

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Кубанский государственный университет»

На правах рукописи

Якупов Роман Павлович

**Синтез волокон никель-цинковых ферритов и влияние их состава на
структуру, оптические, магнитные и фотокаталитические свойства**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Бузько Владимир Юрьевич

Краснодар – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы.....	14
1.1. Структура и физико-химические свойства никель-цинковых ферритов	14
1.1.1. Кристаллическая структура шпинели и катионное распределение	14
1.1.2. Влияние катионного состава на структурные и магнитные свойства	16
1.1.3. Электронная структура и оптические характеристики никель-цинковых ферритов	21
1.2. Методы получения и морфологические особенности наноструктурированных никель-цинковых ферритов.....	24
1.2.1. Основные методы синтеза наноструктурированных никель-цинковых ферритов	24
1.2.2. Получение наноструктурированных оксидных волокон методом электроформования	28
1.2.3. Особенности структуры наноструктурированных волокон ферритов	36
1.3. Фотокаталитические и прикладные аспекты наноструктурированных ферритов.....	40
1.3.1. Механизмы фотокаталитической деградации органических соединений.....	40
1.3.2. Магнитная сепарация и многократное использование фотокатализаторов.....	44
1.3.3. Перспективы применения волокон наноферритов	46
1.4. Выводы по главе 1	47
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть: методики синтеза и исследования нановолокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	50
2.1 Исходные вещества и материалы	50

2.2 Подготовка формовочных растворов	51
2.3. Синтез прекурсорных волокон методом электроформования.....	52
2.4. Термическая обработка прекурсорных волокон	54
2.5. Оборудование и методы исследования структуры и свойств волокон ...	56
ГЛАВА 3. Обсуждение результатов.....	65
3.1. Влияние состава формовочного раствора на реологические свойства и стабильность процесса электроспиннинга	65
3.2. Термическое поведение прекурсорных волокон и формирование фазы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	67
3.3. Фазовый состав и кристаллическая структура волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$..	70
3.4. Морфология и микроструктура волокон.....	76
3.5. Локальная структура и колебательные свойства.....	83
3.6. Оптические свойства волокон.....	90
3.7. Магнитные свойства волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	95
3.8. Фотокаталитическая активность волокон.....	100
3.9. Кислотно-основные и поверхностные свойства волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	107
3.10. Влияние формирования пористой структуры на свойства волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	111
3.11. Обобщение результатов и взаимосвязь структуры и свойств.....	124
Заключение.....	128
Благодарности.....	130
Список использованных источников.....	131
Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационного исследования.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Одной из задач неорганической химии является установление взаимосвязей в системе «состав – структура – свойство» для оксидных материалов. Смешанные ферриты переходных металлов со структурой шпинели представляют собой уникальные объекты, где варьирование катионного состава может приводить к перераспределению катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим подрешёткам, существенно изменяя электронную структуру, магнитные и оптические характеристики материала.

Система никель-цинковых ферритов (NZFO) является классическим примером для изучения таких структурно-чувствительных переходов. Однако подавляющее большинство исследований сконцентрированы на порошковых, в том числе нанодисперсных формах, в то время как формирование структуры и свойств в протяжённых волокнистых наноструктурах, полученных методом электроформования, остаётся практически неизученным.

Метод электроформования открывает новые возможности для неорганического синтеза, позволяя формировать иерархически организованные волокна с контролируемой морфологией поверхности. Однако фундаментальные аспекты формирования кристаллической структуры, катионного распределения и электронного строения шпинели в условиях электроформования с последующей термической обработкой, а также их определяющее влияние на функциональные свойства остаются открытыми.

Никель-цинковые ферриты представляют практический интерес в качестве магнитных материалов, компонентов устройств электроники и сенсоров, а также магнитоуправляемых фотокатализаторов для очистки водных сред от органических загрязнителей. Перспективность волокнистой морфологии обусловлена развитой поверхностью, высокой проницаемостью для реагентов и возможностью последующего магнитного извлечения катализатора из реакционной среды. В связи с этим актуальным является

установление закономерностей формирования структуры, оптических, магнитных и фотокаталитических свойств волокон системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом электроформования, что создаёт научную основу для разработки эффективных магнитоуправляемых фотокатализаторов, функционирующих под воздействием излучения видимого диапазона.

Тема исследования соответствует приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021-2030 годы (п. 1.4.2. Распоряжение Правительства РФ от 31.12.2020 г. №3684-р), часть исследований выполнена при поддержке Государственного задания (проекты FZEN-2022, FZEN-2026-0005).

Степень разработанности проблемы. Наноструктурированные никель-цинковые ферриты (NZFO) изучаются на протяжении нескольких десятилетий. В ранних работах Huang [7], Fannin и др. [8] и Olsen и Thonstad [9] были рассмотрены особенности получения и некоторых свойств частиц NZFO, перспективы их использования в качестве инертных анодов. Вопросы влияния размерного фактора на магнитные характеристики наночастиц, синтезированных цитратным методом, исследованы в работах Sileo и др. [10] и Caizer и Stefanescu [11]. Детализация связи состава и микроструктуры с магнитными и электромагнитными свойствами ферритов представлена в публикациях Shahane и др. [12], Raghavender и др. [13], а также в работах Андреева и др. [14].

Изучение фотокаталитических свойств NZFO отражено в исследовании Mohan и др. [16] и в обзорных статьях Thakur и др. [17] и Wu и Song [18], где систематизированы сведения, в частности, о фотокаталитическом применении ферритов. Возможности управления фотокаталитической активностью через вариации метода синтеза показаны в недавней работе Sharafzadeh и др. [19].

Несмотря на значительный объём сведений о порошковых и плёночных формах NZFO, формирование протяжённых волокнистых структур исследовано недостаточно. Опыт применения метода электроформования для получения волокон оксидных систем, в том числе магнитных, описан в обзоре

Liа и др. [20], однако для синтеза волокон NZFO из водных растворов на основе поливинилового спирта этот подход системно не изучался. Особый интерес представляет установление количественных взаимосвязей между составом, структурой, морфологией волокон NZFO и их функциональными характеристиками в реакциях фотодеградации органических соединений под действием видимого света. Необходимость решения этих вопросов определила цель данного исследования.

Целью исследования является установление закономерностей влияния катионного состава на структуру, оптические, магнитные и фотокаталитические свойства волокон никель-цинковых ферритов, полученных методом электроформования.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка и оптимизация методики синтеза волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ методом электроформования с использованием поливинилового спирта и последующим отжигом для обеспечения воспроизводимой морфологии и фазовой чистоты материалов.

2. Синтез и комплексное исследование волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8; 1$), включая анализ фазового состава, кристаллической структуры, морфологии, магнитных и оптических характеристик.

3. Установление закономерностей влияния катионного состава на параметры кристаллической решётки, размеры кристаллитов, магнитные, электронные и оптические характеристики волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

4. Исследование фотокаталитической активности и установление взаимосвязи между катионным составом, структурными характеристиками и фотокаталитической эффективностью волокон в реакциях разложения модельных органических соединений под действием видимого излучения.

5. Разработка метода морфологической модификации поверхности волокон путём введения полимерной дисперсии в формовочный раствор и установление её влияния на морфологию, электронную структуру, магнитные и фотокаталитические свойства материалов.

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования.

Методологической основой работы послужили современные представления о кристаллохимии шпинельных ферритов, механизмах генерации и разделения электрон-дырочных пар в полупроводниковых оксидах, а также принципах гетерогенного фотокатализа и структурной организации волокнистых наноматериалов. Исследование было направлено на последовательное установление взаимосвязей между химическим составом, кристаллической и морфологической структурой, физико-химическими и функциональными свойствами материалов.

Теоретическая база исследования опирается на современные представления о механизмах формирования шпинельной структуры при термическом разложении прекурсоров, о влиянии катионного замещения на электронную структуру ферритов, а также о роли дефектности и морфологии поверхности в процессах фотокаталитического окисления органических соединений.

Эмпирическую базу составили серии синтезированных волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8; 1$), а также образец состава $x = 0.5$ с модифицированной поверхностью. Экспериментальные исследования выполнены с использованием оборудования научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (СЭМ, спектроскопия диффузного отражения, вибрационная магнитометрия), испытательной лаборатории УНПК «Аналит» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (РФА, ТГ/ДСК), а также центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (РФА). Часть экспериментальных исследований проведена в Центре нанобиотехнологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет» (турбидиметрия, КР-спектроскопия).

Научные результаты, выносимые на защиту.

1. Разработана методика получения волокнистых ферритов системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0-1$) методом безыгольного электроформования с последующей термической обработкой, обеспечивающей формирование однофазной шпинельной структуры при сохранении непрерывной волокнистой морфологии. Установлены технологические параметры формовочного раствора и режимы термообработки, позволяющие получать агломерированные нанокристаллиты, объединённые в протяжённые волокна.

2. Установлены закономерности влияния катионного состава на кристаллохимические, магнитные и оптические характеристики волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$. Показано, что изменение соотношения катионов Ni^{2+} и Zn^{2+} приводит к систематической перестройке параметра решётки, локальной катионной конфигурации и ширины запрещённой зоны, а концентрационные зависимости функциональных характеристик носят немонотонный характер. Выявлен композиционный оптимум в области $x = 0.4-0.6$, характеризующийся максимальными значениями намагниченности насыщения и повышенной фотокаталитической активностью, что связано с перераспределением катионов между подрешётками шпинели и изменением характера суперобменных взаимодействий.

3. Выявлена взаимосвязь фотокаталитической активности волокон в условиях видимого излучения $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ с особенностями их электронной структуры, включая ширину запрещённой зоны и степень структурного и электронного разупорядочения, характеризуемую энергией Урбаха. Экспериментально подтверждено наличие максимума активности в области $x = 0.4-0.6$, что обусловлено оптимальным сочетанием электронных и структурных факторов.

4. Доказана возможность двухуровневого управления функциональными свойствами волокон системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ за счёт сочетания композиционного оптимума и морфологической инженерии. Установлено, что формирование равномерной нанопористой структуры в

волокнах состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ не изменяет фазовый состав, но приводит к увеличению дефектности поверхностного слоя и энергии Урбаха, перераспределению магнитных параметров и повышению фотокаталитической активности. Установлено, что морфологическая модификация усиливает межфазные процессы без потери магнитной управляемости материала.

5. Показана прикладная эффективность пористых волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в статических и проточных системах очистки загрязненных водных сред. Полученный материал обеспечивает эффективное разложение метиленового синего и гуминовых кислот под действием видимого излучения, а также способствует снижению концентрации нитритов в условиях рециркуляционной аквакультурной системы, что подтверждает перспективность использования разработанных магнитоуправляемых фотокатализаторов в водоочистных технологиях.

Научная новизна результатов исследования. Разработана и реализована усовершенствованная методика получения волокон шпинельных ферритов состава $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом электроформования водных растворов поливинилового спирта с последующим отжигом, обеспечивающая формирование однородных оксидных волокон с контролируемой морфологией и воспроизводимыми структурными характеристиками.

Систематически исследована серия волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$) в форме протяжённых оксидных наноструктур, что позволило установить закономерности влияния катионного состава на параметры кристаллической структуры, магнитные характеристики, ширину запрещённой зоны и оптические свойства материалов. Выявлен состав $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, демонстрирующий максимальную фотокаталитическую активность под действием широкополосного видимого излучения и при облучении в узких спектральных интервалах видимого диапазона. Установлено, что фотокаталитическая эффективность связана с совокупным влиянием ширины запрещённой зоны, положения краёв валентной и

проводящей зон, а также дефектно-индуцированных состояний, проявляющихся в области края оптического поглощения.

Установлено, что введение полимерной дисперсии в формовочный раствор позволяет целенаправленно формировать нанопористую морфологию поверхности волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, сопровождающуюся изменением оптических характеристик и повышением фотокаталитической активности при сохранении магнитоуправляемости материала.

Теоретическая значимость заключается в установлении закономерностей влияния катионного состава в системе $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на кристаллическую структуру, магнитные характеристики, параметры электронной структуры и фотокаталитическую активность волокон, полученных методом электроформования. Полученные данные расширяют представления о поведении никель-цинковых ферритов в форме волокнистых наноструктур и позволяют проследить взаимосвязь между составом, структурными характеристиками, параметрами электронной структуры и функциональными свойствами материалов.

Установлено существование области композиционного оптимума ($x = 0.4-0.6$), в которой реализуется наиболее благоприятное сочетание магнитных и фотокаталитических характеристик. Показана взаимосвязь между морфологией поверхности, особенностями края оптического поглощения, энергией Урбаха и фотокаталитической активностью материалов под действием видимого света. Полученные результаты вносят вклад в развитие представлений о влиянии состава и морфологии на функциональные свойства волокнистых ферритовых материалов.

Практическая значимость работы определяется разработкой методики получения магнитоуправляемых фотокатализаторов в форме волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом электроформования. Определена область составов ($x = 0.4-0.6$) с оптимальными для практического приложения свойствами и предложен способ модификации поверхности, обеспечивающий формирование нанопористой структуры и повышение фотокаталитической

эффективности при сохранении магнитных свойств, что позволяет осуществлять простое и полное извлечение катализатора из реакционной среды с использованием внешнего магнитного поля. Показана перспективность применения разработанных материалов для очистки воды от органических загрязнителей путем фотокаталитического окисления под действием видимого излучения светодиодных источников, а также продемонстрирована их работоспособность в условиях проточного режима и в замкнутых системах водоснабжения аквакультуры.

Полученные результаты формируют основу для направленного создания магнитоуправляемых фотокатализаторов на основе наноструктурированных волокон NZFO.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования. Экспериментальные исследования выполнены с использованием высокоточного оборудования при контролируемых условиях. Полученные результаты воспроизводимы, а данные, полученные различными методами анализа, взаимно согласуются между собой. Установленные закономерности не противоречат современным литературным данным по синтезу и свойствам шпинельных ферритов и наноструктурированных оксидных материалов, опубликованным в рецензируемых отечественных и зарубежных научных изданиях.

Апробация и реализация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях: Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022, 2024), Открытая школа-конференция «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2024), Российская молодёжная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2025), Международная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2025),

Международный симпозиум «Актуальные проблемы функциональных материалов» (Ставрополь, 2025), Международная конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Эльбрус, 2025).

