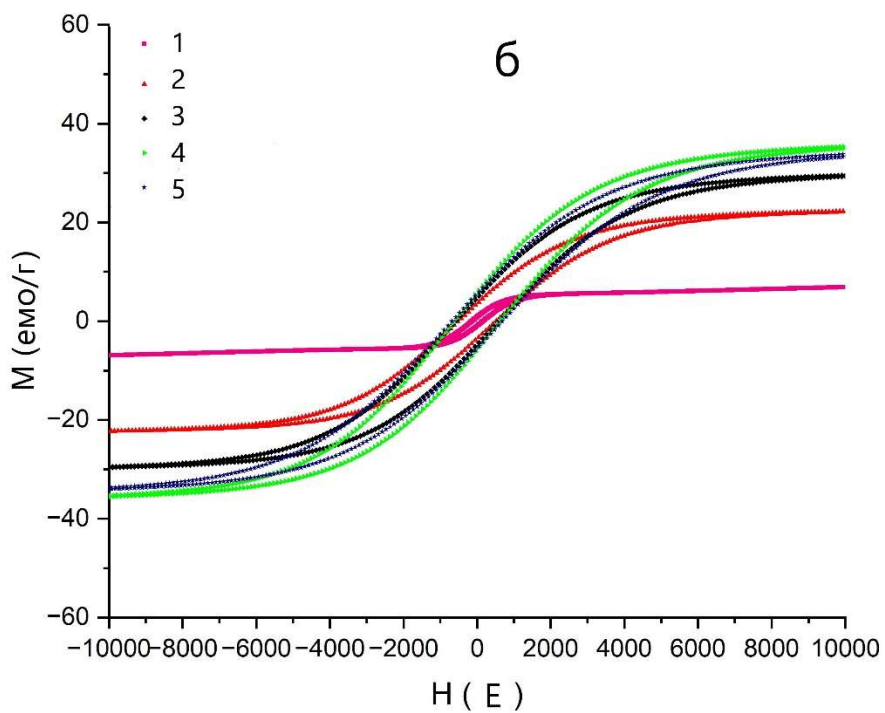
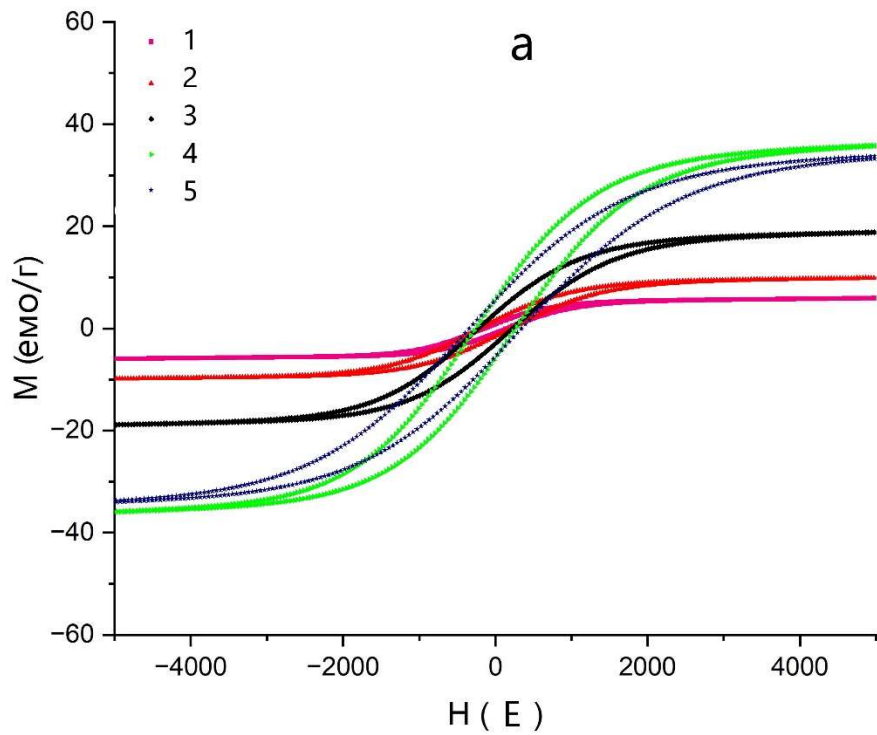


Рис . 4.16. Петлі магнітного гістерезису $Zn_{1-x}Al_xFe_2O_{4\pm\delta}$ (а), $Zn_{1-x}La_xFe_2O_{4\pm\delta}$ (б) записані при кімнатній температурі, де x : 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10, 4 – 0.15, 5 – 0.20.

З даних табл. 4.4 видно, що внесення різних заміщень (Al та La) у вихідну систему $ZnFe_2O_4$ помітно впливає на ключові магнітні характеристики наноструктурованих зразків. Зокрема:

1. Намагніченість насичення (M_s) для системи $ZnFe_2O_4$ становить 7,12 емо/г, тоді як при заміщенні Al вона послідовно зростає з підвищенням концентрації ($x = 0,05-0,15$) і досягає максимуму 35,7 емо/г у зразку $Zn_{0,85}Al_{0,15}Fe_2O_{4\pm\delta}$, після чого дещо зменшується (33,0 емо/г) у $Zn_{0,80}Al_{0,20}Fe_2O_{4\pm\delta}$. Аналогічно, для La-заміщених зразків M_s зростає до максимуму 35,1 емо/г ($Zn_{0,85}La_{0,15}Fe_2O_{4\pm\delta}$) із подальшим незначним зниженням (33,4 емо/г) у $Zn_{0,80}La_{0,20}Fe_2O_{4\pm\delta}$.

2. Залишкова намагніченість (M_r) зростає синхронно зі збільшенням M_s для всіх композицій, що свідчить про посилення магнітного впорядкування внаслідок часткової перебудови катіонних позицій та/або підсилення магнітної анізотропії. Максимальні значення M_r досягаються знову ж таки за $x = 0,15$, після чого спостерігається незначне зниження.

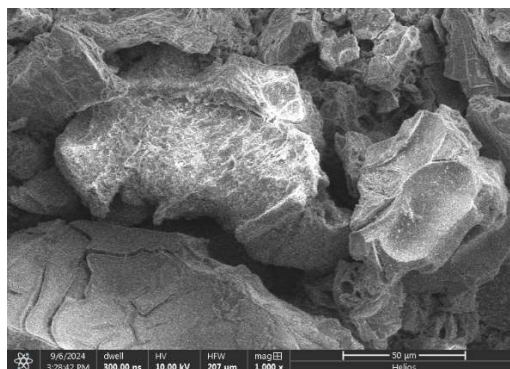
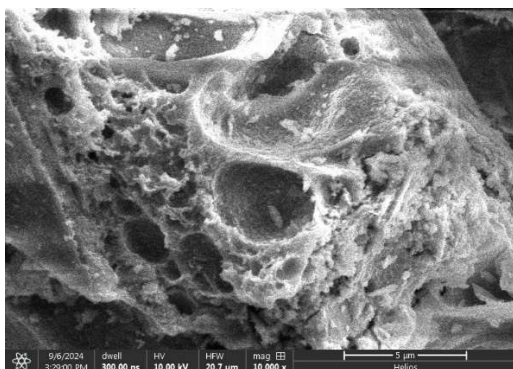
3. Коерцитивна сила (H_c) суттєво зростає з введенням елементів заміщення, особливо в разі La-заміщення: якщо в $ZnFe_2O_4$ воно становить 140 Е, то в $Zn_{0,80}La_{0,20}Fe_2O_{4\pm\delta}$ досягає 683 Е. Таке збільшення вказує на зростання „магнітної жорсткості“ зразків, що може бути зумовлене підвищеною кристалічною анізотропією та/або зміною структури гранул (розмір, форма, внутрішні дефекти тощо).

Таким чином, заміщення іонами Al та La в матриці $ZnFe_2O_4$ дає змогу істотно модифікувати магнітні властивості: збільшувати намагніченість насичення та залишкову намагніченість, а також суттєво підвищувати коерцитивне поле. Найвищих значень M_s і M_r здебільшого досягають зразки зі складом $x = 0,15$, що свідчить про оптимальний рівень допування, який максимально посилює магнітне впорядкування. При цьому La-заміщені зразки характеризуються значно вищим H_c , імовірно, через більший вплив на анізотропію та структурні зміни в кристалічній ґратці.

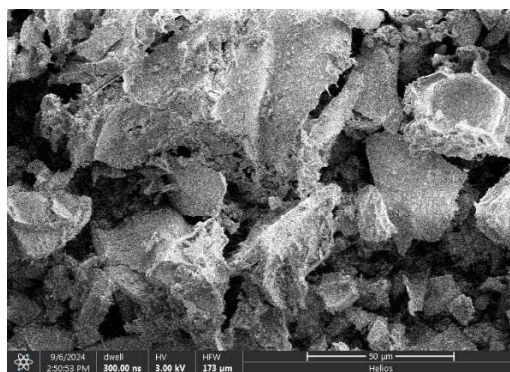
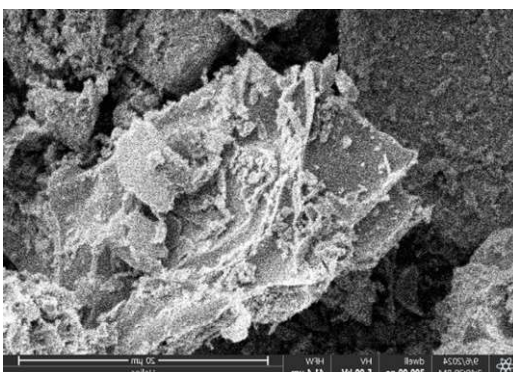
Загальний висновок полягає в тому, що варіювання вмісту алюмінію чи лантану в шпінельній фазі $ZnFe_2O_4$ дає змогу цілеспрямовано керувати рівнем намагніченості та коерцитивним полем, що є важливим для практичного застосування таких наноструктурованих матеріалів у магнітних пристроях та сенсорах.

Дослідження поверхні проводилось за допомогою скануючої електронної мікроскопії. (Рис. 4.17 – 4.18). На мікрофотографіях помітно, що зразки мають досить розвинену поверхню, тому можуть використовуватись в каталізі та в якості електродів літій-йонних акумуляторів. Можна бачити, що частинки зразку являють собою конгломерати розмірами в десятки мікрометрів, що сприяє кращому виділенню зі сфери реакції магнітною сепарацією.