Практическая апробация полученных при выполнении диссертационного исследования волокон никель-цинковых ферритов проведена в замкнутых системах водообеспечения инновационно-технологического центра аквакультуры КубГАУ, где материалы продемонстрировали эффективность при снижении концентрации загрязняющих компонентов и удобство магнитной сепарации. Факт внедрения подтверждён соответствующим актом (Приложение А).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 15 научных трудов, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, 1 статье в рецензируемом научном журнале, входящем в ядро РИНЦ и RSCI, 8 тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций, а также 3 объекта интеллектуальной собственности, включая 1 патент на изобретение, 1 патент на базу данных и 1 патент на программу для ЭВМ.

Личный вклад автора. Соискателем проведён анализ современной научной литературы по тематике синтеза, структурных, магнитных и фотокаталитических свойств ферритов шпинельного типа. Автором выполнен синтез волокон системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, получены пористые модификации состава $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, проведены спектроскопические (КР), морфологические, оптические, магнитные и фотокаталитические исследования образцов.

Соискателем осуществлены обработка и анализ экспериментальных данных. Формулировка цели и задач работы, научных положений и выводов, а также интерпретация полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций по теме диссертационного исследования осуществлялась в соавторстве.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка использованных источников, включающего 188 наименований. Работа изложена на 154 страницах, содержит 57 рисунков и 8 таблиц.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Структура и физико-химические свойства никель-цинковых ферритов

1.1.1. Кристаллическая структура шпинели и катионное распределение

Ферриты состава $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ относятся к классу оксидных соединений со шпинельной кристаллической структурой общего типа AB_2O_4 [21]. Данный тип структуры характеризуется кубической сингонией и пространственной группой $Fd-3m$ [22]. В структуре шпинели катионы распределяются между тетраэдрическими (А) и октаэдрическими (В) позициями кислородной подрешётки, образуя трёхмерный каркас из октаэдров BO_6 и тетраэдров AO_4 (рисунок 1.1) [23]. Кислородные анионы формируют плотную кубическую упаковку, внутри которой реализуется строго определённая система катионных позиций с различной координацией и симметрией локального окружения.

В нормальной шпинели катионы типа А полностью занимают тетраэдрические позиции, тогда как катионы типа В локализируются в октаэдрических позициях. В инверсной шпинели половина катионов В располагается в тетраэдрических позициях, а катионы А и оставшаяся часть В – в октаэдрических [22,24]. Степень перераспределения катионов количественно описывается параметром инверсии δ , отражающим долю В-катионов, занимающих тетраэдрические позиции [25,26]. В общем виде катионное распределение может быть представлено формулой:



что позволяет учитывать отклонения от предельных нормального и полностью инверсного состояний.

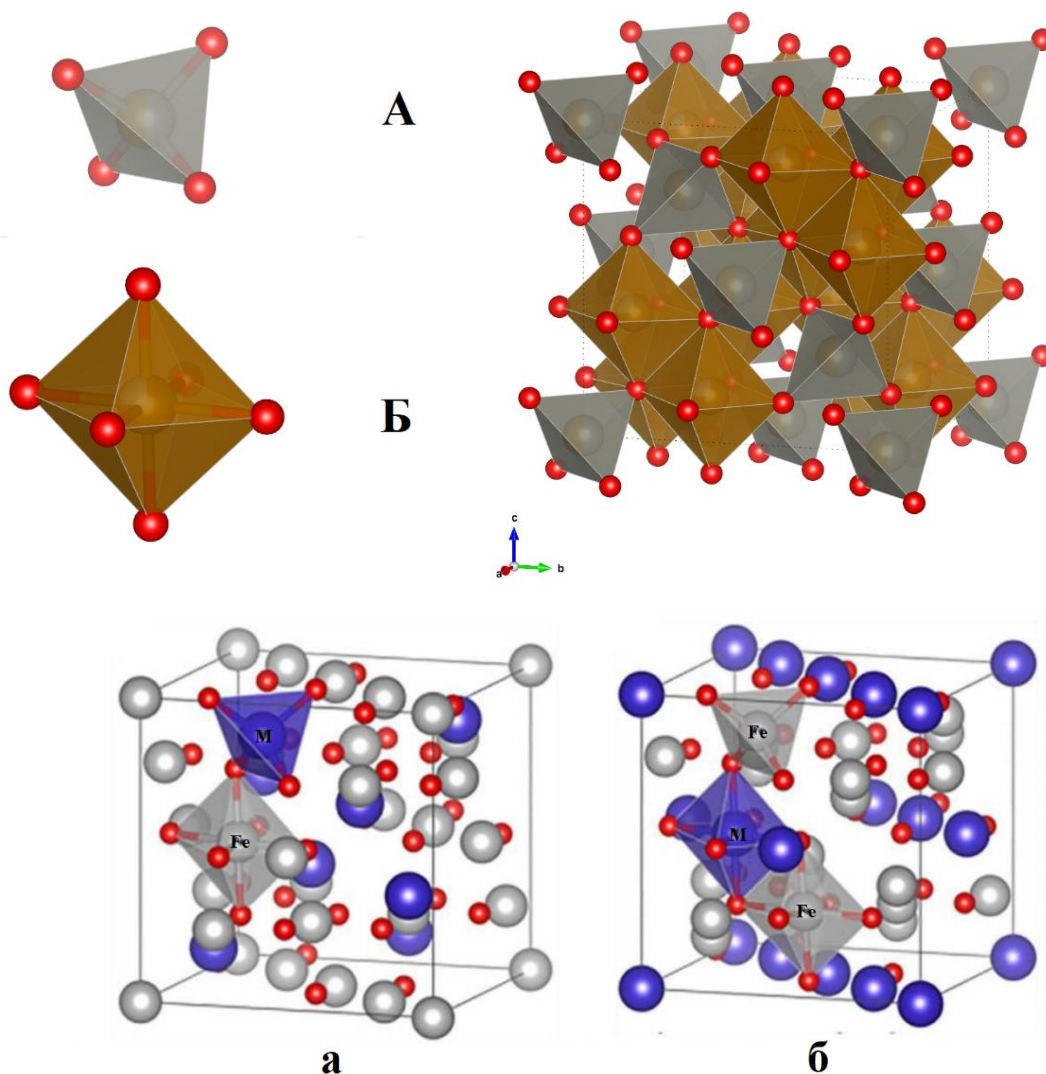


Рисунок 1.1. Кристаллическая структура шпинели типа AB_2O_4 : расположение катионов в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позициях кислородной подрешётки; а – нормальная шпинель, б – частично инверсная шпинель [23]

Распределение катионов между А- и В-позициями определяется совокупностью кристаллохимических факторов, включая различия в ионных радиусах, энергию кристаллического поля, электронную конфигурацию катионов и термодинамические условия формирования фазы. Тетраэдрические и октаэдрические позиции характеризуются различной величиной расщепления d-уровней и различной степенью пространственного ограничения, что обуславливает селективные предпочтения катионов к определённому типу координации.

Для никель-цинковых ферритов характерно смешанное (частично инверсное) распределение катионов между А- и В-позициями [27]. Ионы Zn^{2+} , обладающие выраженным предпочтением к тетраэдрической координации вследствие электронной конфигурации d^{10} и особенностей кристаллохимического поведения, преимущественно занимают А-позиции, тогда как ионы Ni^{2+} и Fe^{3+} распределяются между подрешётками [28–32]. Реальное распределение катионов в образцах может зависеть от условий синтеза и термической обработки, что приводит к отклонениям степени инверсии от равновесных значений.

1.1.2. Влияние катионного состава на структурные и магнитные свойства

Система никель-цинковых ферритов $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ представляет собой непрерывный ряд твёрдых растворов шпинельного типа, формирующийся в псевдобинарном сечении $NiFe_2O_4 - ZnFe_2O_4$ [33]. Согласно фазовым диаграммам тройной системы $NiO - ZnO - Fe_2O_3$, в интервале температур 950-1190°C реализуется область устойчивости однофазной шпинели (рисунок 1.2 а). Термодинамический анализ в рамках модели регулярного раствора показывает, что при понижении температуры возможно появление области ограниченной растворимости, описываемой кривыми расслаивания и спинодали (рисунок 1.2 б). Однако в типичных условиях высокотемпературного синтеза ферритов система находится в области гомогенности, что минимизирует термодинамические ограничения на смешение компонентов. Иными словами, положительная энергия смешения, ответственная за формирование купола расслаивания при пониженных температурах, при температурах спекания компенсируется энтропийным вкладом [34], обеспечивая неограниченную взаимную растворимость конечных членов ряда [35].

Установленная область полной гомогенности относится к условиям термодинамического равновесия при высоких температурах. В наноструктурированных системах формирование однофазной шпинели возможно и при существенно более низких температурах, что обусловлено кинетическими факторами – высокой дисперсностью прекурсоров, сокращёнными диффузионными путями и повышенной реакционной способностью частиц.

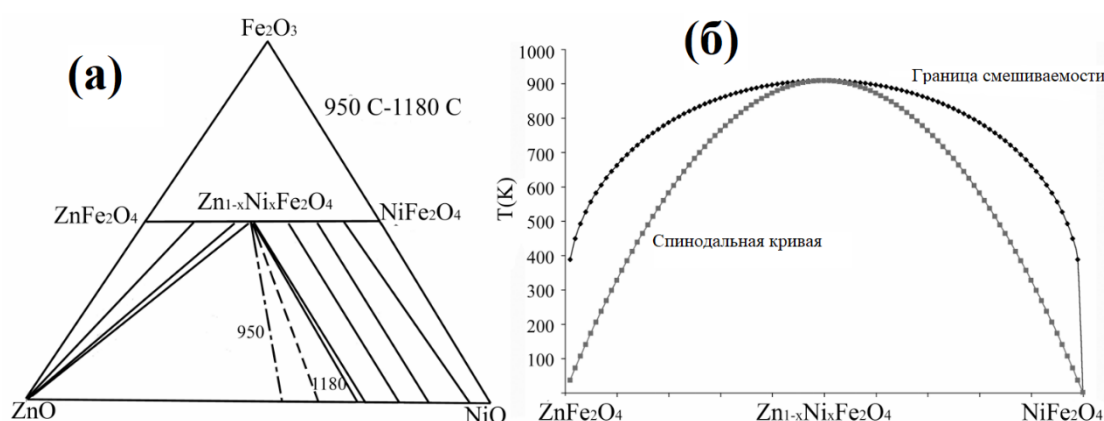


Рисунок 1.2. Фазовые соотношения в системе NiO – ZnO – Fe₂O₃:
 (а) тройная диаграмма состояния в интервале температур 950-1190 °С
 (б) псевдобинарное сечение NiFe₂O₄–ZnFe₂O₄ с указанием области гомогенности и границ спинодали [33]

Основным фактором, определяющим изменение структурных параметров в ряду твёрдых растворов Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄, является замещение катионов никеля на цинк. Ионы Zn²⁺ обладают большим эффективным ионным радиусом в октаэдрической координации ($r^{\text{VI}} = 0.74 \text{ \AA}$) по сравнению с ионами Ni²⁺ ($r^{\text{VI}} = 0.69 \text{ \AA}$) [36]. Вследствие этого увеличение содержания цинка закономерно приводит к росту параметра элементарной ячейки шпинели. Для граничных составов в хорошо кристаллизованных образцах, полученных твёрдофазным синтезом, параметр решётки NiFe₂O₄ составляет около 8.33 Å, тогда как для ZnFe₂O₄ – около 8.52 Å [37]. В большинстве экспериментальных работ зафиксировано монотонное, близкое к линейному возрастание параметра решётки с ростом концентрации Zn²⁺, что в первом приближении

соответствует правилу Vegarda [38-41]. Иллюстрацией описанной зависимости служат экспериментальные данные, представленные на рисунке 1.3. Здесь показано изменение параметра элементарной ячейки твёрдых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в зависимости от содержания никеля x по данным работы [40]. Наблюдается практически линейный рост параметра решётки при увеличении доли цинка (уменьшении x)

Тем не менее, возможны отклонения от аддитивности, обусловленные катионным перераспределением, дефектностью структуры и методом синтеза $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [42].

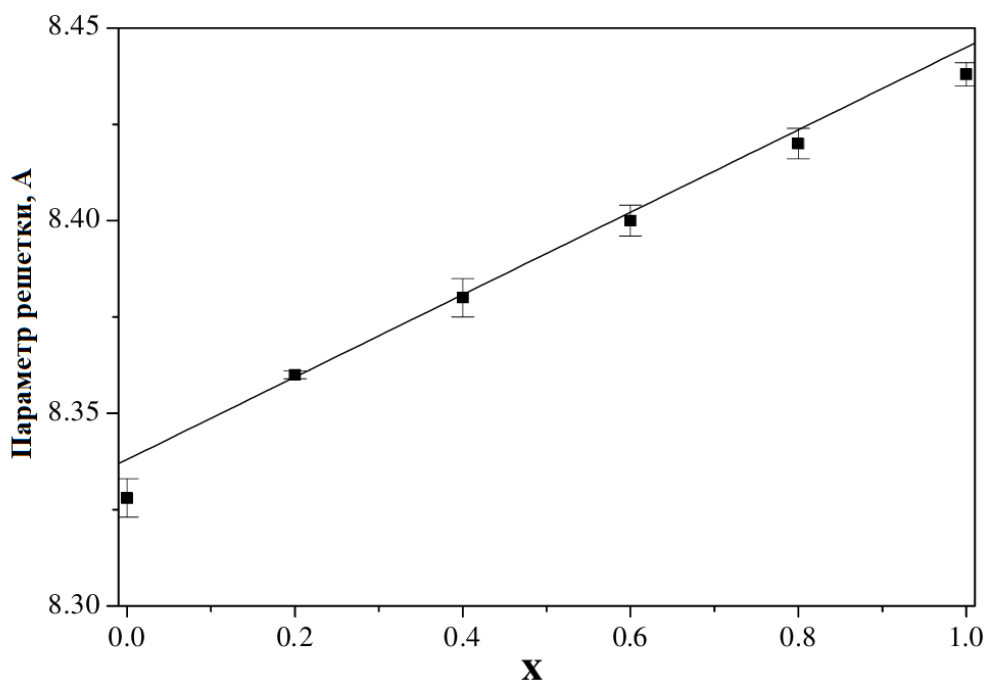


Рисунок 1.3. Зависимость параметра элементарной ячейки a от состава x для твёрдых растворов $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [40]

Распределение катионов по тетраэдрическим (А) и октаэдрическим (В) позициям в решётке $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ не является строго фиксированным [27,29]. В отличие от полностью инвертированного никелевого феррита и преимущественно нормального цинкового феррита, в твёрдых растворах реализуется смешанное распределение, чувствительное к условиям получения. Метод синтеза, температура и продолжительность отжига, скорость охлаждения, а также размер кристаллитов оказывают заметное

влияние на степень инверсности структуры [25,43]. Для наноструктурированных материалов, полученных методами неравновесного синтеза, наблюдаются дополнительные отклонения в катионном упорядочении, связанные с ограниченной диффузией ионов и наличием внутренних напряжений в кристаллической решётке [44,45].

Изменение катионного распределения оказывает комплексное влияние на свойства материала. Оно отражается не только на абсолютном значении параметра элементарной ячейки, но и на локальной симметрии катионных позиций [43]. Это, в свою очередь, модифицирует характер суперобменных взаимодействий типа А – О – В, непосредственно определяющих магнитные характеристики ферритов, такие как намагниченность насыщения (M_S), температуру Кюри, коэрцитивную силу (H_C) [46]. Кроме того, перераспределение катионов влияет на электронную структуру ферритового материала, изменяя положение краёв валентной зоны и зоны проводимости, что сказывается на оптических и фотокаталитических свойствах материала [47].

Магнитная структура шпинельных ферритов определяется суперобменными взаимодействиями между катионами в А- и В-подрешётках через ионы кислорода. Наиболее сильным является взаимодействие типа А – О – В, тогда как взаимодействия А – А и В – В значительно слабее [48,49].

Суммарная намагниченность насыщения определяется разностью магнитных моментов подрешёток по формуле:

$$M = M_B - M_A \quad (2)$$

При увеличении содержания Zn^{2+} , преимущественно локализующихся в А-позициях, происходит вытеснение Fe^{3+} в В-подрешётку, что изменяет магнитный момент подрешёток и усиливает результирующую намагниченность на начальном участке зависимости $M_S(x)$ [50].

Экспериментальные исследования магнитных свойств никель-цинковых ферритов демонстрируют высокую чувствительность параметров гистерезиса к катионному составу. На рисунке 1.4 представлены типичные петли магнитного гистерезиса для твёрдых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различным содержанием никеля ($x = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$), полученные в работе [51].

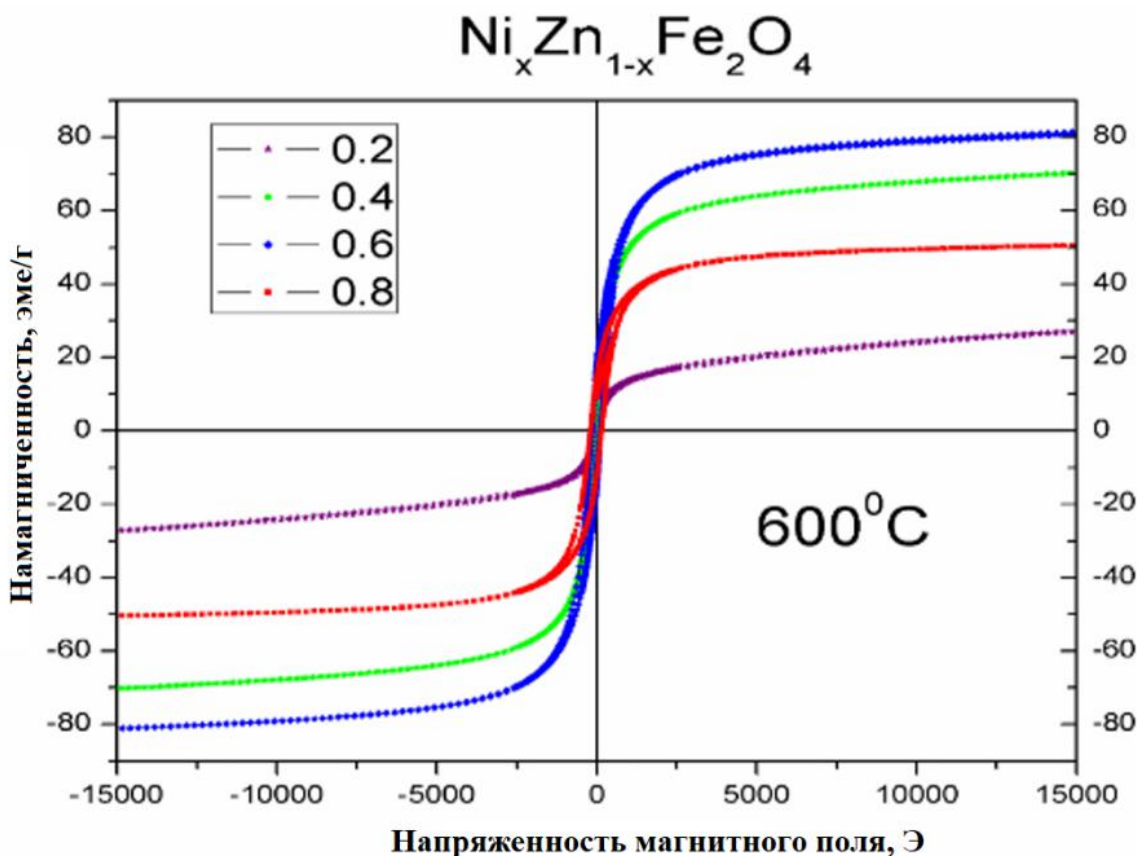


Рисунок 1.4. Петли магнитного гистерезиса для твёрдых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различным содержанием никеля [51]

В большинстве работ для системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ наблюдается максимум намагниченности насыщения при промежуточных значениях x (обычно в области 0.4-0.6) [41,46,52]. Такой характер зависимости объясняется усилением эффективного $A - B$ суперобменного взаимодействия при частичном замещении Ni^{2+} , оптимизацией распределения Fe^{3+} между подрешётками, последующим ослаблением магнитного порядка при дальнейшем увеличении содержания немагнитных ионов Zn^{2+} [41,43]. При

дальнейшем росте концентрации Zn^{2+} происходит разбавление магнитной подрешётки и ослабление обменного взаимодействия, что приводит к уменьшению M_S и переходу к более слабому магнитному состоянию [53].

Коэрцитивная сила H_C определяется совокупным влиянием магнитной анизотропии, размеров кристаллитов, внутренних напряжений, плотности дефектов [54,55]. В наноструктурированных ферритах увеличение доли цинка может приводить как к снижению, так и к росту коэрцитивной силы H_C . Последнее, особенно при высоком содержании Zn^{2+} , связывают с возрастанием вклада поверхностной анизотропии и повышением концентрации структурных дефектов [56]. Дополнительно следует учитывать переход от многодоменного к однодоменному состоянию при уменьшении размера кристаллитов, что также влияет на величину H_C [57].

Характер зависимостей $M_S(x)$ и $H_C(x)$ зависит от метода синтеза и морфологии материала. Для порошков [58], тонких плёнок [59] и волокнистых структур [60] положение максимума намагниченности и абсолютные значения магнитных параметров могут различаться.

1.1.3. Электронная структура и оптические характеристики никель-цинковых ферритов

Никель-цинковые ферриты $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ относятся к классу магнитных полупроводниковых оксидов, сочетающих ферримагнитный порядок с полупроводниковой природой электронной структуры [61]. Такое сочетание делает данные материалы перспективными для фотокаталитических и магнитоуправляемых систем [18].

Согласно современным представлениям, валентная зона шпинельных ферритов формируется преимущественно 2p-орбиталями кислорода, тогда как дно зоны проводимости обусловлено 3d-состояниями катионов железа и никеля [24,62,63]. Замещение Ni^{2+} на Zn^{2+} влияет на электронную структуру опосредованно – через изменение катионного распределения, локальных

кристаллических полей и плотности 3d-состояний вблизи уровня Ферми [64,65]. Поскольку Zn^{2+} имеет полностью заполненную 3d-оболочку (d^{10}), его вклад в формирование зоны проводимости ограничен, что приводит к изменению характера электронных переходов и положения краёв зон.

Характерные спектры диффузного отражения и соответствующие значения E_g для твёрдых растворов $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, полученные в работе [66], представлены на рисунке 1.5. Из анализа спектров следует, что ширина запрещённой зоны закономерно изменяется при варьировании состава, что отражает эволюцию электронной структуры ферритов при замещении катионов.

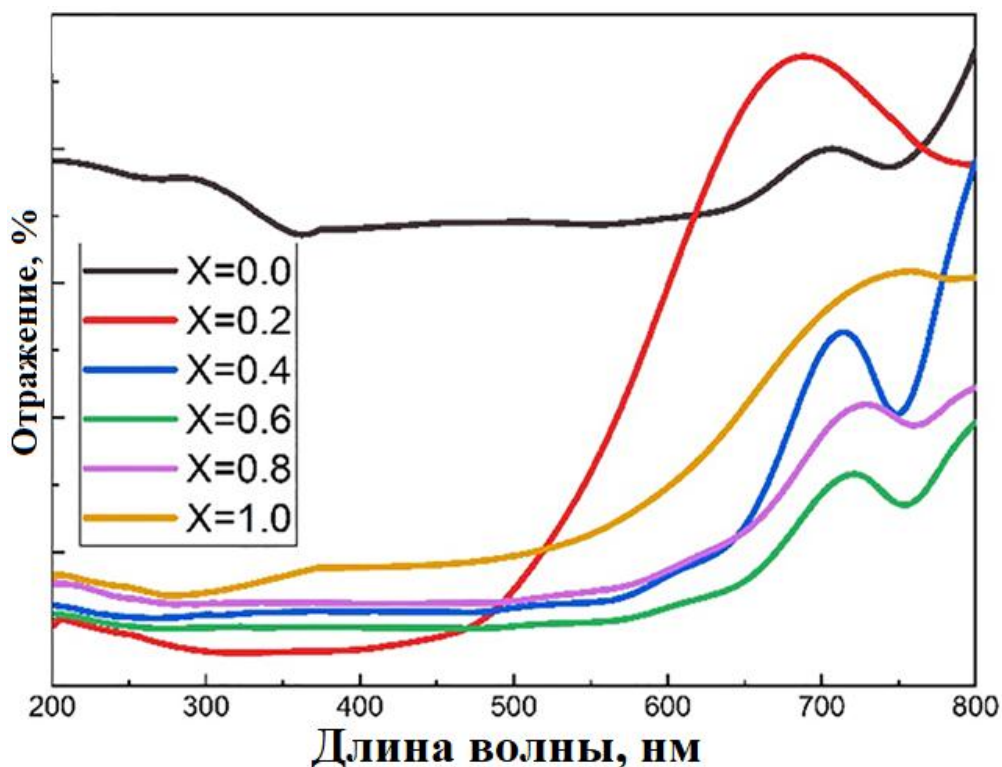


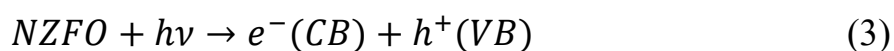
Рисунок 1.5. Спектры диффузного отражения для наночастиц $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ [66]

Никель-цинковые ферриты являются узкозонными полупроводниками [3,4,19]. По данным спектроскопии диффузного отражения и построения зависимостей Тауца, ширина запрещённой зоны обычно находится в диапазоне 1.4-2.2 эВ в зависимости от состава и метода синтеза [67,68].

Разброс значений E_g обусловлен вариацией катионного распределения, степенью кристалличности, размером кристаллитов, наличием дефектных состояний, возникающих в результате различных методов получения [69-71].

Для наноструктурированных систем нередко наблюдается уширение края оптического поглощения и появление так называемого «хвоста Урбаха», связанного с локализованными состояниями в запрещённой зоне [72]. Кроме того, важную роль играют дефектно-индуцированные уровни, возникающие вследствие кислородных вакансий, катионного беспорядка, внутренних напряжений [73-75]. Такие уровни формируют локализованные состояния вблизи края запрещённой зоны и могут способствовать захвату носителей заряда, увеличивать время их жизни, либо, напротив, выступать центрами рекомбинации [76,77].

При облучении фотонами с энергией $h\nu \geq E_g$ в материале происходит генерация электрон–дырочных пар в соответствии с [78,79]:



Фотогенерированные носители заряда могут мигрировать к поверхности и инициировать окислительно-восстановительные процессы. Дырки валентной зоны способны окислять адсорбированные молекулы воды или гидроксид-ионы с образованием гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$, тогда как электроны зоны проводимости восстанавливают растворённый кислород до супероксид-радикалов $\bullet\text{O}_2^-$ [80,81].

На рисунке 1.6 представлена схема возможных путей образования активных форм кислорода в оксидных полупроводниках. Формирующиеся радикальные частицы и пероксидные соединения могут являться реакционноспособными промежуточными агентами в фотоиндуцированных процессах [3,4,16,19,82].



Рисунок 1.6. Схема генерации активных форм кислорода при фотокатализе: восстановительный путь (O_2) и окислительный путь (H_2O) [81]

1.2. Методы получения и морфологические особенности наноструктурированных никель-цинковых ферритов

1.2.1. Основные методы синтеза наноструктурированных никель-цинковых ферритов

Получение наноструктурированных никель-цинковых ферритов $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ является определяющим фактором формирования их структурных и функциональных свойств, поскольку параметр решётки, размер кристаллитов, степень кристалличности, морфология частиц и дефектность решётки существенно влияют на магнитные, оптические и фотокаталитические характеристики материала [4,36,38]. Диапазон вариации структурных параметров в зависимости от метода синтеза наглядно иллюстрирует таблица 1.1 на примере состава $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ [42].

Таблица 1.1. Структурные параметры $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного различными методами синтеза [42]

Метод синтеза	Параметр решётки, Å	Размер кристаллитов, нм	Ссылка
Расплав солей	8.4058	29	[42]
Золь-гель	8.557	22	[83]
	8.38-8.39	9-24	[30]
	8.389	26	[84]
Твердофазный	8.414-8.439	45-1000	[85]
	8.387-8.411	-	[86]
	8.3937	-	[87]
	8.402	-	[88]
Совместное осаждение	8.396	12	[89]
	8.381	11	[90]
Гидротермальный	8.4206	6-18	[91]
Механосинтез	8.391-8.409	17-28	[92]
Микроволновый	8.397	38	[93]

Согласно данным таблицы 1.1, параметр кристаллической решётки для наноразмерных форм $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ находится в диапазоне от 8.381 до 8.557 Å, что свидетельствует о сильном влиянии метода синтеза на микроструктуру ферритового материала.

В литературе описан широкий спектр методов получения наноферритов, различающихся условиями синтеза, температурным режимом, масштабируемостью и возможностями контроля морфологии.