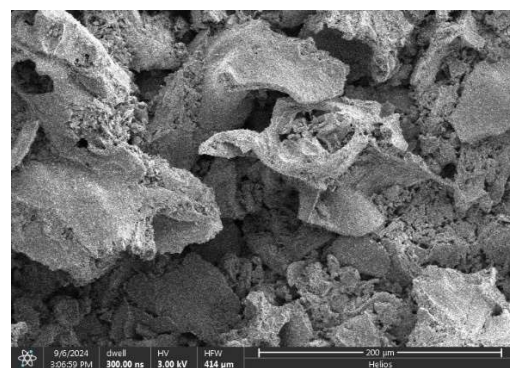
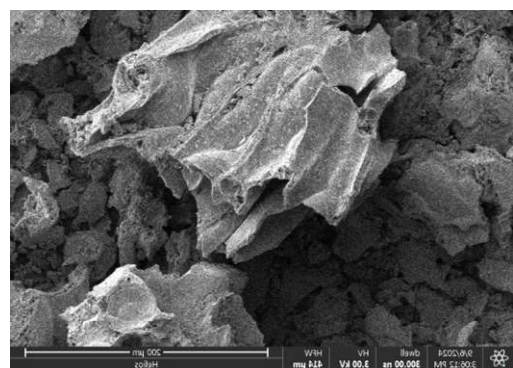
Зразок $Zn_{0.85}La_{0.15}Fe_2O_{4\pm\delta}$ було додатково досліджено за допомогою месбауерівської спектроскопії на ядрах зотопу заліза ^{57}Fe при кімнатній температурі, в якості джерела випромінювання використовувався ^{57}Co . Зразок синтезовано з суміші природних ізотопів заліза. Час накопичення становив 91 годин. Спектр наведено на рис. 4.19.



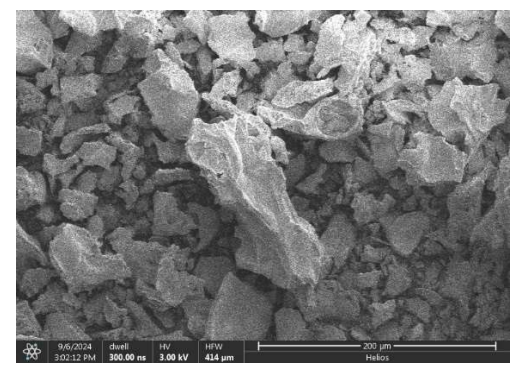
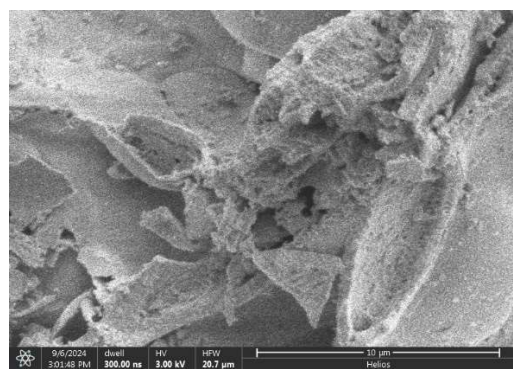
$ZnFe_2O_4$



$Zn_{0.95}La_{0.05}Fe_2O_{4\pm6}$

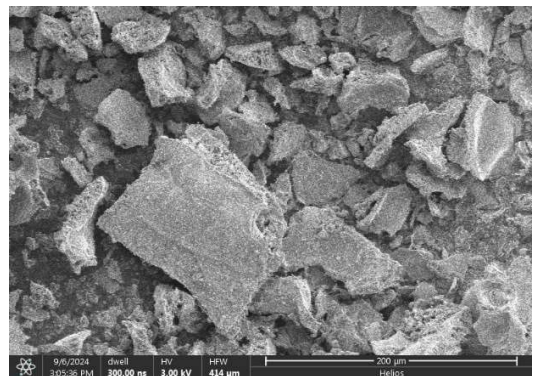
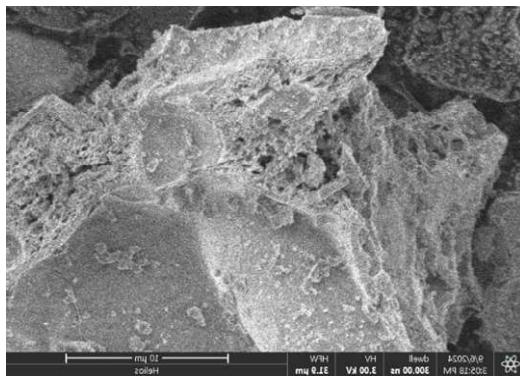


$Zn_{0.85}La_{0.15}Fe_2O_{4\pm6}$

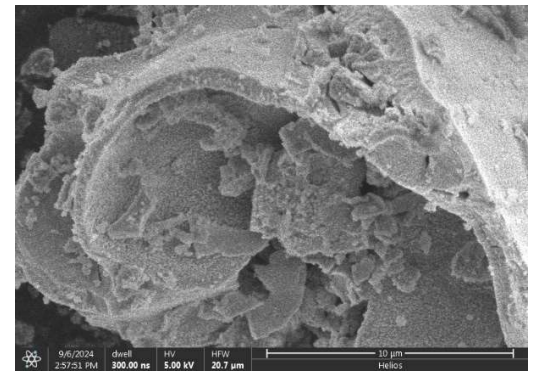
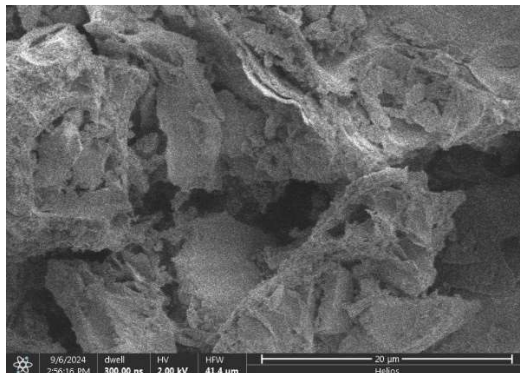


$Zn_{0.85}La_{0.15}Fe_2O_{4\pm6}$

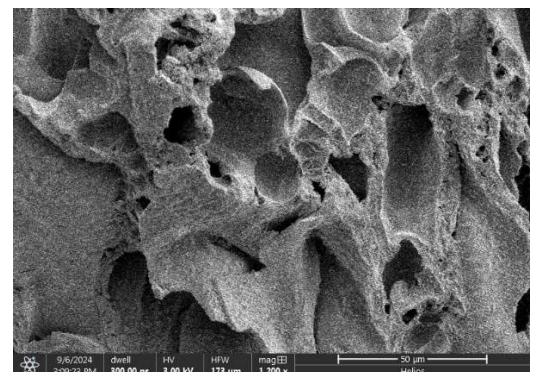
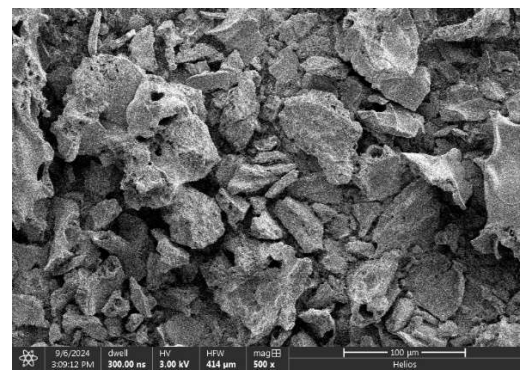
Рис. 4.17. СЕМ мікрофотографії феритів структури шпінелі.



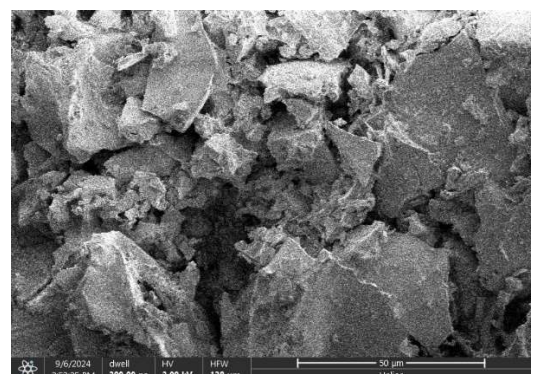
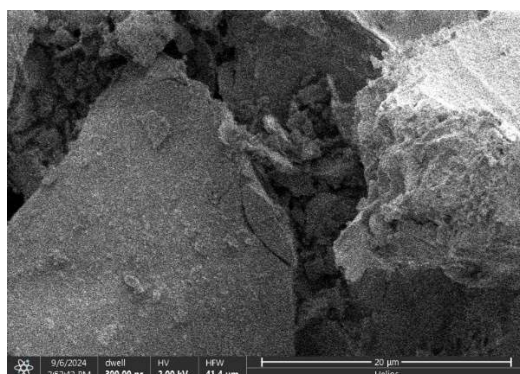
$Zn_{0.80}La_{0.20}Fe_2O_{4\pm\delta}$



$Zn_{0.80}La_{0.20}Fe_2O_{4\pm\delta}$



$Zn_{0.90}Al_{0.10}Fe_2O_{4\pm\delta}$



$Zn_{0.90}Al_{0.10}Fe_2O_{4\pm\delta}$

Рис. 4.18. SEM мікрофотографії феритів структури шпінелі.

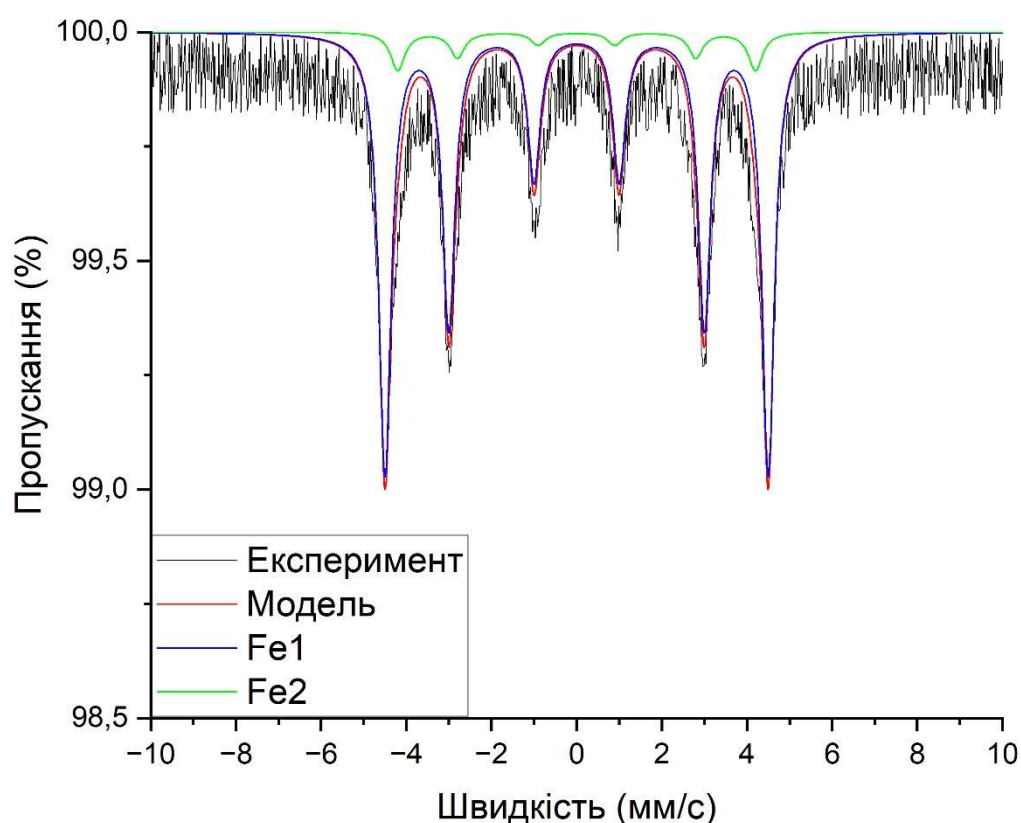


Рис.4.19. Спектр Мессбауера на ядрах ^{57}Fe .

В спектрі спостерігається 6 виражених піків, шляхом розкладання їх на прості складові, з'ясувалось, що зразок містить 2 секстетів, що відповідають нееквівалентним положенням ядер заліза.

Табл. 4.4 Параметри секстетів.

	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	H , Тл	G , мм/с	S , %
Fe1	0.37	-0.20	50.6	0.35	92.5
Fe2	0.32	0.12	48.5	0.4	7.5

Оцінка параметрів секстетів, наведених у таблиці 4.4, дозволяє зробити висновки щодо структури та магнітних властивостей досліджуваного матеріалу на основі Мессбауерівської спектроскопії. Значення ізомерного зсуву (I_s) для Fe1 (0.37 мм/с) та Fe2 (0.32 мм/с) підтверджують, що обидві позиції заліза відповідають ступеню окиснення Fe^{3+} .

Низькі значення квадрупольного розщеплення (Qs) свідчать про високу симетрію локального оточення залізних іонів, тоді як відмінності у значеннях вказують на різний тип координації. Надтонке магнітне поле (H) для Fe1 становить 50.6 Тл, що свідчить про значний магнітний вплив і характерне для феримагнітної фази. Для Fe2 значення H (48.5 Тл) є дещо нижчим, що може бути наслідком слабшого магнітного впливу або відмінностей у локальному кристалічному оточенні. Обидва значення характерні для структур шпінельного типу, де Fe³⁺ перебуває у впорядкованому магнітному стані.

Ширина спектральних ліній (G) становить 0.35 мм/с для Fe1 та 0.4 мм/с для Fe2, що свідчить про незначні варіації в кристалічному середовищі. Отримані значення є типовими для добре впорядкованих фаз. Аналіз відносного вмісту компонентів виявляє, що Fe1 займає 92.5% загальної кількості заліза, тоді як Fe2 становить лише 7.5%.

Параметри, отримані для Fe2, узгоджуються з характеристиками Fe³⁺ у тетраедричних позиціях шпінелі Fe₃O₄. Припускаючи, що лантан заміщує катіони у В-підгратці шпінелі, а залізо переміщується в А-підгратку, співвідношення іонів у структурі можна оцінити як 0.15/1.85 = 0.081, що відповідає ~8.1%. Ця величина добре узгоджується з експериментальними даними, що свідчить про можливе утворення фази, подібної до маггеміту, в якій іони Zn²⁺ частково заміщені Fe³⁺. Отже, отримана хімічна формула може бути записана як (Zn²⁺_{0.85}Fe³⁺_{0.15})[La³⁺_{0.15}Fe³⁺_{1.85}]₂O_{4.075}

4.3. Висновки до розділу 4. :

1. Дослідження шихти ZnFe₂O₄ методом РФА показало, що шпінельна структура формується безпосередньо після горіння розчину, без наявності домішкових фаз. Це свідчить про достатню температуру процесу синтезу та сприятливі кінетичні умови кристалізації.
2. Термообробка матеріалу в діапазоні 400–1000 °С супроводжується незначним збільшенням параметра елементарної комірки та об'єму. Аналіз розміру кристалітів показав їхнє поступове зростання з 22 до 184 нм зі збільшенням температури, що вказує на

активні процеси рекристалізації. Зниження напівширини дифракційних рефлексів свідчить про зменшення внутрішніх напружень у ґратці.

3. Дослідження впливу часткової заміни Zn^{2+} на Al^{3+} та La^{3+} у структурі $ZnFe_2O_4$ підтвердило суттєві зміни в кристалічних, магнітних та електронних властивостях матеріалу. Встановлено, що введення Al^{3+} спричиняє зменшення параметра елементарної комірки через менший іонний радіус Al^{3+} порівняно із Zn^{2+} . Водночас заміщення La^{3+} не призводить до значних змін у структурі при $x \leq 0.15$, однак при подальшому підвищенні концентрації спостерігається фазове розшарування з утворенням $LaFeO_3$ та $\alpha-Fe_2O_3$.

4. Введення легуючих катіонів впливає на процеси кристалізації, змінюючи розміри кристалітів у межах 9–28 нм. La-заміщені зразки мають менший середній розмір кристалітів, що може бути пов'язано з ускладненими умовами кристалізації, тоді як у Al-заміщених системах кристали досягають найбільшого розміру (до 28 нм), що вказує на прискорення процесів росту зерен.

5. Оптичні властивості модифікованих шпінелей зазнають змін унаслідок зменшення ширини забороненої зони (ШЗЗ). Для Al-заміщених зразків ШЗЗ зменшується від 2.23 еВ до 2.09 еВ, що свідчить про модифікацію електронної структури. У системі $Zn_{1-x}La_xFe_2O_{4+\delta}$ ширина забороненої зони також знижується, проте менш виражено (до 2.13 еВ), що вказує на слабший вплив на електронну підсистему в порівнянні з Al^{3+} .

7. Магнітні властивості зазнали значних змін після введення Al^{3+} та La^{3+} , що підтверджується даними феромагнітного резонансу (ФМР) та вібраційної магнітометрії. Намагніченість насичення (M_s) зростає зі збільшенням концентрації легуючих елементів, досягаючи максимальних значень при $x = 0.15$ (35.7 емо/г для Al та 35.1 емо/г для La). Водночас коерцитивна сила значно зростає у La-заміщених системах і досягає 683 Е у

$Zn_{0.80}La_{0.20}Fe_2O_{4\pm\delta}$, що свідчить про посилення анізотропії та зміну магнітного впорядкування.

8. Дані мессбауерівської спектроскопії підтвердили, що Fe^{3+} займає тетраедричні та октаедричні позиції в структурі шпінелі. Наявність двох секстетів у спектрі свідчить про існування двох нееквівалентних положень заліза, що узгоджується з моделлю часткового заміщення Zn^{2+} . Аналіз показав, що структура набуває властивостей, подібних до маггеміту, з можливою хімічною формулою $(Zn^{2+}_{0.85}Fe^{3+}_{0.15})[La^{3+}_{0.15}Fe^{3+}_{1.85}]O_{4.075}$.

9. Отже, заміна Zn^{2+} на Al^{3+} та La^{3+} у $ZnFe_2O_4$ дозволяє цілеспрямовано змінювати фізико-хімічні характеристики матеріалу. Введення Al^{3+} сприяє зменшенню ширини забороненої зони та росту кристалітів, що може бути корисним для застосування в електронних пристроях. Натомість La^{3+} значно підвищує коерцитивну силу, що робить цей матеріал перспективним для використання у магнітних носіях, сенсорах і пристроях з магнітною пам'яттю.

ВИСНОВКИ

1. У ході дослідження було здійснено комплексний аналіз синтезу, структурних, магнітних, оптичних і термічних властивостей наноструктурованих шпінелевих оксидів $Zn_{(1-x)}(Me^{3+})Mn_2O_{4\pm\delta}$ та $Zn_{(1-x)}(Me^{3+})Fe_2O_{4\pm\delta}$ із частковою заміною цинку на кобальт, алюміній і лантан. Встановлено, що формування фази шпінелі відбувається вже на стадії процесу горіння розчину, що підтверджується даними порошкової рентгенівської дифракції на ІЧ спектроскопії.
2. Розмір кристалітів та дефекти в структурі регулюється в широкому діапазоні температурою прожарювання зразків. Для фази $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_{4\pm\delta}$ від 6 нм (без попереднього прокалювання) до 75 нм (при 1000 °C).
3. Дослідженні зразки мають розвинену площу поверхні та високу пористість, що може бути перспективним при використанні їх в каталізі та в якості електродного матеріалу.
4. ШЗЗ слабо залежить від температури синтезу, але залежить від складу зразу і варіюється в межах від 1.6 eV до 2.2 eV для манганітних та феритних зразків.
5. Манганіти структури шпінелі мають дуже високу фазову стабільність при заміщенні та термообробці. Навіть при неізоморфному неізовалентному заміщенні катіонів вона зберігається через можливість Мангану знаходитись в різних ступенях окиснення для збереження електронейтральності, що підтверджується даними ДТА/ТГ та рентгенівської дифракцію порошку. Ці дані вказують на можливість існування твердих розчинів заміщення в досліджуваних системах, що дозволить варіювати фізичні властивості в дуже широкому діапазоні. Система має $ZnFe_2O_4$ набагато меншу стабільність при заміщенні (система з Лантаном починає фоормувати фазу перовськіту вже при 20% заміщення.)

6. При заміщенні Zn^{2+} на Me^{3+} в структурі $ZnFe_2O_4$ відбувається перехід від суперпарамагнетизму до феримагнетизму. Зі збільшенням ступеня заміщення зростає коерцитивна сила, залишкова намагніченість зразків, що підтверджується даними магнітних досліджень.

ПОДАЛЬШІ НАПРЯМКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження системи $Zn_{1-x}Co_xMn_2O_{4+\delta}$ на можливість роздільного керування дефектністю мікрокристалітів та їх розміром за рахунок витримки в печі при різних температурах. Вивчення впливу заміщення неізоморфними великими катіонами на розмір дифрагуючих кристалітів та встановлення кордонів існування цієї фази для визначення можливості існування твердих розчинів заміщення. Надалі потрібно вивчати отриману магнетичну структуру на температурну стабільність та можливість іонної провідності за Fe^{2+} .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2010, ISBN: 9780521886697.
- [2] S. Arcaro and J. Venturini, “Magnetic, electrical, and optical properties of ferrites,” in *Modern Ferrites in Engineering: Synthesis, Processing and Cutting-Edge Applications*, Cham, Switzerland: Springer, 2021, pp. 25–47, doi : 10.1007/978-3-030-78988-6_3.
- [3] B. I. Kharisov, H. R. Dias, O. V. Kharissova, V. M. Jiménez-Pérez, B. O. Pérez, and B. M. Flores, “Iron-containing nanomaterials: Synthesis, properties, and environmental applications,” *RSC Adv.*, vol. 2, p. 9325, 2012, doi : 10.1039/c2ra20812a.
- [4] P. Dhiman, G. Rana, D. Goyal, and A. Goyal, “Basics of ferrites: Types and structures,” in *Ferrites and Multiferroics: Fundamentals to Applications*, Cham, Switzerland: Springer, 2021, pp. 1–25, doi : 10.1007/978-981-16-7454-9_1.
- [5] A. K. Singh, M. G. H. Zaidi, P. L. Sah, and R. Saxena, “A review on classification of various ferrite particles on the basis of crystal structure,” *Eur. J. Adv. Eng. Technol.*, vol. 5, pp. 350–354, 2018.
- [6] S. Chattopadhyay, A. Bandyopadhyay, and M. Nath, “Physics of ferrite ceramics,” in *Ceramic Science and Engineering*, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2022, pp. 165–185, doi : 10.1016/B978-0-323-89956-7.00009-7.
- [7] A. Okamoto, “The invention of ferrites and their contribution to the miniaturization of radios,” in *Proc. 2009 IEEE Globecom Workshops*, Honolulu, HI, USA, Nov. 30–Dec. 4, 2009, pp. 1–6, doi : 10.1109/GLOCOMW.2009.5360693.
- [8] M. M. Barakat, M. A. Henaish, S. A. Olofa, and A. Tawfik, “Sintering behaviour of the spinel ferrite system $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$,” *J. Therm. Anal.*, vol. 37, pp. 241–248, 1991, doi : 10.1007/BF02055926.