Одним из наиболее распространённых химических методов является соосаждение из водных растворов солей металлов с последующим контролем pH среды [79,94]. Метод позволяет получать наночастицы при относительно низких температурах (обычно $<100\text{ }^\circ\text{C}$) с высокой химической однородностью. Однако полученные гидроксидные или карбонатные прекурсоры требуют последующей термической обработки для формирования кристаллической шпинельной фазы ($400\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$) [95,96]. Отжиг часто сопровождается ростом

кристаллитов и агрегацией частиц, что затрудняет контроль размера и распределения по размерам.

Золь-гель синтез, включая цитратный и пептизационный варианты, широко применяется для получения однородных наноферритов [10,19,39,41, 43,67]. В литературе показано, что золь-гель метод в сравнении с твердофазной керамической технологией обеспечивает более высокую чистоту, химическую гомогенность, меньший и более равномерный размер частиц, а также позволяет исключить стадию измельчения и снизить потери цинка за счёт испарения [97]. Также, в сравнительном анализе четырёх методов синтеза наноферритов (золь-гель, соосаждение, цитрат-гель, оксалатный) установлено, что именно золь-гель метод является наиболее эффективным для получения нанокристаллических Ni-Zn ферритов с малым размером кристаллитов, слабо зависящим от температуры отжига, и высокими значениями намагниченности насыщения при низкотемпературном спекании [98].

Данный подход основан на гидролизе и поликонденсации прекурсоров с образованием полимерной сетки, обеспечивающей равномерное распределение катионов на молекулярном уровне [99]. Преимуществами метода являются высокая химическая однородность, возможность точного регулирования состава, относительно низкая температура формирования шпинели (300-600 °C) [100]. Тем не менее, конечные характеристики материала существенно зависят от условий высушивания и термической обработки, а усадочные процессы могут приводить к агрегации и формированию плотных агломератов [101,102].

Гидротермальный и сольвотермальный методы позволяют синтезировать наноферриты при повышенных температурах и давлениях в автоклавах (120-220 °C) [67,76]. Преимуществом метода является формирование хорошо кристаллизованных частиц с узким распределением по размерам и возможностью управления морфологией. Так, в работе [103] синтезировали гидротермальным методом нанопорошки $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ со средним размером частиц 10–20 нм и показали, что однофазная шпинельная

структура формируется уже при 120 °С за 1 ч. Методом сольвотермального синтеза в работе [104] при 180 °С получены монодисперсные полые наносферы размером 35-239 нм $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с размером кристаллитов от 15 до 31 нм в зависимости от концентрации реагентов. К ограничениям относятся сложность масштабирования и необходимость строгого контроля параметров синтеза.

Механохимические методы, включая высокоэнергетическое измельчение исходных оксидов или солей, позволяют получать ферриты без применения растворителей [105]. Метод характеризуется относительной технологической простотой и возможностью получения больших количеств материала. Однако механическое воздействие сопровождается формированием значительной дефектности, широким распределением частиц по размерам и необходимостью последующего отжига для упорядочения структуры. Как показано в работах [58,106], отжиг механохимически синтезированных Ni-Zn ферритов при 600-800 °С приводит к росту кристаллитов, увеличению намагниченности насыщения и снижению коэрцитивной силы за счёт уменьшения плотности дефектов, внутренних напряжений и упорядочения катионного распределения.

Следует отметить, что большинство перечисленных методов ориентированы преимущественно на получение порошкообразных материалов [38]. Формируемые частицы, как правило, имеют изотропную морфологию и склонны к агрегации [41], что затрудняет формирование развитой иерархической структуры, контроль анизотропии, интеграцию материала в проточные или магнитоуправляемые системы.

В задачах, связанных, например, с фотокаталитическими процессами и магнитной сепарацией, морфология материала играет не менее важную роль, чем его фазовый состав [3,4,18,47,78,82].

1.2.2. Получение наноструктурированных оксидных волокон методом электроформования

Метод электроформования (электроспиннинг) является одним из наиболее универсальных и технологически гибких способов получения непрерывных волокнистых структур с нано- и микрометровыми диаметрами [107,108].

Принцип метода основан на вытягивании заряженной струи раствора или расплава под действием электрического поля высокой напряжённости с последующим испарением растворителя и осаждением сформированных волокон на коллектор.

В классической схеме электроформования (рисунок 1.7) формовочный раствор подаётся через металлическую иглу, находящуюся под высоким потенциалом.

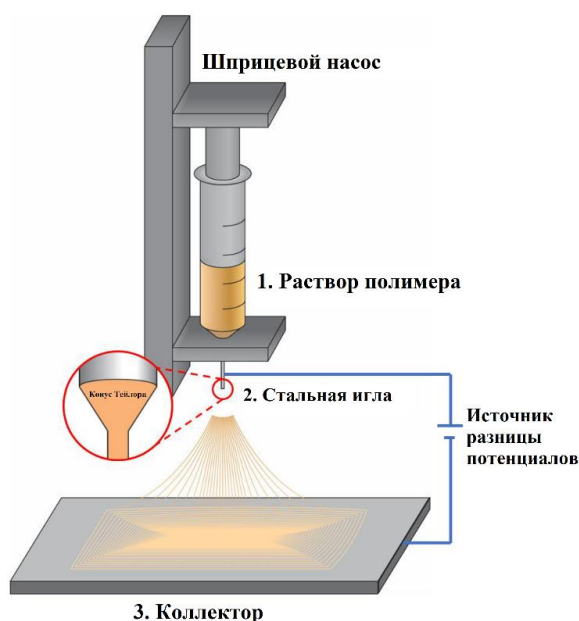


Рисунок 1.7. Схема установки электроформования [6]

При достижении критического значения напряжения электростатические силы преодолевают силы поверхностного натяжения, что приводит к формированию конуса Тейлора и выбросу тонкой струи [6].

В процессе движения к коллектору струя испытывает изгибные неустойчивости, сопровождающиеся многократным растяжением и уменьшением диаметра волокна. Итоговый диаметр и морфология нетканого материала определяется совокупным влиянием вязкости раствора, его электропроводности, поверхностного натяжения и параметров электрического поля [6]. Систематизация влияния основных параметров электроформования на морфологию волокон представлена в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Влияние параметров электроформования на морфологию волокон [6]

Параметры	Оказываемое влияние на волокна	Ссылка
Параметры раствора		
Вязкость	Более высокая вязкость приводит к увеличению диаметра волокна. При очень низкой вязкости непрерывные волокна не формируются; при чрезмерно высокой вязкости струя с трудом выходит из иглы.	[110-112]
Концентрация раствора	Повышение концентрации ведёт к увеличению диаметра волокон.	[113]
Молекулярная масса	Низкая молекулярная масса способствует образованию бусин; высокая молекулярная масса обеспечивает формирование волокон с большим средним диаметром.	[114]
Электропроводность раствора	Увеличение электропроводности раствора приводит к значительному уменьшению диаметра нановолокон. Низкая проводимость может вызывать появление бусин из-за недостаточного растяжения струи электрическим полем.	[115,116]
Поверхностное натяжение	Поверхностное натяжение способствует образованию капель, бусин и волокон; низкое поверхностное натяжение позволяет проводить прядение при меньшей напряжённости электрического поля.	[117-119]

Продолжение таблицы 1.2

Параметры	Оказываемое влияние на волокна	Ссылка
Параметры процесса		
Приложенное напряжение	Повышение электростатического потенциала, как правило, приводит к формированию более тонких волокон. Однако чрезмерно высокое напряжение может дестабилизировать струю и вызвать увеличение диаметра волокон.	[120]
Межэлектродное расстояние	Влияет на время пролёта струи. Время должно быть достаточным для полного испарения растворителя.	[121,122]
Скорость подачи раствора	Увеличение скорости подачи ведёт к росту диаметра волокон и появлению бусин.	[117,118]
Параметры среды		
Влажность	Высокая влажность может вызывать образование пор на поверхности волокна.	[112,123]
Температура	Повышение температуры снижает вязкость раствора, что способствует уменьшению диаметра волокон.	[123]

Для получения неорганических оксидных волокон, включая ферриты, чаще всего применяют электроформование растворов, содержащих растворимые соли металлов и полимер-носитель, такой как поливиниловый спирт или поливинилпирролидон [5,20]. Полимер выполняет формообразующую функцию, обеспечивая достаточную вязкость и непрерывность струи, тогда как катионы металлов распределяются в объёме прекурсорного волокна на молекулярном уровне [5,124]. Последующая термическая обработка приводит к удалению органической составляющей, разложению солей и формированию кристаллической оксидной фазы при сохранении волокнистой морфологии [108,124].

Сохранение волокнистой морфологии после термической обработки является главным условием получения функциональных оксидных волокон. В

общем виде стратегии получения волокон методом электроформования обобщены на рисунке 1.8.

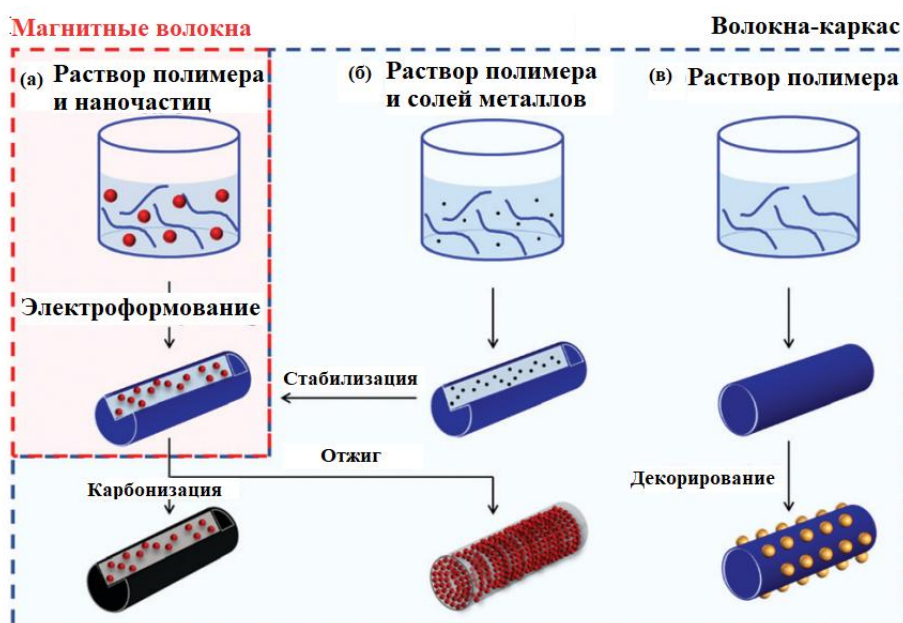


Рисунок 1.8. Общие методы получения магнитных волокон методом электроформования: (а) прямой метод из раствора, содержащего наночастицы и полимер; (б) темплатный синтез с использованием раствора солей и последующим отжигом; (в) темплатный синтез с нанесением неорганического компонента на поверхность готовых волокон [20]

Прямой метод (рисунок 1.8 а), при котором прекурсорный раствор, содержащий неорганические наночастицы и полимер-носитель, подвергается электроформованию. В данном случае возможна дополнительная термическая обработка – карбонизация. Альтернативные подходы основаны на темплатном синтезе, где прекурсорный раствор, содержащий соли металлов, и подвергается последующему отжигу (рисунок 1.8 б) либо неорганический компонент наносится на поверхность волокна (рисунок 1.8 в) [20].

Механизм преобразования прекурсорных волокон в кристаллические оксидные структуры в значительной степени зависит от условий термообработки и состава исходного раствора. В работе [124] на примере $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ предложены две эволюционные модели, схематически представленные на рисунке 1.9. При умеренных скоростях нагрева и

достаточном содержании полимера формируются нанотрубки (рисунок 1.9 А): поверхностный слой прекурсорного волокна кристаллизуется первым, образуя жёсткую оксидную оболочку, тогда как внутренние области подвергаются пиролизу и диффузии катионов наружу, что приводит к образованию полый структуры. В случае более высокого содержания солевого компонента или иных кинетических условий реализуется механизм формирования волокон типа «провод в трубке» (wire-in-tube, WITs), при котором внутри полого оксидного канала формируется дополнительный плотный оксидный стержень (рисунок 1.9 В) [124].

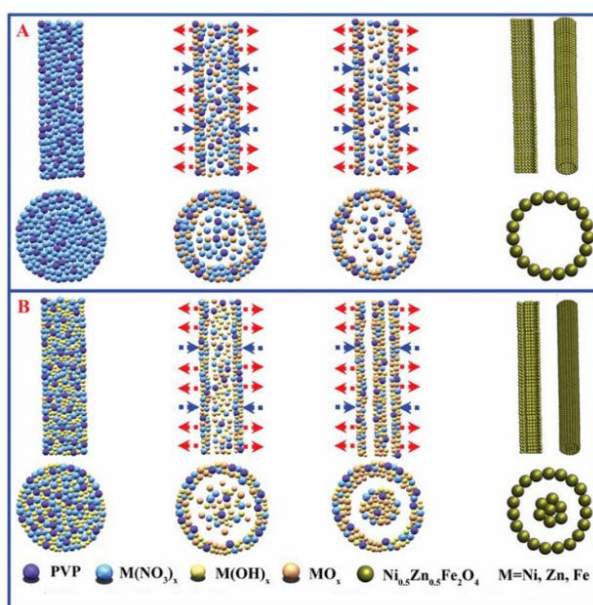


Рисунок 1.9. Схема механизмов формирования нанотрубок (А) и волокон типа «провод в трубке» (В) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в процессе термической обработки электроформованных прекурсорных волокон [124].

В исследовании [125] показано, что формирование шпинельной структуры ферритов возможно при температурах 450-750 °С; при этом степень сохранения волокнистой морфологии зависит от режима нагрева и скорости удаления органической фазы. Общая схема получения волокнистых ферритов, сочетающая электроформование прекурсорного раствора и последующую термическую обработку, представлена на рисунке 1.10 [125]. На первой стадии осуществляется электроформование композитных волокон, содержащих

полимерную матрицу и равномерно распределённые соли металлов. Сформированный нетканый материал затем подвергается отжигу, в ходе которого удаляется органический полимер, соли разлагаются, и происходит кристаллизация целевой шпинельной фазы.

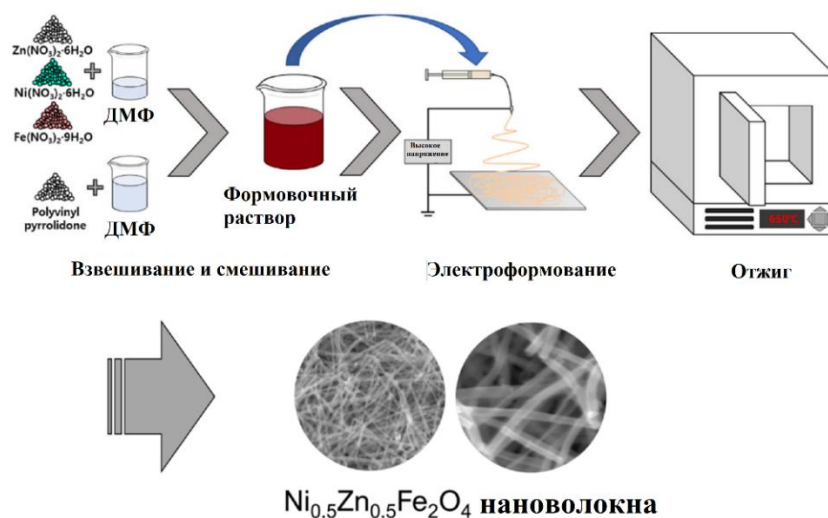


Рисунок 1.10. Принципиальная технологическая схема получения волокон ферритов методом электроформования с последующим отжигом [125]

В обзорной статье [126] показаны основные закономерности электроформования. Увеличение концентрации и молекулярной массы полимера, а также вязкости раствора способствует формированию более однородных волокон и подавлению дефектов, тогда как повышение электропроводности уменьшает диаметр волокон, однако чрезмерные значения приводят к нестабильности струи. Среди технологических параметров приложенное напряжение, скорость подачи и расстояние до коллектора требуют оптимизации: выход за пределы оптимальных диапазонов вызывает утолщение волокон, появление дефектов или нестабильность процесса. Условия окружающей среды (температура, влажность) дополнительно модулируют диаметр волокон и их поверхностную структуру.

В работе [60] методом электроформования получены нановолокна $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с использованием растворов различной концентрации ПВП. Составы прекурсоров А, Б и В содержали 18, 20 и 22 г ПВП на 100 г ДМФ

соответственно при неизменном количестве солей металлов. На рисунке 1.11 представлены СЭМ-изображения исходных композитных волокон и волокон после отжига. Видно, что с увеличением содержания полимера диаметр исходных волокон возрастает, они становятся более однородными и лишёнными дефектов. После термической обработки при 450 °С в течение 2 ч волокнистая морфология сохраняется во всех образцах; при этом наибольшая степень сохранения структуры и минимальная фрагментация наблюдаются для образца В с максимальной концентрацией ПВП.

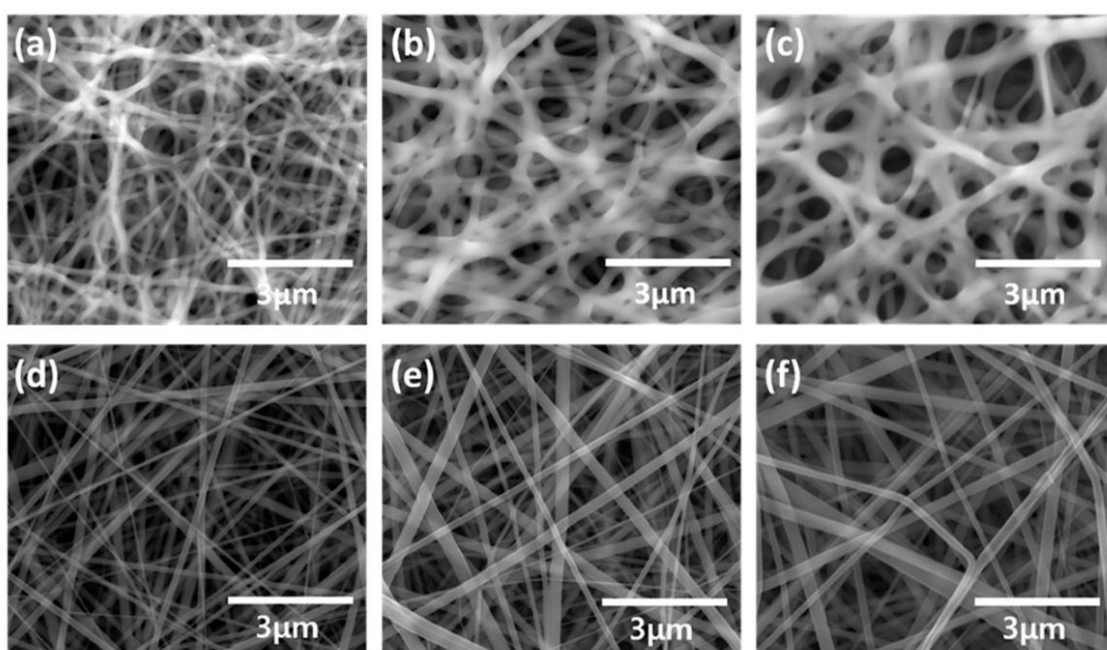


Рисунок 1.11. Микрофотографии СЭМ исходных (а-с) и подвергнутых отжигу (d-f) нановолокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных из прекурсоров с различным содержанием ПВП: (а, d) – 18 г; (b, e) – 20 г; (с, f) – 22 г на 100 г ДМФ [60].

В последние годы активно развивается так называемое безыгольное электроформование (needleless electrospinning), при котором формирование множества струй осуществляется со свободной поверхности раствора или протяжённых электродов [127]. Преимуществами таких систем являются повышение производительности, одновременное формирование множества струй, снижение чувствительности к колебаниям подачи раствора и лучшая масштабируемость процесса [128,129].

Коммерческая реализация данной технологии, в частности Nanospider™, подтверждает возможность промышленного получения нановолокнистых материалов с высокой равномерностью и воспроизводимостью морфологии [130]. Для синтеза неорганических волокон безыгольные схемы представляют особый интерес в контексте промышленной реализации технологии, поскольку позволяют преодолеть ограничения многокапиллярных систем, связанные с интерференцией электрических полей и сложностью равномерного дозирования раствора [131].

На рисунке 1.12 схематично представлены различные конфигурации обоих подходов.

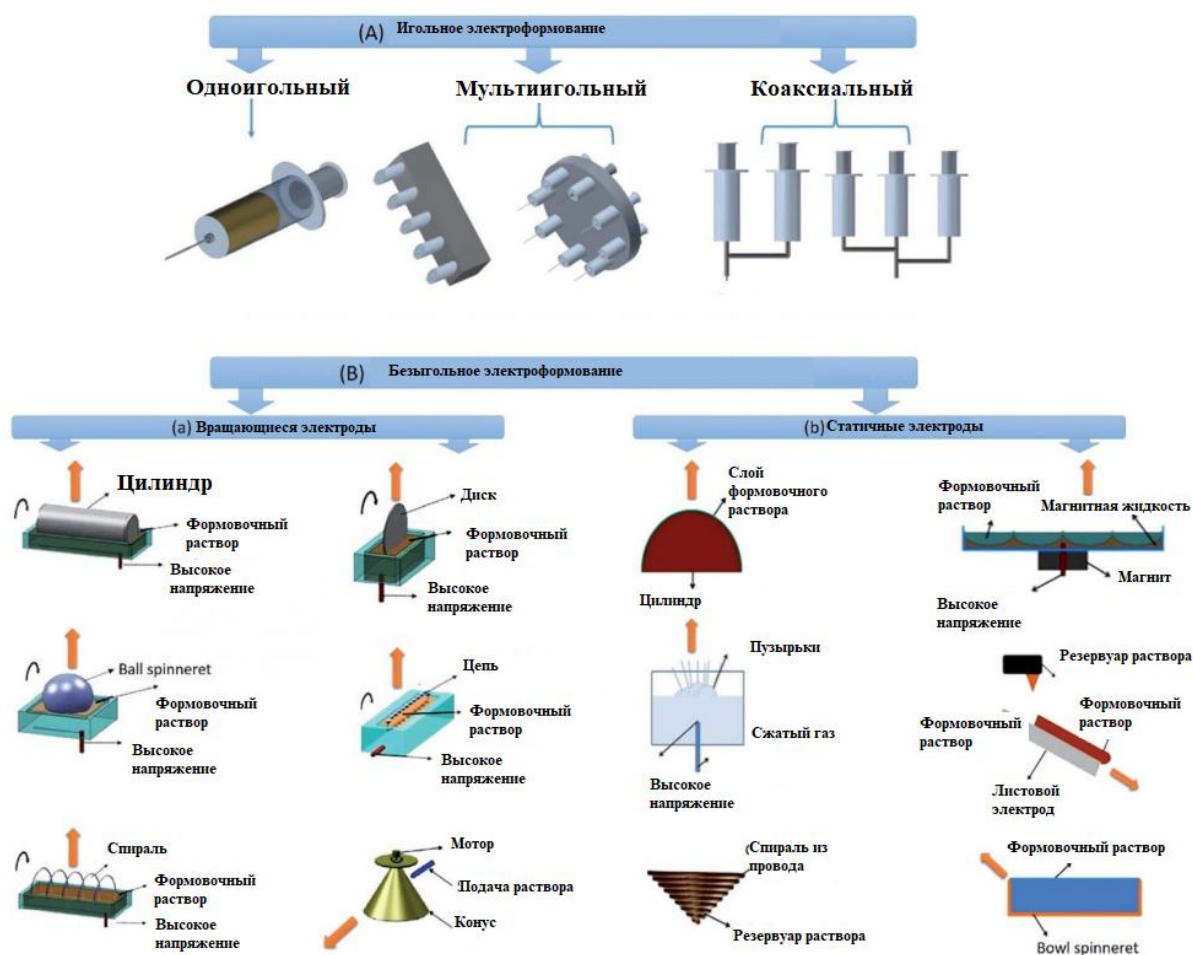


Рисунок 1.12. Примеры различных конфигураций игольных и безыгольных систем электроформования. [132].

Игольные установки обеспечивают прецизионный контроль подачи раствора из закрытого резервуара, формирование стабильного конуса Тейлора и возможность создания волокон сложной морфологии. При этом возможны различные ориентации игл: горизонтальная, вертикальная и угловая. Безыгольные системы, напротив, инициируют струи со свободной поверхности раствора в открытой ванне или с вращающихся формовочных электродов; они лишены проблемы засорения капилляров и пригодны для непрерывного массового производства. Промежуточное положение занимает щелевой инжектор, сочетающий закрытую подачу раствора с безыгольным принципом формирования множества струй с узкой щелевой поверхности [132].

1.2.3. Особенности структуры наноструктурированных волокон ферритов

Формирование волокнистой морфологии в наноструктурированных ферритах приводит к изменению их структурных и функциональных характеристик по сравнению с порошкообразными и массивными аналогами. Волокнистые ферриты представляют собой иерархические системы, в которых одномерная геометрия сочетается с нанокристаллическим строением оксидной фазы, что приводит к одновременному проявлению размерных, поверхностных и морфологических эффектов [20,60].

Микроструктура нановолокон ферритов после удаления полимерной матрицы и кристаллизации шпинельной фазы представляет собой совокупность зёрен - нанокристаллитов, объединённых межзёренными границами в протяжённую волокнистую структуру. Иллюстрацией влияния катионного состава на микроструктуру волокон служат результаты работы [133], где методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследованы нановолокна смешанных ферритов $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (рисунок 1.13). Для образца с низким содержанием меди ($x = 0.2$) характерны

более крупные зёрна, формирующие относительно тонкое волокно, напоминающее цепочку (рис. 1.13 а). При увеличении доли меди до $x = 0.6$ размер зёрен заметно уменьшается, что согласуется с данными рентгеновской дифракции, при этом волокно становится толще за счёт многочисленных контактов между мелкими зёрнами, обеспечивающих повышенную площадь межзёрненного взаимодействия (рис. 1.13 б) [133]. Наблюдаемая корреляция между составом, размером зёрен и толщиной волокна демонстрирует возможность управления микроструктурой нановолокон ферритов путём варьирования катионного замещения.

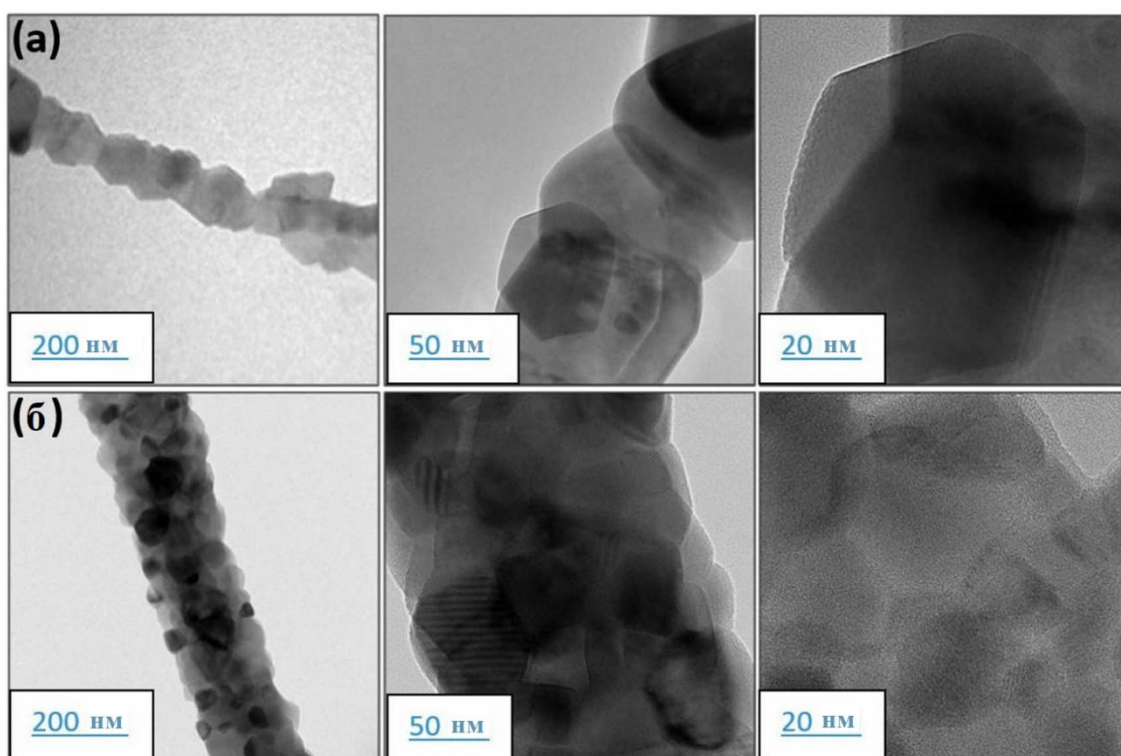


Рисунок 1.13. ПЭМ-изображения высокого разрешения нановолокон $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при различном увеличении: (а) $x = 0.2$; (б) $x = 0.6$. Видно, что волокна состоят из множества нанокристаллитов, размер которых уменьшается с ростом содержания меди [133]

Типичная эволюция морфологии в процессе синтеза и термической обработки хорошо прослеживается на примере волокон гексаферрита бария, полученных методом электроформования [134]. На рисунке 1.14 представлены СЭМ-изображения прекурсорных и кристаллических волокон, а также

порошкообразного продукта для сравнения. Исходные композитные волокна (рис. 1.14 А, Б) имеют гладкую поверхность и диаметр около 400 нм. После отжига при 800 °С (рис. 1.14 В) волокна сохраняют целостность и ориентацию, однако их диаметр уменьшается до 200 нм вследствие удаления полимерной матрицы и спекания.