- [9] A. Younes, N. Kherrouba, and A. Bouamer, "Magnetic, optical, structural and thermal properties of copper ferrite nanostructured synthesized by mechanical alloying," *Micro Nano Lett.*, vol. 16, pp. 251–256, 2021, doi : 10.1049/mna2.12040.
- [10] A. K. M. Akther Hossain, T. S. Biswas, T. Yanagida, H. Tanaka, H. Tabata, and T. Kawai, "Investigation of structural and magnetic properties of polycrystalline $\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.50-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, pp. 461–467, 2010, doi : 10.1016/j.matchemphys.2009.11.040.
- [11] R. Kumar, R. Kumar, P. K. Sahoo, M. Singh, and A. Soam, "Synthesis of nickel ferrite for supercapacitor application," *Mater. Today Proc.*, vol. 67, pp. 1001–1004, 2022, doi : 10.1016/j.matpr.2022.05.433.
- [12] G. Chen, J. Chen, W. Pei, Y. Lu, Q. Zhang, Q. Zhang, and Y. He, "Bismuth ferrite materials for solar cells: Current status and prospects," *Mater. Res. Bull.*, vol. 110, pp. 39–49, 2019, doi : 10.1016/j.materresbull.2018.10.011.
- [13] T. Tatarchuk, M. Bououdina, J. Judith Vijaya, and L. J. Kennedy, "Spinel ferrite nanoparticles: Synthesis, crystal structure, properties, and perspective applications," in *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: Selected Proceedings of the 4th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016)*, Lviv, Ukraine, Aug. 24–27, 2016, Berlin/Heidelberg, Germany: Springer International Publishing, 2017, pp. 305–325, doi : 10.1007/978-3-319-56422-7_22.
- [14] T. N. Pham, T. Q. Huy, and A.-T. Le, "Spinel ferrite (AFe_2O_4)-based heterostructured designs for lithium-ion battery, environmental monitoring, and biomedical applications," *RSC Adv.*, vol. 10, pp. 31622–31661, 2020, doi : 10.1039/D0RA05133K.

- [15] X. Mou, Z. Ali, S. Li, and N. He, "Applications of magnetic nanoparticles in targeted drug delivery system," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, pp. 54–62, 2015, doi : 10.1166/jnn.2015.9585.
- [16] S. J. Mattingly, M. G. O'Toole, K. T. James, G. J. Clark, and M. H. Nantz, "Magnetic nanoparticle-supported lipid bilayers for drug delivery," *Langmuir*, vol. 31, pp. 3326–3332, 2015, doi : 10.1021/la504830z.
- [17] G. Mikhaylov, U. Mikac, M. Butinar, V. Turk, B. Turk, S. Psakhie, and O. Vasiljeva, "Theranostic applications of an ultra-sensitive T1 and T2 magnetic resonance contrast agent based on cobalt ferrite spinel nanoparticles," *Cancers*, vol. 14, p. 4026, 2022, doi : 10.3390/cancers14164026.
- [18] N. Lee, D. Yoo, D. Ling, M. H. Cho, T. Hyeon, and J. Cheon, "Iron oxide based nanoparticles for multimodal imaging and magnetoresponsive therapy," *Chem. Rev.*, vol. 115, pp. 10637–10689, 2015, doi : 10.1021/acs.chemrev.5b00112.
- [19] M. B. Polla, O. R. K. Montedo, and S. Arcaro, "Nanomaterials for magnetic hyperthermia," in *Technological Applications of Nanomaterials*, Cham, Switzerland: Springer, 2022, pp. 165–183, doi : 10.1007/978-3-030-86901-4_10.
- [20] X. Liu, et al., "Magnetic nanomaterials-mediated cancer diagnosis and therapy," *Prog. Biomed. Eng.*, vol. 4, p. 012005, 2022, doi : 10.1088/2516-1091/ac3111.
- [21] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, "Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 481–494, 2009, doi : 10.1039/B802654H.
- [22] R. Tandon, N. Tandon, and S. M. Patil, "Overview on magnetically recyclable ferrite nanoparticles: Synthesis and their applications in coupling and multicomponent reactions," *RSC Adv.*, vol. 11, pp. 29333–29353, 2021, doi : 10.1039/D1RA03874E.

- [23] S. Qiao, N. Zhang, H. Wu, and M. Hanas, "Based on MFe_2O_4 NPs catalyzed multicomponent reactions: Green and efficient strategy in synthesis of heterocycles," *Synth. Commun.*, vol. 51, pp. 2873–2891, 2021, doi : 10.1080/00397911.2021.1957112.
- [24] A.-H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, pp. 1222–1244, 2007, doi : 10.1002/anie.200602866.
- [25] P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchhoff, and T. C. Williamson, "The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry," *Catal. Today*, vol. 55, pp. 11–22, 2000, doi : 10.1016/S0920-5861(99)00222-9.
- [26] A. Vaccari, "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays," *Catal. Today*, vol. 41, pp. 53–71, 1998, doi : 10.1016/S0920-5861(98)00038-8.
- [27] A. P. Ingle, A. K. Chandel, R. Philippini, S. E. Martiniano, and S. S. da Silva, "Advances in nanocatalysts mediated biodiesel production: A critical appraisal," *Symmetry*, vol. 12, p. 256, 2020, doi : 10.3390/sym12020256.
- [28] M. Zou, Y. Qi, R. Qu, G. Al-Basher, X. Pan, Z. Wang, Z. Huo, and F. Zhu, "Effective degradation of 2,4-dihydroxybenzophenone by zero-valent iron powder (Fe^0)-activated persulfate in aqueous solution: Kinetic study, product identification and theoretical calculations," *Sci. Total Environ.*, vol. 771, p. 144743, 2021, doi : 10.1016/j.scitotenv.2020.144743.
- [29] A. Corma and H. Garcia, "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, p. 2096, 2008, doi : 10.1039/b707314n.
- [30] S. E. Davis, M. S. Ide, and R. J. Davis, "Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles," *Green Chem.*, vol. 15, pp. 17–45, 2013, doi : 10.1039/C2GC36441G.

- [31] C. W. Lim and I. S. Lee, "Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions," *Nano Today*, vol. 5, pp. 412–434, 2010, doi : 10.1016/j.nantod.2010.08.008.
- [32] M. Amiri, K. Eskandari, and M. Salavati-Niasari, "Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application," *Adv. Colloid. Interface Sci.*, vol. 271, p. 101982, 2019, doi : 10.1016/j.cis.2019.07.003.
- [33] M. B. Gawande, P. S. Branco, and R. S. Varma, "Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, p. 3371, 2013, doi : 10.1039/c3cs35480f.
- [34] S. Patil, R. Tandon, and N. Tandon, "A current research on silica coated ferrite nanoparticle and their application: Review," *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, p. 100063, 2021, doi : 10.1016/j.crgsc.2021.100063.
- [35] S. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Liu, and Y. Deng, "Sono-chemical formation of iron oxide nanoparticles in ionic liquids for magnetic liquid marble," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 5132, 2012, doi : 10.1039/c2cp23675c.
- [36] M. M. Rashad, S. Soltan, A. A. Ramadan, M. F. Bekheet, and D. A. Rayan, "Investigation of the structural, optical and magnetic properties of $\text{CuO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites synthesized via simple microemulsion method," *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 12237–12245, 2015, doi : 10.1016/j.ceramint.2015.06.046.
- [37] I.-C. Masthoff, M. Kraken, D. Mauch, D. Menzel, J. A. Munevar, E. Baggio Saitovitch, F. J. Litterst, and G. Garnweitner, "Study of the growth process of magnetic nanoparticles obtained via the non-aqueous sol–gel method," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, pp. 4705–4714, 2014, doi : 10.1007/s10853-014-8160-0.
- [38] S. Thakur, R. Rai, and S. Sharma, "Structural characterization and magnetic study of NiFexO_4 synthesized by co-precipitation method,"

- Mater. Lett.*, vol. 139, pp. 368–372, 2015, doi : 10.1016/j.matlet.2014.10.014.
- [39] Z. Zi, Y. Sun, X. Zhu, Z. Yang, J. Dai, and W. Song, "Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 1251–1255, 2009, doi : 10.1016/j.jmmm.2008.11.004.
- [40] G. Nabyouni, M. Julae, D. Ghanbari, P. C. Aliabadi, and N. Safaie, "Room temperature synthesis and magnetic property studies of Fe_3O_4 nanoparticles prepared by a simple precipitation method," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 599–603, 2015, doi : 10.1016/j.jiec.2014.03.025.
- [41] A. K. Mondal, S. Chen, D. Su, K. Kretschmer, H. Liu, and G. Wang, "Microwave synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and their lithium storage properties: A comparative study," *J. Alloys Compd.*, vol. 648, pp. 732–739, 2015, doi : 10.1016/j.jallcom.2015.07.060.
- [42] M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, and I. Milosevic, "Magnetic properties of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 183–187, 2014, doi : 10.1016/j.apsusc.2014.08.193.
- [43] E. Darezereshki, F. Bakhtiari, M. Alizadeh, A. Behrad Vakylabad, and M. Ranjbar, "Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 15, pp. 91–97, 2012, doi : 10.1016/j.mssp.2011.09.009.
- [44] L. B. Zakiyah, E. Saion, N. M. Al-Hada, E. Gharibshahi, A. Salem, N. Soltani, and S. Gene, "Up-scalable synthesis of size-controlled copper ferrite nanocrystals by thermal treatment method," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, pp. 564–569, 2015, doi : 10.1016/j.mssp.2015.07.027.
- [45] Z. Zhang, G. Yao, X. Zhang, J. Ma, and H. Lin, "Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction," *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 4523–4530, 2015, doi : 10.1016/j.ceramint.2014.11.147.

- [46] M. Kurian, D. S. Nair, and A. M. Rahnamol, "Influence of the synthesis conditions on the catalytic efficiency of NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles towards the wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 111, pp. 591–604, 2014, doi : 10.1007/s11144-013-0667-x.
- [47] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, and P. Stroeve, "Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles," *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 2209–2211, 1996, doi : 10.1021/cm960157j.
- [48] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. Na, "Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 12798–12801, 2001, doi : 10.1021/ja016812s.
- [49] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li, "Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 273–279, 2004, doi : 10.1021/ja0380852.
- [50] A. B. Chin and I. I. Yaacob, "Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 191, pp. 235–237, 2007, doi : 10.1016/j.jmatprotec.2007.03.011.
- [51] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, and M. A. López-Quintela, "Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method," *Colloids Surf. A Phys. Eng. Asp.*, vol. 288, pp. 44–51, 2006, doi : 10.1016/j.colsurfa.2006.04.027.
- [52] J. Wang, J. Sun, Q. Sun, and Q. Chen, "One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe_3O_4 nanoparticles with improved magnetic properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 38, pp. 1113–1118, 2003, doi : 10.1016/S0025-5408(03)00129-6.
- [53] J. H. Bang and K. S. Suslick, "Sono-chemical synthesis of nanosized hollow hematite," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 2242–2243, 2007, doi : 10.1021/ja0676657.

- [54] J. Pinkas, V. Reichlova, R. Zboril, Z. Moravec, P. Bezdicka, and J. Matejkova, "Sono-chemical synthesis of amorphous nanoscopic iron(III) oxide from $\text{Fe}(\text{Acac})_3$," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, pp. 257–264, 2008, doi : 10.1016/j.ultsonch.2007.03.009.
- [55] R. Vijayakumar, Y. Koltypin, I. Felner, and A. Gedanken, "Sono-chemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe_3O_4 particles," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 286, pp. 101–105, 2000, doi : 10.1016/S0921-5093(00)00647-X.
- [56] V. R. Bhagwat, A. V. Humbe, S. D. More, and K. M. Jadhav, "Sol–gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 248, p. 114388, 2019, doi : 10.1016/j.mseb.2019.114388.
- [57] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, and C. Muthamizhchelvan, "Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles via sol–gel auto-combustion method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, pp. 2204–2207, 2011, doi : 10.1016/j.materresbull.2011.09.010.
- [58] J. Xu, H. Yang, W. Fu, K. Du, Y. Sui, J. Chen, Y. Zeng, M. Li, and G. Zou, "Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 309, pp. 307–311, 2007, doi : 10.1016/j.jmmm.2006.07.037.
- [59] M. A. Almessiere, Y. Slimani, I. A. Auwal, S. E. Shirsath, M. A. Gondal, M. Sertkol, and A. Baykal, "Biosynthesis effect of Moringa oleifera leaf extract on structural and magnetic properties of Zn doped Ca-Mg nano-spinel ferrites," *Arab. J. Chem.*, vol. 14, p. 103261, 2021, doi : 10.1016/j.arabjc.2021.103261.
- [60] Y. Yulizar, I. Abdullah, R. Marcony Surya, N. Parwati, and D. O. B. Apriandanu, "Two-phase synthesis of NiCo_2O_4 nanoparticles using *Bryophyllum pinnatum* (Lam) Oken leaf extract with superior catalytic

- reduction of 2,4,6-trinitrophenol," *Mater. Lett.*, vol. 311, p. 131465, 2022, doi : 10.1016/j.matlet.2021.131465.
- [61] H. Qin, Y. He, P. Xu, D. Huang, Z. Wang, H. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, Q. Tian, and C. Wang, "Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 294, p. 102486, 2021, doi : 10.1016/j.cis.2021.102486.
- [62] A. H. Cahyana, A. R. Liandi, Y. Yulizar, Y. Romdoni, and T. P. Wendari, "Green synthesis of CuFe₂O₄ nanoparticles mediated by *Morus alba* L. leaf extract: Crystal structure, grain morphology, particle size, magnetic and catalytic properties in Mannich reaction," *Ceram. Int.*, vol. 47, pp. 21373–21380, 2021, doi : 10.1016/j.ceramint.2021.04.146.
- [63] F. Meshkani and M. Rezaei, "Preparation of nanocrystalline metal (Cr, Al, Mn, Ce, Ni, Co and Cu) modified ferrite catalysts for the high temperature water gas shift reaction," *Renew. Energy*, vol. 74, pp. 588–598, 2015, doi : 10.1016/j.renene.2014.08.037.
- [64] A. Khan, P. Chen, P. Boolchand, and P. Smirniotis, "Modified nano-crystalline ferrites for high-temperature WGS membrane reactor applications," *J. Catal.*, vol. 253, pp. 91–104, 2008, doi : 10.1016/j.jcat.2007.10.018.
- [65] G. K. Reddy, K. Gunasekara, P. Boolchand, and P. G. Smirniotis, "Cr- and Ce-doped ferrite catalysts for the high temperature water–gas shift reaction: TPR and Mossbauer spectroscopic study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 920–930, 2011, doi : 10.1021/jp102959p.
- [66] T. Cai, H. Huang, W. Deng, Q. Dai, W. Liu, and X. Wang, "Catalytic combustion of 1,2-dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co₃O₄ catalysts," *Appl. Catal. B*, vol. 166–167, pp. 393–405, 2015, doi : 10.1016/j.apcatb.2014.10.047.
- [67] Q. He, Z. Wu, L. Zeng, and C. Huang, "One-pot synthesis and characterization of platinum-coated magnetite nanoparticles for magnetosensitive catalyst," *Sens. Mater.*, vol. 24, pp. 233–244, 2012.

- [68] B. R. Vaddula, A. Saha, J. Leazer, and R. S. Varma, "A simple and facile Heck-type arylation of alkenes with diaryliodonium salts using magnetically recoverable Pd-catalyst," *Green Chem.*, vol. 14, p. 2133, 2012, doi : 10.1039/c2gc35673b.
- [69] N. A. Neto, L. E. D. Nascimento, M. Correa, F. Bohn, M. R. D. Bomio, and F. V. D. Motta, "Characterization and photocatalytic application of Ce⁴⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Ni²⁺ doped Fe₃O₄ magnetic nanoparticles obtained by the co-precipitation method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 242, p. 122489, 2020, doi : 10.1016/j.matchemphys.2019.122489.
- [70] D. A. Petrov, R. D. Ivantsov, S. M. Zharkov, D. A. Velikanov, M. S. Molokeev, C.-R. Lin, C.-T. Tso, H.-S. Hsu, Y.-T. Tseng, E.-S. Lin, et al., "Magnetic and magneto-optical properties of Fe₃O₄ nanoparticles modified with Ag," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 493, p. 165692, 2020, doi : 10.1016/j.jmmm.2019.165692.
- [71] Y. Yang, K. Jiang, J. Guo, J. Li, X. Peng, B. Hong, X. Wang, and H. Ge, "Facile fabrication of Au/Fe₃O₄ nanocomposites as excellent nanocatalyst for ultrafast recyclable reduction of 4-nitrophenol," *Chem. Eng. J.*, vol. 381, p. 122596, 2020, doi : 10.1016/j.cej.2019.122596.
- [72] S. Ullah Rather and O. M. Lemine, "Effect of Al doping in zinc ferrite nanoparticles and their structural and magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 812, p. 152058, 2020, doi : 10.1016/j.jallcom.2019.152058.
- [73] P. Shikha, T. S. Kang, and B. S. Randhawa, "Mn doping induced physico-chemical changes in La Ce ferrite nanofabricated by ionic liquid assisted hydrothermal route," *J. Alloys Compd.*, vol. 701, pp. 788–796, 2017, doi : 10.1016/j.jallcom.2017.01.138.
- [74] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu, and J. L. Duan, "Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 1838–1842, 2009, doi : 10.1016/j.jmmm.2008.11.098.

- [75] L. Yang, Y. Zhang, X. Liu, X. Jiang, Z. Zhang, T. Zhang, and L. Zhang, "The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo Red and methyl blue on magnetic MnFe_2O_4 ," *Chem. Eng. J.*, vol. 246, pp. 88–96, 2014, doi : 10.1016/j.cej.2014.02.044.
- [76] S. Rahman, K. Nadeem, M. Anis-ur-Rehman, M. Mumtaz, S. Naeem, and I. Letofsky-Papst, "Structural and magnetic properties of ZnMg-ferrite nanoparticles prepared using the co-precipitation method," *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. 5235–5239, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.12.023.
- [77] K. Nejati and R. Zabihi, "Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method," *Chem. Cent. J.*, vol. 6, p. 23, 2012, doi: 10.1186/1752-153X-6-23.
- [78] G. Allaedini, S. M. Tasirin, and P. Aminayi, "Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal method," *Int. Nano Lett.*, vol. 5, pp. 183–186, 2015, doi: 10.1007/s40089-015-0153-8.
- [79] W. Lv, B. Liu, Z. Luo, X. Ren, and P. Zhang, "XRD studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sono-chemical method," *J. Alloys Compd.*, vol. 465, pp. 261–264, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.10.049.
- [80] A. Goyal, S. Bansal, P. Samuel, V. Kumar, and S. Singhal, "CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O₄ ferrite nanoparticles engineered by sol–gel technology: An expert and versatile catalyst for the reduction of nitroaromatic compounds," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 18848–18860, 2014, doi: 10.1039/C4TA03900A.
- [81] G. Singh and S. Chandra, "Electrochemical performance of MnFe_2O_4 nano-ferrites synthesized using thermal decomposition method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 4058–4066, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.181.
- [82] D. R. S. Gangaswamy, M. C. Varma, S. Bharadwaj, K. Sambasiva Rao, and K. H. Rao, "Comparison study of structural and magnetic properties

- of magnesium-substituted nickel–zinc ferrites synthesized by solid-state and sol–gel routes," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 28, pp. 3599–3606, 2015, doi: 10.1007/s10948-015-3188-1.
- [83] A. Manikandan, R. Sridhar, S. Arul Antony, and S. Ramakrishna, "A simple Aloe Vera plant-extracted microwave and conventional combustion synthesis: Morphological, optical, magnetic and catalytic properties of CoFe_2O_4 nanostructures," *J. Mol. Struct.*, vol. 1076, pp. 188–200, 2014, doi: 10.1016/j.molstruc.2014.07.054.
- [84] M. Kooti and M. Afshari, "Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes," *Sci. Iran.*, vol. 19, pp. 1991–1995, 2012, doi: 10.1016/j.scient.2012.05.005.
- [85] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, and O. V. Kharissova, "Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis," *Arab. J. Chem.*, vol. 12, pp. 1234–1246, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.10.049.
- [86] N. Velinov, K. Koleva, T. Tsoncheva, E. Manova, D. Paneva, K. Tenchev, B. Kunev, and I. Mitov, "Nanosized $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite as catalyst for methanol decomposition: Effect of preparation procedure," *Catal. Commun.*, vol. 32, pp. 41–46, 2013, doi: 10.1016/j.catcom.2012.12.002.
- [87] J.-C. Lou and C.-K. Chang, "Catalytic oxidation of CO over a catalyst produced in the ferrite process," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 23, pp. 1024–1032, 2006, doi: 10.1089/ees.2006.23.1024.
- [88] Y. L. N. Murthy, B. S. Diwakar, B. Govindh, K. Nagalakshmi, I. V. K. Viswanath, and R. Singh, "Nano copper ferrite: A reusable catalyst for the synthesis of α,β -unsaturated ketones," *J. Chem. Sci.*, vol. 124, pp. 639–645, 2012, doi: 10.1007/s12039-012-0258-9.
- [89] L. S. Hegedus, P. M. Kendall, S. M. Lo, and J. R. Sheats, "Alkylation of acid chlorides by alkylrhodium(I) complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, pp. 5448–5452, 1975, doi: 10.1021/ja00852a020.