Поверхность становится шероховатой, и при большем увеличении видно, что волокно состоит из плотно упакованных зёрен размером менее 100 нм, ориентированных вдоль оси волокна (рис. 1.14 Г). В работе [134] показано, что волокнистая морфология обеспечивает не только более высокую структурную упорядоченность, но и существенно иной характер упаковки кристаллитов, что оказало влияние на магнитные свойства материала.

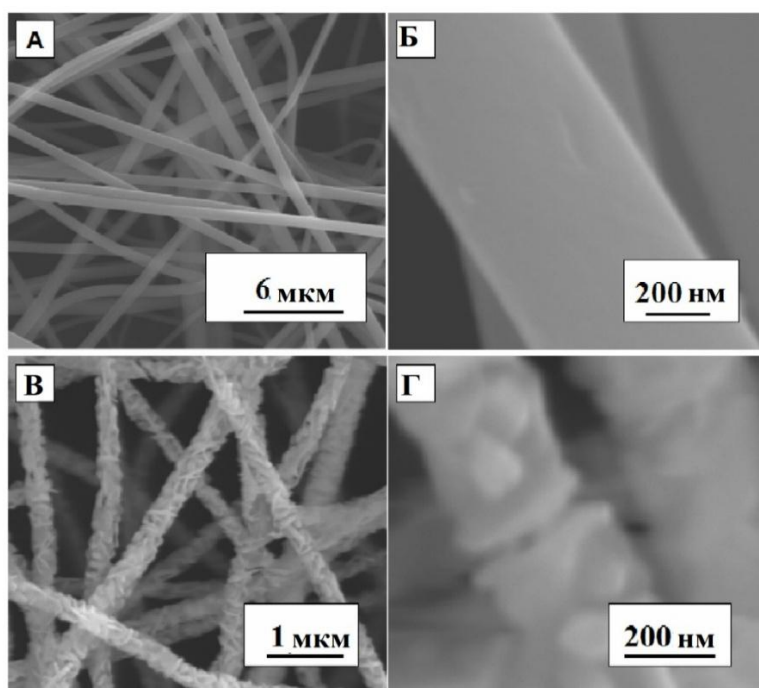


Рисунок 1.14. СЭМ-изображения волокон и порошка гексаферрита бария: (а) исходные композитные волокна (прекурсор); (б) волокна после отжига при 800 °С; (в) фрагмент волокна после отжига при большем увеличении нанозёрен; (г) порошкообразный образец, полученный без электроформования [134].

Помимо однородных волокон, метод электроформования позволяет создавать волокнистые структуры с более сложной архитектурой, например,

коаксиальные (оболочка-ядро). На рисунке 1.15 представлены электронно-микроскопические изображения поперечных срезов композитных нановолокон состава $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_4$ (CFO-PZT), полученных коаксиальным электроформованием с последующим отжигом [135].

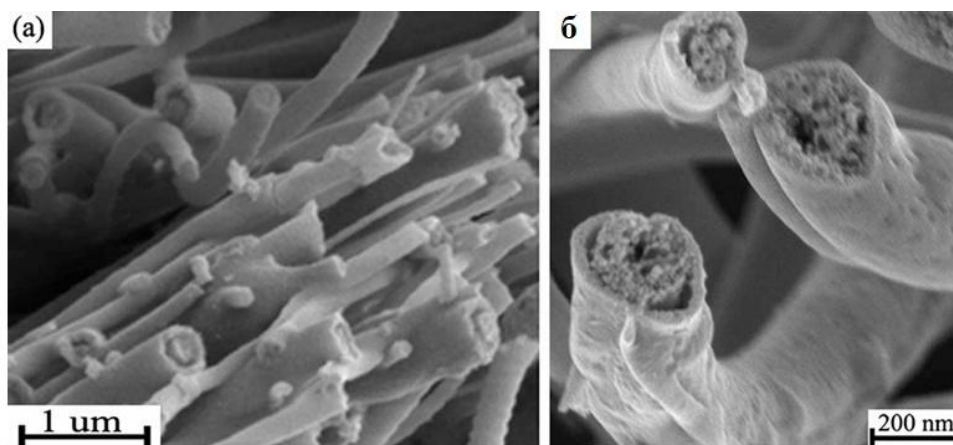


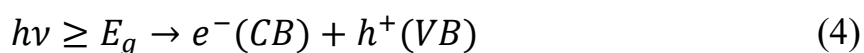
Рисунок 1.15. Морфология коаксиальных нановолокон CFO-PZT: (а) СЭМ-изображение поперечного скола пучка волокон; (б) увеличенное изображение поперечных сечений отдельных волокон, демонстрирующее структуру «ядро-оболочка» [135].

На общем виде поперечного скола (рис. 1.15 а) отчетливо видна волокнистая структура с диаметром волокон от 100 до 500 нм. Детальные изображения отдельных волокон (рис. 1.15 б) показывают, что они имеют четко выраженное строение «ядро-оболочка»: относительно пористое ядро из феррита кобальта окружено более плотной оболочкой из пьезоэлектрического цирконата-титаната свинца. Авторы отмечают наличие зазоров на границе раздела фаз, которые возникают из-за различной усадки керамических компонентов в процессе термообработки; такая пористость может негативно сказываться на магнитоэлектрической связи между фазами и требует оптимизации параметров синтеза [135].

1.3. Фотокаталитические и прикладные аспекты наноструктурированных ферритов

1.3.1. Механизмы фотокаталитической деградации органических соединений

Фотокаталитическая деградация органических загрязнителей основана на способности полупроводниковых материалов поглощать излучение с энергией, превышающей ширину запрещённой зоны (E_g), что сопровождается генерацией электронно-дырочных пар [78]. При возбуждении электрона из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB) образуются свободный электрон и дырка [3,80,81]:



Судьба фотогенерированных носителей заряда определяется конкуренцией двух процессов – их участия в поверхностных окислительно-восстановительных реакциях и рекомбинации. Электроны зоны проводимости способны восстанавливать растворённый кислород с образованием супероксид-радикалов $O_2^{\bullet-}$ [80,81]:



Дырки валентной зоны окисляют адсорбированные молекулы воды или гидроксид-ионы с формированием гидроксильных радикалов $\bullet OH$ [80,81]:



Образующиеся активные формы кислорода инициируют последовательные реакции окислительной деструкции органических

соединений – красителей, фенолов и других устойчивых загрязнителей – вплоть до их минерализации до CO_2 и H_2O [18,80,81].

Одним из основных лимитирующих факторов фотокаталитического процесса является рекомбинация электронно-дырочных пар, протекающая как в объёме материала, так и на поверхности. Высокая скорость рекомбинации приводит к снижению квантового выхода и уменьшению концентрации активных радикалов [136]. В связи с этим повышение эффективности фотокатализаторов связывают с увеличением времени жизни носителей заряда и улучшением их пространственного разделения. Среди используемых подходов – наноструктурирование [4], создание дефектных уровней-ловушек [3], формирование гетероструктур и модификация поверхности [78].

Ферриты со шпинельной структурой рассматриваются как перспективные фотокатализаторы, активные в видимой области спектра, благодаря относительно узкой ширине запрещённой зоны [18,19]. Наличие катионов переходных металлов с частично заполненными d-орбиталями способствует формированию электронных состояний вблизи краёв зон, что расширяет область оптического поглощения по сравнению с широкозонными оксидами.

Следует отметить, что для реализации указанных реакций энергетическое положение дна зоны проводимости должно быть более отрицательным, чем потенциал восстановления $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$, а вершина валентной зоны – более положительной, чем потенциал окисления $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$. Следовательно, определяющим фактором является не только величина E_g , но и абсолютное положение краёв зон относительно окислительно-восстановительных потенциалов среды определяет возможность протекания фотокаталитических реакций.

Для системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ фотокаталитическая активность определяется совокупным влиянием ширины запрещённой зоны, положения краёв валентной и проводящей зон, а также особенностями катионного распределения в А- и В-подрешётках шпинели [27,28]. Изменение

соотношения Ni^{2+}/Zn^{2+} влияет на плотность 3d-состояний и может приводить к варьированию эффективности переноса заряда и генерации активных форм кислорода [83].

Оценка фотокаталитической активности обычно проводится на модельных органических соединениях – метиленовом синем, родамине В, метилоранже и др. Кинетика деградации в большинстве случаев описывается моделью псевдопервого порядка [47]:

$$\ln (C_0/C) = kt \quad (7)$$

где k – кажущаяся константа скорости реакции. Спектрофотометрический анализ изменения концентрации загрязнителя во времени позволяет количественно сопоставлять фотокаталитическую окислительную активность материалов различного состава и морфологии.

Для сопоставления фотокаталитической активности различных волокон ферритов в литературе в таблице 1.3 приведены характерные данные по степени деградации модельных органических соединений.

Опубликованные результаты относятся к различным составам волокон ферритов и получены при отличающихся условиях эксперимента (тип и мощность источника излучения, концентрация загрязнителя, дозировка катализатора, рН среды). Анализ представленных данных показывает, что волокна ферритов, полученные методом электроформования демонстрируют степень деградации органических загрязнителей в широком диапазоне – от десятков процентов до практически полной минерализации в зависимости от состава, размеров кристаллитов и условий облучения.

Вместе с тем прямое количественное сравнение фотокаталитической активности различных систем затруднено вследствие различий в методах оценки, интенсивности и спектральном составе излучения, а также исходных концентрациях загрязнителей. В ряде работ применяются альтернативные методы анализа, что дополнительно осложняет сопоставление результатов.

Таблица 1.3. Фотокаталитическая активность наноструктурированных волокон ферритов при деградации органических загрязнителей

Катализатор	Условия получения	Размер частиц, нм	Загрязнитель, концентрация	Степень деградации, %	Время экспозиции, мин.	Источник излучения	Ссылка
ZnFe ₂ O ₄	ЭФ, отжиг 600 °С	20-31	Родамин В 10 мг\л	1.27	60	PLS-SXE 300, 300 Вт/м ² , фильтр λ ≥ 400	[137]
				4.27	120		
CaFe ₂ O ₄ / MgFe ₂ O ₄	ЭФ, отжиг 600 °С	-	Тетрациклин	37	120	Newport 6255, 300 Вт	[138]
NiFe ₂ O ₄	ЭФ, отжиг в 2 стадии 300 + 600 °С	32	Метиленовый синий	97	30	Ксеноновая лампа, 300 Вт фильтр λ ≥ 400	[139]
CaFe ₂ O ₄	ЭФ, отжиг 700 °С	20-50	<i>Метод оценки фотокаталитической активности - флуоресцентный</i>	-	240	Имитатор солнечного света (UVA Cube 2000, лампа SOL 500)	[140]
ZnFe ₂ O ₄	ЭФ, отжиг в 2 стадии 300 + 600 °С	40-60	Родамин В	99.7	20	УФ-лампа, 20 Вт, 7.5 мВт/см ²	[141]
ZnFe ₂ O ₄	ЭФ, отжиг 550 °С	-	Родамин В	65.4	120	Ксеноновая лампа, 500 Вт	[142]
CuFe ₂ O ₄	ЭФ, отжиг 650 °С	55	Кислый фуксин	> 80	90	Галоген-вольфрамовая лампа, 175 Вт. Спектр излучения в диапазоне 300-1000 нм	[143]

1.3.2. Магнитная сепарация и многократное использование фотокатализаторов

Одним из ограничений практического применения фотокаталитических материалов в процессах очистки водных сред является сложность их отделения от реакционной системы после завершения реакции [144]. Для дисперсных наночастиц традиционные методы разделения от жидкости - фильтрация и центрифугирование - характеризуются высокой энергозатратностью и трудоёмкостью, что существенно снижает технологическую эффективность процесса и усложняет масштабирование [144].

Перспективным решением данной проблемы является использование магнитоуправляемых фотокатализаторов, извлечение которых осуществляется под действием внешнего магнитного поля. В ряде работ реализован подход, основанный на создании композитных материалов с включением магнитных фаз [1,145], обеспечивающих возможность быстрой сепарации. Однако ферриты со шпинельной структурой представляют особый интерес, поскольку обладают собственными ферримагнитными свойствами и не требуют введения дополнительной магнитной компоненты [3,4,16].

Эффективность магнитной сепарации определяется величиной M_s , H_c , а также размером и морфологией частиц, поскольку именно эти параметры формируют магнитный отклик материала во внешнем поле. Для наноструктурированных ферритов характерно сочетание высокой M_s и сравнительно низкой H_c [23], что обеспечивает быстрое извлечение из водной среды и удобство повторного использования.

Отличительным преимуществом фотокатализаторов на основе ферритов является возможность их извлечения из реакционной среды под действием внешнего магнитного поля. В ряде работ продемонстрирована (рисунок 1.16) быстрая магнитная сепарация наноструктур ферритов после завершения фотокаталитической реакции: при поднесении постоянного магнита материал

концентрируется у стенки сосуда, а реакционный раствор становится прозрачным.