- [90] A. N. Kasatkin, A. N. Kulak, and G. A. Tolstikov, "Regioselective condensation of (1-alkoxy-2-butenyl)triisopropoxytitanium with carbonyl compounds," *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 34, p. 2238, 1985, doi: 10.1007/BF00963277.
- [91] S. Yang, C. Wu, H. Zhou, Y. Yang, Y. Zhao, C. Wang, W. Yang, and J. Xu, "An Ullmann C–O coupling reaction catalyzed by magnetic copper ferrite nanoparticles," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 355, pp. 53–58, 2013, doi: 10.1002/adsc.201200600.
- [92] A. Gharib, N. Noroozi Pesyan, L. Vojdani Fard, and M. Roshani, "Catalytic synthesis of α -aminonitriles using nano copper ferrite (CuFe_2O_4) under green conditions," *Org. Chem. Int.*, vol. 2014, p. 169803, 2014, doi: 10.1155/2014/169803.
- [93] T. Rahman, G. Borah, and P. K. Gogoi, "Spinel structured copper ferrite nanocatalyst with magnetic recyclability for oxidative decarboxylation of phenyl acetic acids," *Catal. Lett.*, vol. 150, pp. 2267–2272, 2020, doi: 10.1007/s10562-020-03131-0.
- [94] A. Al-Hunaiti, N. Al-Said, L. Halawani, M. A. Haija, R. Baqaien, and D. Taher, "Synthesis of magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles as green catalyst for toluene oxidation under solvent-free conditions," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, pp. 4945–4953, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.01.017.
- [95] S. D. Tapsale, K. M. Jadhav, D. V. Mane, and S. G. Patil, "Synthesis of metal spinel type of ferrite and used as a catalyst in organic reactions," *J. Pharm. Innov.*, vol. 7, pp. 215–217, 2018.
- [96] L. Y. Dolgykh, I. L. Stolyarchuk, L. A. Staraya, I. V. Vasylenko, Y. I. Pyatnitsky, and P. E. Strizhak, "Catalytic properties of CuFe_2O_4 in steam reforming of ethanol," *Theor. Exp. Chem.*, vol. 51, pp. 230–235, 2015, doi: 10.1007/s11237-015-9421-y.
- [97] G. Mitran, S. Chen, and D.-K. Seo, "Molybdenum-doped copper ferrites as active catalysts for alcohols oxidative coupling," *Materials*, vol. 12, p. 1871, 2019, doi: 10.3390/ma12111871.

- [98] W. Hu, D. Li, Y. Yang, T. Li, H. Chen, and P. Liu, "Copper ferrite supported gold nanoparticles as efficient and recyclable catalyst for liquid-phase ethanol oxidation," *J. Catal.*, vol. 357, pp. 108–117, 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2017.11.011.
- [99] X. Zhu, D. Yang, W. Wei, M. Jiang, L. Li, X. Zhu, J. You, and H. Wang, "Magnetic copper ferrite nanoparticles/TEMPO catalyzed selective oxidation of activated alcohols to aldehydes under ligand- and base-free conditions in water," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 64930–64935, 2014, doi: 10.1039/C4RA14152K.
- [100] S. Naghash-Hamed, N. Arsalani, and S. B. Mousavi, "Facile copper ferrite/carbon quantum dot magnetic nanocomposite as an effective nanocatalyst for reduction of para-nitroaniline and ortho-nitroaniline," *Nano Futur.*, vol. 6, p. 045003, 2022, doi: 10.1088/2399-1984/ac9a19.
- [101] R. Cheng, X. Fan, M. Wang, M. Li, J. Tian, and L. Zhang, "Facile construction of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst for enhanced visible-light hydrogen evolution," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 18990–18995, 2016, doi: 10.1039/C5RA27221A.
- [102] F. Shi, H. Shan, D. Li, X. Yin, J. Yu, and B. Ding, "A general strategy to fabricate soft magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanofibrous membranes as efficient and recyclable Fenton-such as catalysts," *J. Colloid. Interface Sci.*, vol. 538, pp. 620–629, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2018.12.028.
- [103] M. Jeddi, M. Rabbani, and A. Tarlani, "Fabrication of novel chlorophyll/ CuFe_2O_4 nanoparticles exploiting as photocatalyst for dye-scavenging under LED light," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 10547–10562, 2022, doi: 10.1007/s13762-022-04239-z.
- [104] T. J. Al-Musawi, N. Mengelizadeh, M. Taghavi, Z. Shehu, and D. Balarak, "Capability of copper–nickel ferrite nanoparticles loaded onto multi-walled carbon nanotubes to degrade Acid Blue 113 dye in the sonophotocatalytic treatment process," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, pp. 51703–51716, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-19460-z.

- [105] F. Papa, L. Patron, O. Carp, C. Paraschiv, and B. Ioan, "Catalytic activity of neodymium substituted zinc ferrites for oxidative conversion of methane," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 299, pp. 93–97, 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2008.10.036.
- [106] K. V. Koleva, N. I. Velinov, T. S. Tsoncheva, I. G. Mitov, and B. N. Kunev, "Preparation, structure and catalytic properties of ZnFe_2O_4 ," *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 45, pp. 434–439, 2013.
- [107] A. S. Singh, U. B. Patil, and J. M. Nagarkar, "Palladium supported on zinc ferrite: A highly active, magnetically separable catalyst for ligand free Suzuki and Heck coupling," *Catal. Commun.*, vol. 35, pp. 11–16, 2013, doi: 10.1016/j.catcom.2013.02.003.
- [108] K. Lv, G. Yan, G. Wang, Z. Chen, and J. Hu, "Palladium-decorated covalent organic framework supported on zinc ferrite as magnetic catalyst for Suzuki reaction and p-nitrophenol reduction," *Catal. Lett.*, pp. 1–6, 2022, doi: 10.1007/s10562-022-04113-0.
- [109] A. S. Singh, S. S. Shendage, and J. M. Nagarkar, "Palladium supported on zinc ferrite: An efficient catalyst for ligand free C–C and C–O cross coupling reactions," *Tetrahedron Lett.*, vol. 54, pp. 6319–6323, 2013, doi: 10.1016/j.tetlet.2013.09.027.
- [110] A. Hareendran, E. Dais, D. Shinoy, S. Srikrupa, G. M. Shibu, and M. Kurian, "Nitrogen- and sulfur-doped zinc ferrite nanoparticles as efficient heterogeneous catalysts in advanced oxidation processes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 161, p. 110398, 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110398.
- [111] M. L. Baynosa, A. H. Mady, V. Q. Nguyen, D. R. Kumar, M. S. Sayed, D. Tuma, and J.-J. Shim, "Eco-friendly synthesis of recyclable mesoporous zinc ferrite@reduced graphene oxide nanocomposite for efficient photocatalytic dye degradation under solar radiation," *J. Colloid. Interface Sci.*, vol. 561, pp. 459–469, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.11.018.

- [112] K. Charradi, Z. Ahmed, M. A. BenMoussa, Z. Beji, A. Brahmia, I. Othman, M. A. Haija, R. Chtourou, and S. M. A. S. Keshk, "A facile approach for the synthesis of spinel zinc ferrite/cellulose as an effective photocatalyst for the degradation of methylene blue in aqueous solution," *Cellulose*, vol. 29, pp. 2565–2576, 2022, doi: 10.1007/s10570-021-04334-3.
- [113] M. Kumar, H. S. Dosanjh, and H. Singh, "Synthesis of spinel ZnFe_2O_4 modified with SDS via low temperature combustion method and adsorption behaviour of crystal violet dye," *Asian J. Chem.*, vol. 29, pp. 2057–2064, 2017, doi: 10.14233/ajchem.2017.20827.
- [114] M. Kumar, H. S. Dosanjh, and H. Singh, "Magnetic zinc ferrite–chitosan bio-composite: Synthesis, characterization and adsorption behavior studies for cationic dyes in single and binary systems," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, pp. 880–898, 2018, doi: 10.1007/s10904-017-0752-0.
- [115] C. Cai, J. Liu, Z. Zhang, Y. Zheng, and H. Zhang, "Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc ferrite (ZnFe_2O_4) catalyst with the assistance of persulfate," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 165, pp. 42–52, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.03.026.
- [116] P. V. Kumar, M. P. Short, S. Yip, B. Yildiz, and J. C. Grossman, "High surface reactivity and water adsorption on $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 5678–5683, 2013, doi: 10.1021/jp309434a.
- [117] N. V. R. A. Dharanipragada, V. V. Galvita, H. Poelman, L. C. Buelens, C. Detavernier, and G. B. Marin, "Bifunctional Co- and Ni-ferrites for catalyst-assisted chemical looping with alcohols," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 222, pp. 59–72, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.067.
- [118] A. Urda, A. Herraiz, Á. Rédey, and I.-C. Marcu, "Co and Ni ferros spinels as catalysts for propane total oxidation," *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 1651–1655, 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2009.05.002.