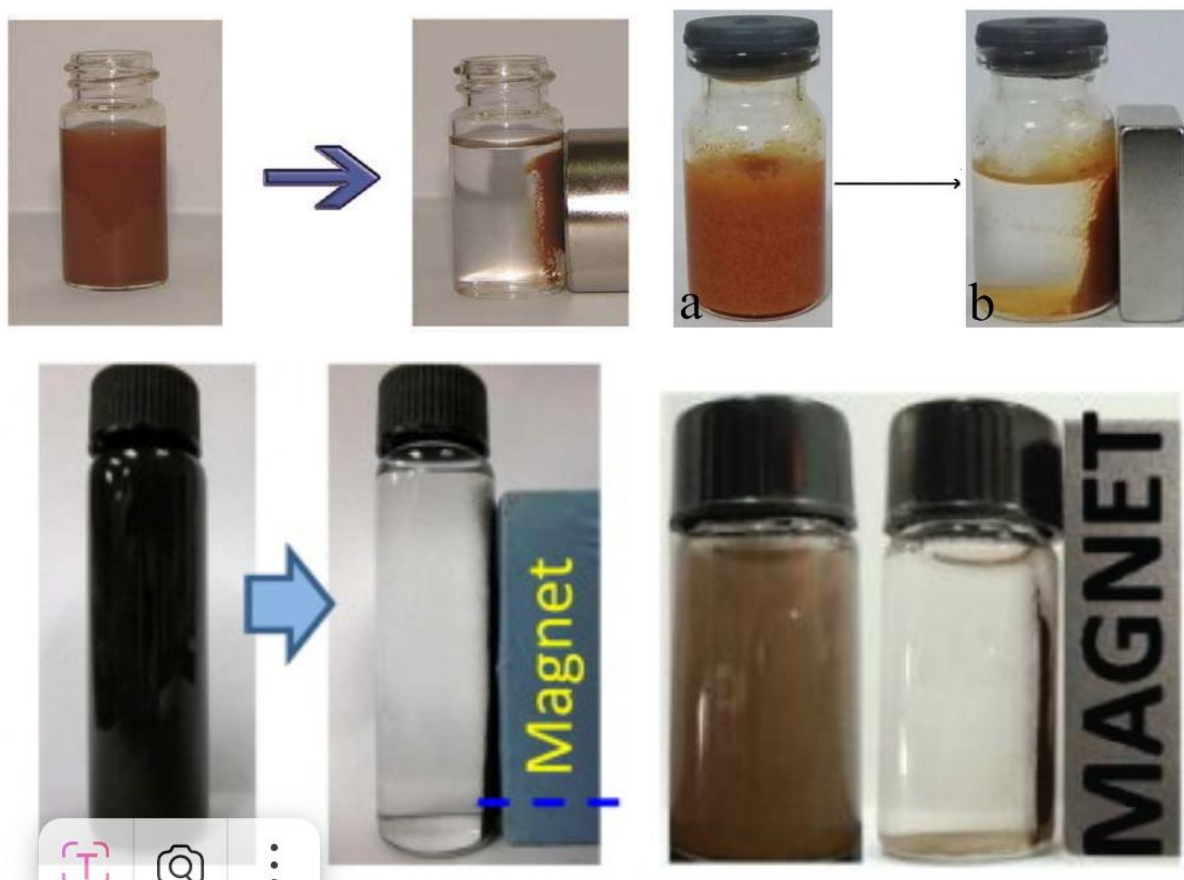


Рисунок 1.16. Визуальная демонстрация магнитной сепарации фотокатализаторов на основе ферритов из водной среды под действием внешнего магнитного поля [139,140,142,145]

Подобная визуальная демонстрация подтверждает сохранение магнитного отклика у ферритов, в частности у волокон ферритов, после фотокаталитического цикла и указывает на возможность многократного использования такого материала.

Критерием практической применимости фотокатализаторов является их устойчивость к многократному использованию. Циклические испытания обычно включают последовательные стадии фотодегradации загрязнителя, магнитной сепарации, промывки и повторного введения катализатора в реакционную систему. В литературе показано, что фотокатализаторы на

основе ферритов способны сохранять высокую степень разложения органических соединений в течение нескольких (до 10) циклов использования, при этом снижение активности не превышает 15 % [4,16,18].

1.3.3. Перспективы применения волокон наноферритов

Наноструктуры ферритов со структурой шпинели, сочетающие магнитные, полупроводниковые и каталитические свойства, рассматриваются как многофункциональные материалы, перспективные для применения в сенсорных, энергетических и экологических технологиях [20]. Волокнистые архитектуры, в которых одномерная геометрия сочетается с нанокристаллической оксидной фазой и развитой поверхностью, формируя иерархические структуры с направленным переносом заряда и массопереносом.

В области газовых и химических сенсоров ферриты на основе переходных металлов привлекают внимание благодаря чувствительности их электрических характеристик к процессам адсорбции и поверхностным окислительно-восстановительным реакциям [146]. Изменение концентрации адсорбированных молекул сопровождается перераспределением носителей заряда и изменением сопротивления материала. Формирование волокнистой морфологии способствует увеличению удельной поверхности, сокращению диффузионного пути анализируемых молекул и формированию развитой сети межзеренных контактов, что создаёт предпосылки для повышения чувствительности и сокращения времени отклика сенсорных элементов [147]. Дополнительным инструментом управления функциональными характеристиками является варьирование катионного состава в системе $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, позволяющее регулировать электронную структуру и плотность поверхностных активных центров, а следовательно, настраивать селективность сенсорного отклика [148].

Перспективы энергетического применения наноструктурированных ферритов связаны с их использованием в качестве функциональных компонентов электрохимических систем, включая электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов и гибридных устройств накопления энергии [139,149,150]. Волокнистая архитектура в данном случае обеспечивает направленный транспорт электронов вдоль протяжённой структуры, облегчённую диффузию ионов электролита в объёме материала и повышенную устойчивость к циклическим механическим и объёмным деформациям, сопровождающим процессы заряда–разряда [139,151]. Кроме того, протяжённая морфология снижает склонность к агрегации активной фазы и способствует более стабильному сохранению структуры при многократных циклах эксплуатации.

Ферриты также рассматриваются как компоненты фотокаталитических систем для преобразования солнечной энергии и получения энергетически ценных продуктов, в частности водорода, под действием видимого диапазона светового излучения [152].

С технологической точки зрения наноструктурированные волокна ферритов обладают рядом преимуществ по сравнению с дисперсными наночастицами. Их механическая целостность облегчает обращение с материалом и интеграцию в мембранные, фильтрационные и композиционные системы, снижая склонность к агрегации и вторичному загрязнению среды. Использование методов электроформования, включая масштабируемые безыгольные схемы, открывает возможность получения волокнистых матов с контролируемой морфологией и воспроизводимыми характеристиками [153,154].

1.4. Выводы по главе 1

Проведённый анализ литературных данных показал, что никель-цинковые ферриты системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ представляют собой непрерывный

твёрдый раствор со шпинельной структурой, в котором изменение катионного состава приводит к закономерной модификации параметра решётки, степени инверсности и распределения катионов по подрешёткам. При этом структурные характеристики существенно зависят не только от состава, но и от метода синтеза, условий термической обработки и масштабного фактора, что особенно выражено в наноразмерных системах.

Магнитные свойства никель-цинковых ферритов определяются суперобменными взаимодействиями между катионами тетраэдрической и октаэдрической подрешёток. Для системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ характерна немонотонная зависимость намагниченности насыщения от состава, обусловленная перераспределением ионов Fe^{3+} и изменением интенсивности А – В взаимодействий. В то же время абсолютные значения магнитных параметров и положение максимума M_S существенно варьируются в опубликованных работах, что связано с различиями в морфологии, размерах кристаллитов и степени структурной разупорядоченности образцов.

Анализ методов синтеза наноструктурированных ферритов свидетельствует о том, что морфология, размеры кристаллитов и дефектная структура в значительной степени определяются технологическими условиями. Несмотря на наличие публикаций, посвящённых получению волокнистых ферритов методом электроформования, систематические исследования влияния катионного состава в системе $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ на структурные и функциональные характеристики волокон при сопоставимых условиях синтеза практически отсутствуют. В опубликованных работах используются различные полимерные матрицы, растворители, режимы электроформования и термической обработки, что затрудняет корректное сравнение результатов и выявление закономерностей.

Никель-цинковые ферриты являются узкозонными полупроводниками, активными в видимой области спектра, что определяет их интерес как фотокаталитических материалов. Однако анализ литературных данных по фотокаталитической активности показывает значительную варибельность

экспериментальных условий: используются различные модельные загрязнители, их начальные концентрации, добавки окислителей, источники излучения с различной спектральной характеристикой и мощностью, а также отличающиеся методы регистрации кинетики реакции. В ряде случаев недостаточно подробно описаны условия контроля температуры, вклад фотолиза и процедура отделения катализатора перед спектрофотометрическим анализом, что может оказывать влияние на воспроизводимость и сопоставимость получаемых данных.

Несмотря на значительный объём опубликованных исследований по никель-цинковым ферритам, вопросы взаимосвязи катионного состава, морфологии волокон и их магнитных и фотокаталитических свойств при контролируемых и сопоставимых условиях остаются недостаточно проработанными. Отсутствие унифицированного подхода к синтезу и тестированию волокнистых систем $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ обуславливает необходимость проведения комплексного исследования, направленного на выявление закономерностей изменения структуры и функциональных характеристик при варьировании состава в рамках единой технологической схемы.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ: МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОВОЛОКОН $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Глава посвящена описанию методик синтеза нановолокон никель-цинковых ферритов состава $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, а также комплекса экспериментальных методов, использованных для исследования их фазового состава, кристаллической структуры, морфологии, магнитных, электронных, оптических и фотокаталитических свойств.

2.1 Исходные вещества и материалы

Для синтеза нановолокон никель-цинковых ферритов состава $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ использовали следующие реактивы без дополнительной очистки.

Металлсодержащие прекурсоры (ООО «Реахим», Россия): нитрат никеля(II) гексагидрат (х.ч.), ГОСТ 4055-78; нитрат цинка(II) гексагидрат (х.ч.), ГОСТ 5106-77; нитрат железа(III) нонагидрат (ч.), ГОСТ 4111-74.

Полимеры и компоненты: поливиниловый спирт (ПВС), молекулярная масса 72000 г/моль, марка «pige», степень гидролиза $\geq 99\%$, «FreyaLab», Болгария, CAS № 9002-89-5; Стирол-акриловая полимерная дисперсия, сух. ост. $57\pm 1\%$, ELSPOL CNS 571ELSE KIMYA, Турция.

Реагенты для фотокаталитических испытаний: метиленовый синий (ч.д.а.), ООО «Реактив», Россия, CAS 6372-69-6; гуamat калия, «Himedia», Индия, CAS 68514-28-3.

Вспомогательные материалы: гидроксид натрия (ч.д.а.), АО «База №1 Химреактивов», Россия, ГОСТ 4328-77; соляная кислота 37% (х.ч.), ООО «Новатор», Россия, ГОСТ 3118-77; бидистиллированная вода, удельная электропроводность ≤ 5 мкСм/см.

2.2 Подготовка формовочных растворов

Приготовление формовочных растворов для электроформования прекурсорных волокон осуществлялось в два последовательных этапа.

На первом этапе готовился маточный 10 масс. % водный раствор ПВС. Рассчитанное количество ПВС порционно вносилось в бидистиллированную воду при интенсивном механическом перемешивании (600 об/мин). Систему нагревали на водяной бане до температуры 75 °С и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 2-3 ч до полного растворения полимера и получения прозрачного однородного раствора без включений. Готовый раствор охлаждали до комнатной температуры (25 °С).

На втором этапе в 10% раствор ПВС при перемешивании последовательно вводились нитраты металлов. Каждая соль вносилась порциями с интервалом 5 мин при постоянном перемешивании до полного растворения предыдущей порции.

Для регулирования реологических свойств раствора варьировали массу вносимых нитратов при фиксированной концентрации ПВС. Степень загрузки раствора солями характеризовали параметром W – отношением массы ПВС к суммарной массе нитратов металлов:

$$W = \frac{m_{\text{ПВС}}}{\sum_{Me=Fe,Ni,Zn} m_{Me(NO_3)_x}} \quad (2.1)$$

В предварительных экспериментах параметр W варьировали в диапазоне 0.10-0.40. На основании результатов оптимизации (см. раздел 3.1) для основных синтезов волокон состава $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8$; 1) использовали формовочные растворы с $W = 0.22$, обеспечивающие стабильность системы более 24 ч и производительность электроформования 3.0 мг/мин.

Для получения образцов с модифицированной морфологией применялась альтернативная схема приготовления формовочного раствора. В данном случае на первом этапе готовилась смесь поливинилового спирта и стирол-акриловая полимерная дисперсия. Полимерную дисперсию (ПД) вводили в количестве 10 масс. % в раствор ПВС так, чтобы массовое соотношение компонентов ПВС:ПД (в пересчёте на сухое вещество) составляло 9:1. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин. Для предотвращения возможной агрегации частиц дисперсию предварительно подвергали ультразвуковой обработке.

После получения однородной полимерной системы в неё последовательно вводили рассчитанные стехиометрические количества нитратов никеля, цинка и железа(III) в соответствии с составом $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$. Соотношение полимерной и неорганической составляющих подбирали таким образом, чтобы соблюдалось суммарное массовое соотношение:

$$W = \frac{m_{\text{ПВС}} + m_{\text{ПД}}}{\sum_{Me=Fe, Ni, Zn} m_{Me(NO_3)_x}} = 0.22 \quad (2.2)$$

Готовые формовочные растворы использовали для электроформования непосредственно после приготовления.

2.3. Синтез прекурсорных волокон методом электроформования

Разработка устройства безыгольного электроформования выполнена в рамках диссертационной работы. На начальном этапе реализована оригинальная конструкция, использующая краевой эффект концентрации электрического поля для генерации множественных заряженных струй [155]. Экспериментальная эксплуатация выявила ограничения, связанные с нестабильностью свободной поверхности раствора во вращающейся ёмкости, что сказывалось на воспроизводимости морфологии волокон. Для устранения

этого недостатка форма формовочного электрода была модифицирована. Так, краевой эффект напряжённости поля [153] был локализован на множественных изгибах, созданных спиральной навивкой тонкой проволоки на несущую проволоку большего диаметра. Данное решение обеспечило пространственную стабилизацию зон формирования конусов Тейлора и высокую воспроизводимость процесса при сохранении высокой производительности.

Перед переходом к солевым прекурсорам установку апробировали на модельных системах: водном растворе ПВС и композициях ПВС с ультрадисперсными наночастицами магнетита Fe_3O_4 [156]. Испытания позволили откалибровать рабочие напряжение, расстояния и скорости подачи, а также оценить устойчивость множественной генерации струй в условиях варьируемой вязкости. Полученные результаты подтвердили возможность стабильного формования волокон и были использованы при переходе к синтезу ферритов.

Для формовочных растворов оптимальный режим зафиксирован при напряжении 18 кВ, расстоянии до коллектора 15 см и скорости подачи 2.0 мл/ч. В этих условиях достигалась стабильная производительность 0.18 г/ч прекурсорных волокон при непрерывной работе установки.

В качестве формовочного электрода применялся протяжённый линейный электрод в виде металлической струны из никелированной стальной проволоки диаметром 0.6 мм со спиральной навивкой проволокой диаметром 0.2 мм. Подобная геометрия увеличивала эффективную длину формирующей кромки и способствовала стабилизации множественных конусов Тейлора по всей длине электрода.