- [119] S. Keskin, M. Çıtlakoğlu, S. Akbayrak, and S. Kaya, "Magnetically separable nickel ferrite supported palladium nanoparticles: Highly reusable catalyst in Sonogashira cross-coupling reaction," *J. Colloid. Interface Sci.*, vol. 623, pp. 574–583, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2022.05.056.
- [120] F. M. Moghaddam, G. Tavakoli, and H. R. Rezvani, "A copper-free Sonogashira reaction using nickel ferrite as catalyst in water," *Catal. Commun.*, vol. 60, pp. 82–87, 2015, doi: 10.1016/j.catcom.2014.11.018.
- [121] H. Alinezhad, K. Pakzad, and M. Nasrollahzadeh, "Efficient Sonogashira and A3 coupling reactions catalyzed by biosynthesized magnetic Fe₃O₄@Ni nanoparticles from Euphorbia maculata extract," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 34, pp. 945–951, 2020, doi: 10.1002/aoc.5473.
- [122] M. B. Gawande, A. K. Rathi, P. S. Branco, I. D. Nogueira, A. Velhinho, J. J. Shrikhande, U. U. Indulkar, R. V. Jayaram, C. A. A. Ghumman, N. Bundaleski, et al., "Regio- and chemoselective reduction of nitroarenes and carbonyl compounds over recyclable magnetic ferrite–nickel nanoparticles (Fe₃O₄Ni) by using glycerol as a hydrogen source," *Chem.–A Eur. J.*, vol. 18, pp. 12628–12632, 2012, doi: 10.1002/chem.201202380.
- [123] A. M. Abu-Dief, I. F. Nassar, and W. H. Elsayed, "Magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles: Efficient, heterogeneous and reusable catalyst for synthesis of acetylferrocene chalcones and their anti-tumour activity," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 30, pp. 917–923, 2016, doi: 10.1002/aoc.3521.
- [124] B. Zeynizadeh, I. Mohammadzadeh, Z. Shokri, and S. A. Hosseini, "Synthesis and characterization of NiFe₂O₄@Cu nanoparticles as a magnetically recoverable catalyst for reduction of nitroarenes to arylamines with NaBH₄," *J. Colloid. Interface Sci.*, vol. 500, pp. 285–293, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.03.030.
- [125] F. M. Moghaddam, G. Tavakoli, and A. Aliabadi, "Application of nickel ferrite and cobalt ferrite magnetic nanoparticles in C–O bond formation:

- A comparative study between their catalytic activities," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 59142–59153, 2015, doi: 10.1039/C5RA08146G.
- [126] H. Ahankar, A. Ramazani, and S. W. Joo, "Magnetic nickel ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for the preparation of polyhydroquinoline derivatives under microwave irradiation in solvent-free conditions," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 42, pp. 2487–2500, 2016, doi: 10.1007/s11164-015-2163-6.
- [127] J. Safaei-Ghomi and M. A. Ghasemzadeh, "Zinc oxide nanoparticle promoted highly efficient one-pot three-component synthesis of 2,3-disubstituted benzofurans," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S1774–S1780, 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.06.030.
- [128] V. M. Joshi and R. P. Pawar, "Microwave assisted expeditious synthesis of bioactive polyhydroquinoline derivatives," *Eur. Chem. Bull.*, vol. 2, pp. 679–682, 2013.
- [129] L.-M. Wang, J. Sheng, L. Zhang, J.-W. Han, Z.-Y. Fan, H. Tian, and C.-T. Qian, "Facile Yb(OTf)₃ promoted one-pot synthesis of polyhydroquinoline derivatives through Hantzsch reaction," *Tetrahedron*, vol. 61, pp. 1539–1543, 2005, doi: 10.1016/j.tet.2004.11.079.
- [130] S. S. Katkar, P. H. Mohite, L. S. Gadekar, K. N. Vidhate, and M. K. Lande, "ZnO-Beta zeolite: As an effective and eco-friendly heterogeneous catalyst for the synthesis of benzothiazole derivatives," *Chin. Chem. Lett.*, vol. 21, pp. 421–425, 2010, doi: 10.1016/j.cclet.2009.10.020.
- [131] M. Z. Kassae, H. Masrouri, and F. Movahedi, "ZnO-nanoparticle-promoted synthesis of polyhydroquinoline derivatives via multicomponent Hantzsch reaction," *Mon. Für Chem.–Chem. Mon.*, vol. 141, pp. 317–322, 2010, doi: 10.1007/s00706-010-0252-1.
- [132] A. Bhagat, A. Kokkiripati, and B. Bhaduri, "Synthesis of silver nanoparticles anchored on nickel ferrite/oxidized-graphite composite for the efficient reduction of aqueous p-nitrophenol," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 143, p. 109806, 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109806.

- [133] J. Qu, T. Che, L. Shi, Q. Lu, and S. Qi, "A novel magnetic silica supported spinel ferrites NiFe_2O_4 catalyst for heterogeneous Fenton-such as oxidation of Rhodamine B," *Chin. Chem. Lett.*, vol. 30, pp. 1198–1203, 2019, doi: 10.1016/j.ccllet.2019.01.021.
- [134] S. A. Jadhav, M. V. Khedkar, S. B. Somvanshi, and K. M. Jadhav, "Magnetically retrievable nanoscale nickel ferrites: An active photocatalyst for toxic dye removal applications," *Ceram. Int.*, vol. 47, pp. 28623–28633, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.07.021.
- [135] N. Arumugham, A. Mariappan, J. Eswaran, S. Daniel, R. Kanthapazham, and P. Kathirvel, "Nickel ferrite-based composites and its photocatalytic application—A review," *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 8, p. 100156, 2022, doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100156.
- [136] K. Senapati and P. Phukan, "Magnetically separable CoFe_2O_4 nanocatalyst for aldol condensations of aldehydes and ketones," *Bull. Catal. Soc. India*, vol. 9, pp. 1–8, 2011.
- [137] A. I. Alharthi, I. U. Din, M. A. Alotaibi, and G. Centi, "Application of cobalt ferrite nanocatalysts for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation: Deciphering the role of metals cations distribution," *Ceram. Int.*, vol. 47, pp. 19234–19240, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.149.
- [138] F. Sadri, A. Ramazani, A. Massoudi, M. Khoobi, V. Azizkhani, R. Tarasi, L. Dolatyari, and B.-K. Min, "Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles as an efficient catalyst for the oxidation of alcohols to carbonyl compounds in the presence of Oxone as an oxidant," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 35, pp. 2029–2032, 2014, doi: 10.5012/bkcs.2014.35.7.2029.
- [139] P. B. Bhat, F. Inam, and B. R. Bhat, "Nickel hydroxide/cobalt–ferrite magnetic nanocatalyst for alcohol oxidation," *ACS Comb. Sci.*, vol. 16, pp. 397–402, 2014, doi: 10.1021/co500031b.
- [140] B. Paul, D. D. Purkayastha, and S. S. Dhar, "One-pot hydrothermal synthesis and characterization of CoFe_2O_4 nanoparticles and its application as magnetically recoverable catalyst in oxidation of alcohols

- by periodic acid,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 181, pp. 99–105, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.039.
- [141] A. Shaabani, Z. Hezarkhani, and M. K. Nejad, “Cr- and Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles supported on guanidine-modified graphene oxide as efficient and recyclable catalysts,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, pp. 96–112, 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0314-9.
- [142] M. Kooti and M. Afshari, “Molybdenum Schiff base complex covalently anchored to silica-coated cobalt ferrite nanoparticles as a novel heterogeneous catalyst for the oxidation of alkenes,” *Catal. Lett.*, vol. 142, pp. 319–325, 2012, doi: 10.1007/s10562-012-0770-z.
- [143] K. K. Senapati, S. Roy, C. Borgohain, and P. Phukan, “Palladium nanoparticle supported on cobalt ferrite: An efficient magnetically separable catalyst for ligand free Suzuki coupling,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 352, pp. 128–134, 2012, doi: 10.1016/j.molcata.2011.10.022.
- [144] M. Tsvetkov, J. Zaharieva, G. Issa, Z. Cherkezova-Zheleva, M. Nedyalkov, D. Paneva, T. Tsoncheva, and M. Milanova, “Cobalt ferrite modified with Hf(IV) as a catalyst for oxidation of ethyl acetate,” *Catal. Today*, vol. 357, pp. 541–546, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.007.
- [145] X.-N. Zhao, H.-C. Hu, F.-J. Zhang, and Z.-H. Zhang, “Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticle immobilized N-propyl diethylenetriamine sulfamic acid as an efficient and recyclable catalyst for the synthesis of amides via the Ritter reaction,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 482, pp. 258–265, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2014.06.006.
- [146] M. Kooti and E. Nasiri, “Phosphotungstic acid supported on silica-coated CoFe₂O₄ nanoparticles: An efficient and magnetically-recoverable catalyst for N-formylation of amines under solvent-free conditions,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 406, pp. 168–177, 2015, doi: 10.1016/j.molcata.2015.05.009.

- [147] R. M. Borade, S. B. Kale, S. U. Tekale, K. M. Jadhav, and R. P. Pawar, "Cobalt ferrite magnetic nanoparticles as highly efficient catalyst for the mechanochemical synthesis of 2-aryl benzimidazoles," *Catal. Commun.*, vol. 159, p. 106349, 2021, doi: 10.1016/j.catcom.2021.106349.
- [148] N. Ali, A. Said, F. Ali, F. Raziq, Z. Ali, M. Bilal, L. Reinert, T. Begum, and H. M. N. Iqbal, "Photocatalytic degradation of Congo Red dye from aqueous environment using cobalt ferrite nanostructures: Development, characterization, and photocatalytic performance," *Water Air Soil. Pollut.*, vol. 231, p. 50, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-4410-8.
- [149] N. Ali, F. Ali, A. Said, T. Begum, M. Bilal, A. Rab, Z. A. Sheikh, H. M. N. Iqbal, and I. Ahmad, "Characterization and deployment of surface-engineered cobalt ferrite nanospheres as photocatalyst for highly efficient remediation of Alizarin Red S dye from aqueous solution," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, pp. 5063–5073, 2020, doi: 10.1007/s10904-020-01654-y.
- [150] M. M. Naik, M. Vinuth, K. Karthik, B. Suresha, G. Nagaraju, and H. R. Sujatha, "Photocatalytic degradation of dyes by cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol–gel method," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2274, p. 040004, 2020, doi: 10.1063/5.0022559.
- [151] D. Chahar, S. Taneja, S. Bisht, S. Kesarwani, P. Thakur, A. Thakur, and P. B. Sharma, "Photocatalytic activity of cobalt substituted zinc ferrite for the degradation of methylene blue dye under visible light irradiation," *J. Alloys Compd.*, vol. 851, p. 156878, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156878.
- [152] V. G. Jadhav, S. A. Sarode, and J. M. Nagarkar, "Palladium on manganese ferrite: An efficient catalyst for ligand free decarboxylative Sonogashira reaction with arene diazonium tetrafluoroborate," *Tetrahedron Lett.*, vol. 56, pp. 1771–1774, 2015, doi: 10.1016/j.tetlet.2015.02.029.

- [153] G. Elmaci, D. Ozer, and B. Zumreoglu-Karan, "Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol by using manganese ferrite supported-manganese oxide nanocomposite catalyst," *Catal. Commun.*, vol. 89, pp. 56–59, 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2016.10.027.
- [154] N. M. Deraz and S. Shaban, "Optimization of catalytic, surface and magnetic properties of nanocrystalline manganese ferrite," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, pp. 173–179, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.200
- [155] L. Mateus, A. Torres-Alcázar, M. V. López-Ramón, M. Á. Álvarez, and C. Moreno-Castilla, "Manganese ferrite solid nanospheres solvothermally synthesized as catalyst for peroxy monosulfate activation to degrade and mineralize para-nitrophenol: Study of operational variables and catalyst reutilization," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, p. 105192, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105192.
- [156] V. Hajdu, G. Muránszky, M. Nagy, E. Kopcsik, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Development of high-efficiency, magnetically separable palladium-decorated manganese-ferrite catalyst for nitrobenzene hydrogenation," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, p. 6535, 2022, doi: 10.3390/ijms23126535.
- [157] M. A. Nawi and S. Sabar, "Sheilatina photocatalytic decolourisation of Reactive Red 4 dye by an immobilised TiO₂/chitosan layer by layer system," *J. Colloid. Interface Sci.*, vol. 372, pp. 80–87, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.01.024.
- [158] T. Saba, F. Minhas, M. I. Malik, F. N. Talpur, A. Jabbar, and M. I. Bhangar, "Efficient removal of Reactive Orange 107 dye from aqueous media by shrimp shell derived chitosan functionalized magnetic nanoparticles," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 9, pp. 633–653, 2018, doi: 10.4236/ajac.2018.912046.
- [159] A. Chaudhari, T. Kaida, H. B. Desai, S. Ghosh, R. P. Bhatt, and A. R. Tanna, "Dye degradation and antimicrobial applications of manganese

- ferrite nanoparticles synthesized by plant extracts," *Chem. Phys. Impact*, vol. 5, p. 100098, 2022, doi: 10.1016/j.chphi.2022.100098.
- [160] S. Kour, R. Jasrotia, P. Puri, A. Verma, B. Sharma, V. P. Singh, R. Kumar, and S. Kalia, "Improving photocatalytic efficiency of MnFe_2O_4 ferrites via doping with $\text{Zn}^{2+}/\text{La}^{3+}$ ions: Photocatalytic dye degradation for water remediation," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, pp. 71527–71542, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-13147-7.
- [161] L.-B. Sun, J. Shen, F. Lu, X.-D. Liu, L. Zhu, and X.-Q. Liu, "Fabrication of solid strong bases with a molecular-level dispersion of lithium sites and high basic catalytic activity," *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 11299–11302, 2014, doi: 10.1039/C4CC04074K.
- [162] V. Polshettiwar and R. S. Varma, "Green chemistry by nano-catalysis," *Green Chem.*, vol. 12, p. 743, 2010, doi: 10.1039/b921171c.
- [163] S. Monajjemifar, F. Moeinpour, and F. S. Mohseni-Shahri, "Investigation into the catalytic performance of Cu(II) supported graphene quantum dots modified NiFe_2O_4 as a proficient nanocatalyst in the synthesis of propargylamines," *Catal. Lett.*, vol. 151, pp. 1444–1455, 2021, doi: 10.1007/s10562-020-03400-y.
- [164] A. H. Cahyana, A. R. Liandi, M. Maghdalena, R. T. Yunarti, and T. P. Wendari, "Magnetically separable Fe_3O_4 /graphene oxide nanocomposite: An efficient heterogeneous catalyst for spirooxindole derivatives synthesis," *Ceram. Int.*, vol. 48, pp. 18316–18323, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.090.
- [165] S. H. Almenia, A. A. Ismail, K. A. Alzahrani, and M. Aljahdali, "Design of mesoporous heterojunction $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ photocatalyst with superior photocatalytic degradation of tetracycline," *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 438, p. 114507, 2023, doi:10.1016/j.jphotochem.2022.114507.

- [166] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes, and A. Romano-Rodriguez, "Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 55, pp. 563–627, 2010, doi:10.1016/j.pmatsci.2010.02.001.
- [167] V. Blanco-Gutiérrez, M. J. Torralvo-Fernández, and R. Sáez-Puche, "Magnetic behavior of ZnFe₂O₄ nanoparticles: Effects of a solid matrix and the particle size," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 1789–1795, 2010, doi:10.1021/jp908395v.
- [168] Y. C. Chen, K. Xie, Y. Pan, and C. M. Zheng, "Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline LiMn₂O₄ prepared by a modified resorcinol–formaldehyde route," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 1445–1450, 2010, doi:10.1016/j.ssi.2010.08.011.
- [169] L. Tian and A. B. Yuan, "Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn₂O₄ in different aqueous electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 192, pp. 693–697, 2009, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.03.002.
- [170] B. Cui, H. Lin, Y. Z. Liu, J. B. Li, P. Sun, X. C. Zhao, and C. J. Liu, "Photophysical and photocatalytic properties of core–ring structured NiCo₂O₄ nanoplatelets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 14083–14087, 2009, doi:10.1021/jp900028t.
- [171] H. M. Fan, J. B. Yi, Y. Yang, K. W. Kho, H. R. Tan, Z. X. Shen, J. Ding, X. W. Sun, M. C. Olivo, and Y. P. Feng, "Single-crystalline MFe₂O₄ nanotubes/nanorings synthesized by thermal transformation process for biological applications," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 2798–2808, 2009, doi:10.1021/nm9006797.

- [172] G. Fierro, M. L. Jacono, R. Dragone, G. Ferraris, G. B. Andreozzi, and G. Graziani, “Fe-Zn manganite spinels and their carbonate precursors: Preparation, characterization and catalytic activity,” *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, doi:10.1016/j.apcatb.2004.10.007.
- [173] S. Guillemet-Fritsch, C. Chanel, J. Sarrias, S. Bayonne, A. Rousset, X. Alcobe, and M. L. Martinez Sarrión, “Structure, thermal stability and electrical properties of zinc manganites,” *Solid State Ionics*, vol. 128, pp. 233–242, 2000, doi:10.1016/S0167-2738(99)00340-9.
- [174] Z. K. Heiba, M. M. Ghannam, M. Abdellatif, A. Badawi, and M. B. Mohamed, “Structural, optical and shielding properties of transition metals (R: Mg, Sn and Bi) doped nano ZnMn₂O₄: A comparative study,” *Opt. Mater.*, vol. 152, p. 115511, 2024, doi:10.1016/j.optmat.2024.115511.
- [175] L. Kronik and Y. Shapira, “Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 37, pp. 1–206, 1999, doi:10.1016/S0167-5729(99)00002-3.
- [176] P. Patra, I. Naik, H. Bhatt, and S. D. Kaushik, “Structural, infrared spectroscopy and magnetic properties of spinel ZnMn₂O₄,” *Physica B: Condens. Matter*, 2019, doi:10.1016/j.physb.2019.08.005.
- [177] M. Peiteado, A. C. Caballero, and D. Makovec, “Diffusion and reactivity of ZnO-MnO_x system,” *J. Solid State Chem.*, vol. 180, pp. 2459–2464, 2007, doi:10.1016/j.jssc.2007.07.001.
- [178] H. Y. Peng and T. Wu, “Nonvolatile resistive switching in spinel ZnMn₂O₄ and ilmenite ZnMnO₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 152106, 2009, doi:10.1063/1.3249630.

- [179] F. M. Valadi and M. R. Gholami, "Synthesis of $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composites as promising and efficient catalysts for 4-nitrophenol reduction in water: Experimental and theoretical study," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, p. 105408, 2021, doi:10.1016/j.jece.2021.105408.
- [180] Z. L. Wang, "Characterizing the structure and properties of individual wire-like nanoentities," *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 1295–1298, 2000, doi:10.1002/1521-4095(200009)12:17<1295::AID-ADMA1295>3.0.CO;2-B.
- [181] Y. Y. Yang, Y. Q. Zhao, L. F. Xiao, and L. Z. Zhang, "Nanocrystalline ZnMn_2O_4 as a novel lithium-storage material," *Electrochem. Commun.*, vol. 10, pp. 1117–1120, 2008.
- [182] K. H. Yu and J. H. Chen, "Enhancing solar cell efficiencies through 1-D nanostructures," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, pp. 1–10, 2009, doi:10.1007/s11671-008-9200-y.
- [183] X. D. Zhang, S. Z. Wu, J. Zang, D. Li, and Z. D. Zhang, "Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Zn-Mn spinel," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, pp. 1583–1590, 2007, doi:10.1016/j.jpcs.2007.03.044.
- [184] S. F. Almojil, M. A. Ali, A. I. Almohana, A. F. Alali, K. T. Almoalimi, S. Althahban, K. Sharma, and A. N. Ahmed, "Constructing a $\text{ZnO}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ p-n heterojunction photocatalyst for efficiently hexavalent chromium–phenol detoxification and nitrogen fixation," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 172, p. 111057, 2023, doi:10.1016/j.jpcs.2022.111057.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в журналах, включених до переліку наукових фахових

видань України

4. Неділько С.А., **Іванов О.В.** Синтез та дослідження алюміній-заміщених шпінелей на основі $ZnMn_2O_4$: структура, властивості та перспективи застосування. Український журнал природничих наук **2024**, (10), 102-113. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.10.2024.9>. (Особистий внесок здобувача : синтез зразків, проведення досліджень, інтерпретація результатів, написання статті)
5. Неділько С.А., **Іванов О.В.** Модифікація $ZnMn_2O_4$ йонами лантану : структурна стабільність та властивості. Проблеми хімії та сталого розвитку, **2024** (3), 26–33. <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-4>. (Особистий внесок здобувача : синтез зразків, проведення досліджень, інтерпретація результатів, написання статті).
6. Неділько С.А., **Іванов О.В.** Програмований синтез манганітів структури шпінелі на прикладі $Zn_{0.95}Co_{0.05}Mn_2O_4$. Проблеми хімії та сталого розвитку, **2025** (1), 25–30. <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-4>. (Особистий внесок здобувача : синтез зразків, проведення досліджень, інтерпретація результатів, написання статті)

Тези доповідей на конференціях

1. Іванов О.В. , Фесич І.В., Неділько С.А «Синтез та властивості шпінелей складу $Zn_{(1-x)}Al_xMn_2O_4$ в діапазоні x від 0 до 0,30» Збірка тез доповідей XXV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 2024. (Особистий внесок здобувача: написання тез).
2. Oleksii Ivanov , Fesych Igor, Sergii Nedilko «SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LANTHANUM-SUBSTITUTED SPINEL

Zn_(1-x)La_xMn₂O₄: IMPACT OF LANTHANUM CONCENTRATION ON STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES», Book of Abstracts XXI ICICU , Uzhhorod, 2024. (*Особистий внесок здобувача: написання тез*).

3. Іванов О.В. , Фесич І.В., Неділько С.А «Визначення впливу складу та методу синтезу на властивості модифікованої Zn-Mn шпінелі»
Збірка тез доповідей XXIV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 2023. (*Особистий внесок здобувача: написання тез*).