Распределение формовочного раствора по неподвижной проволоке осуществляли с помощью подвижного распределительного узла, перемещавшегося вдоль электрода со скоростью 2 мм/с. Раствор подавали шприцевым насосом через тефлоновую микротрубку прямо в зону контакта распределительного узла с проволокой. Такая схема обеспечила равномерное

нанесение раствора на всю рабочую длину электрода и исключила локальное пересыхание.

Сбор волокон проводился на заземлённый вращающийся со скоростью 300 об/мин цилиндрический коллектор из нержавеющей стали диаметром 80 мм, что способствовало формированию преимущественно ориентированного волокнистого полотна.

Основные технологические узлы установки для ЭФ приведены на рисунке 2.1.

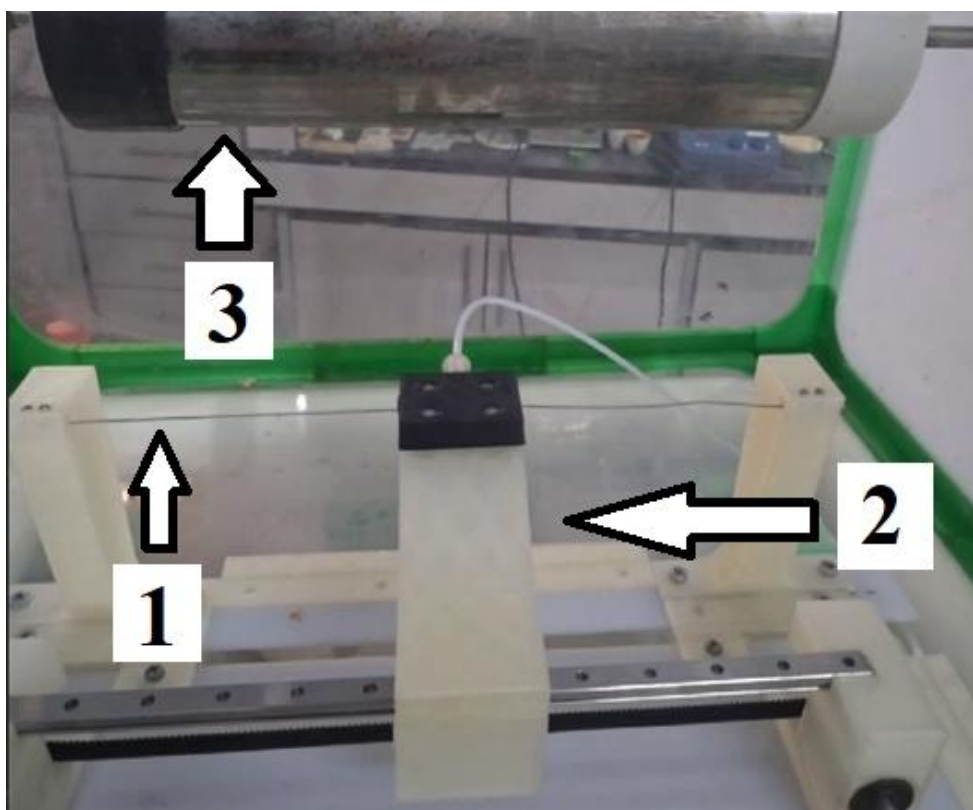


Рисунок 2.1 Иллюстрация конструктивной схемы установки для ЭФ: (1) линейный формирующий электрод – струна; (2) распределительный узел подачи раствора; (3) вращающийся цилиндрический коллектор.

2.4. Термическая обработка прекурсорных волокон

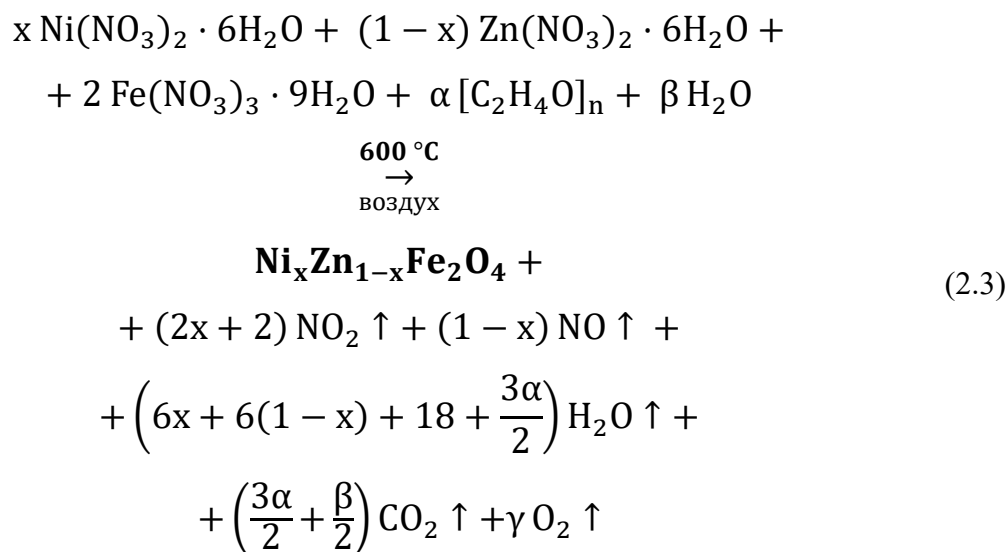
Полученные прекурсорные волокна подвергали термической обработке в воздушной атмосфере с целью удаления органической матрицы (и

полимерной дисперсии в случае модификации) и формирования кристаллической шпинельной фазы состава $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

Нагрев осуществлялся с максимально возможной скоростью, предусмотренной конструкцией печи. Это связано с тем, что при медленном нагреве в диапазоне 180-250 °С ПВС переходит в вязкотекучее состояние [157], что приводит к оплавлению и утрате волокнистой морфологии. Быстрый нагрев минимизирует пребывание образцов в данном интервале и обеспечивает преимущественно окислительную деструкцию полимера без стадии выраженного плавления.

Образцы нагревали до 600 °С в воздушной атмосфере с выдержкой 30 мин, достаточной для разложения нитратов и кристаллизации шпинельной фазы. Охлаждение проводилось вместе с печью до комнатной температуры.

Процесс термической трансформации прекурсора в атмосфере воздуха можно представить в обобщённом виде как последовательное разложение нитратов металлов и окислительное выгорание органической матрицы с образованием шпинельной фазы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, диоксида углерода, оксидов азота и водяного пара. Количество выделяющихся газообразных продуктов определяется содержанием полимерной компоненты и степенью гидратации исходных солей. Суммарное уравнение 2.3 термической трансформации прекурсорных волокон в атмосфере воздуха:



2.5. Оборудование и методы исследования структуры и свойств волокон

Для комплексной характеристики синтезированных волокон никель-цинковых ферритов применялся набор взаимодополняющих физико-химических методов, охватывающих структурные, морфологические, оптические, магнитные и функциональные свойства материалов.

Термический анализ

Термическое поведение прекурсорных волокон исследовали методом синхронного термического анализа (ТГ/ДСК) на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (КубГУ). Измерения проводились в атмосфере воздуха в температурном диапазоне 25-650 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Полученные термограммы использовали для определения температурных интервалов удаления адсорбированной влаги, деструкции поливинилового спирта и разложения нитратов металлов, а также для уточнения температурной области формирования шпинельной фазы. Для образцов, содержащих полимерную дисперсию, дополнительно анализировали особенности термической деструкции органической фазы.

Фазовый состав и кристаллическая структура

Фазовый состав и кристаллическую структуру волокон исследовали методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре.

Основная серия образцов (включая модифицированные) была изучена на дифрактометре Bruker D2 Phaser (КБГУ) в диапазоне углов $2\theta = 10-70^\circ$ с шагом сканирования 0.02° .

Дополнительные измерения проводились на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer (КубГУ) в том же диапазоне углов ($2\theta = 10-70^\circ$) с шагом 0.02° и временем экспозиции 2 с на шаг при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Полученные дифрактограммы использовали для подтверждения формирования шпинельной фазы составов системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, оценки

наличия возможных вторичных фаз, а также для расчёта параметров элементарной ячейки и среднего размера кристаллитов.

Индексирование фаз осуществлялось с использованием программного обеспечения HighScore Plus [158] и базы данных COD.

Уточнение параметров кристаллической структуры выполнялось методом Ритвельда с использованием программного комплекса Profex (графическая оболочка к BGMN) [159]. Качество уточнения оценивали по значениям факторов R_{wp} , GoF и χ^2 .

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформации кристаллической решётки определялись анализом уширения дифракционных линий. Последнее оценивали по измерениям эталонного образца оксида алюминия (корунд, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в тех же условиях и вычитали по методу Коварика-Джонсона. Для количественной оценки структурных параметров применялись два независимых подхода.

Метод Уильямсона–Холла предполагает аддитивность вкладов размерного и деформационного уширения. Линейная форма уравнения имеет вид:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (2.4)$$

где β – интегральная ширина дифракционного пика на половине высоты (FWHM) в радианах после коррекции на инструментальное уширение, θ – угол Брэгга, D – средний размер ОКР, ε – средняя микродеформация решётки, K – коэффициент формы (принят равным 0.9), λ – длина волны излучения. Построение зависимости $\beta \cdot \cos\theta$ от $4 \cdot \sin\theta$ позволяло определить D из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, и ε – из углового коэффициента.

Дополнительно применялся метод Хальдера-Вагнера, основанный на анализе формы дифракционных пиков в предположении их лоренцево-гауссовой природы. Уравнение метода в линейной форме записывается как:

$$\left(\frac{\beta}{\tan \theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D} \cdot \frac{\beta}{\sin \theta} + 16\varepsilon^2, \quad (2.5)$$

где все обозначения сохраняют прежний смысл. Построение зависимости $(\beta/\tan\theta)^2$ от $\beta/\sin\theta$ давало возможность определить размер кристаллитов по угловому коэффициенту прямой и микродеформацию – по свободному члену.

Морфология и микроструктура

Морфологию поверхности и поперечное сечение волокон исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-7500F (КубГУ) с полевой эмиссией при ускоряющем напряжении 5-15 кВ.

Распределение диаметров волокон определялось статистическим анализом не менее 100 волокон на изображении с помощью программного обеспечения Fiji [160]. Средний диаметр d_{cp} и стандартное отклонение σ рассчитывали по формуле:

$$d_{cp} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_i, \sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (d_i - d_{cp})^2} \quad (2.6)$$

Колебательная спектроскопия

Для исследования локальной структуры и характера химических связей в синтезированных волокнах применялась комбинация методов - инфракрасная и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопии. Инфракрасные спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker VERTEX 70 (КубГУ) с приставкой НПВО (метод нарушенного полного внутреннего отражения) на алмазном кристалле в диапазоне 400-4000 см^{-1} .

Регистрация спектров комбинационного рассеяния (КР) проводилась на спектрометре Holmarc HO-SP-LRS218 (КубГАУ) с возбуждением лазером с

длиной волны 532 нм. Мощность лазерного излучения на поверхности образца не превышала 5 мВт для предотвращения локального нагрева и возможной деградации структуры. Спектры накапливались при времени экспозиции 15 секунд с последующим усреднением 20 накоплений. Оптическое разрешение спектрометра составляло 2 см^{-1} .

Предварительная обработка экспериментальных данных (удаление космических всплесков, коррекция базовой линии и подавление флуоресцентного фона) осуществлялась с использованием программы «Программа для обработки спектров Рамановского рассеяния с высоким флуоресцентным фоном» [161], что обеспечивало корректное выделение колебательных мод при наличии интенсивной люминесцентной составляющей.

Оптические свойства

Оптические свойства волокон исследовали методом спектроскопии диффузного отражения на спектрофотометре Hitachi U-3900 (КубГУ) с двухканальной интегрирующей сферой. В качестве эталона отражения использовали таблетку из спектрально чистого оксида алюминия (Al_2O_3 , Hitachi High-Tech Science). Экспериментальные спектры преобразовывали в функцию поглощения по методу Кубелки-Мунка [162]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}, \quad (2.7)$$

где R_∞ – коэффициент диффузного отражения, K – коэффициент поглощения, S – коэффициент рассеяния.

Для определения ширины запрещённой зоны E_g применялся метод Тауца [163], предполагающий прямой разрешённый характер электронных переходов в ферритах шпинельной структуры. В этом случае зависимость записывается как:

$$[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/2} = A(h\nu - E_g), \quad (2.8)$$

где $h\nu$ – энергия фотона, A – константа пропорциональности. Ширина запрещённой зоны определялась экстраполяцией линейного участка зависимости $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/2}$ от $h\nu$ к оси абсцисс. Для повышения точности расчёта линейная аппроксимация проводилась в интервале энергий, соответствующем 80-95 % от максимального значения функции $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/2}$.

Магнитные свойства

Магнитные характеристики термообработанных волокон определялись методом вибрационной магнитометрии на приборе JDAW-2000D VSM (КубГУ) при комнатной температуре. Измерения проводили в диапазоне магнитных полей ± 4000 Э (± 0.4 Тл), что обеспечивало достижение технического насыщения для нанокристаллических ферритов шпинельной структуры. Перед измерениями прибор калибровали с использованием эталонного образца из чистого никеля с известной намагниченностью насыщения 55.0 эме/г при 298 К.

Для измерений использовали порошковые образцы массой 15-25 мг, помещённые в немагнитный пластиковый держатель цилиндрической формы (диаметр 3 мм, высота 5 мм). Скорость изменения магнитного поля составляла 100 Э/с.

Полученные экспериментальные петли гистерезиса подвергали постобработке с применением программного обеспечения HystLab – пакета на базе среды MATLAB, предназначенного для коррекции исходных данных и расчёта магнитных параметров [164].

По полученным петлям гистерезиса определялись основные магнитные параметры: намагниченность насыщения M_S (эме/г), коэрцитивную силу H_C (Э) и остаточную намагниченность M_R (эме/г). Удельную намагниченность рассчитывали относительно массы образца.

Фотокаталитическая активность

Фотокаталитическую активность синтезированных волокон оценивали по кинетике разложения модельных органических загрязнителей в водных растворах под действием видимого излучения. Испытания проводились в специализированной установке цилиндрической конфигурации (рис. 2.2). Внутренний цилиндр имел на внутренней поверхности равномерно по спирали распределённые светодиодные излучатели (10 шт., мощность 3 Вт) с индивидуальными алюминиевыми радиаторами. Между цилиндрами образовывался вентилируемый зазор шириной 20 мм, через который принудительно прокачивался воздух двумя вентиляторами для эффективного отвода тепла.

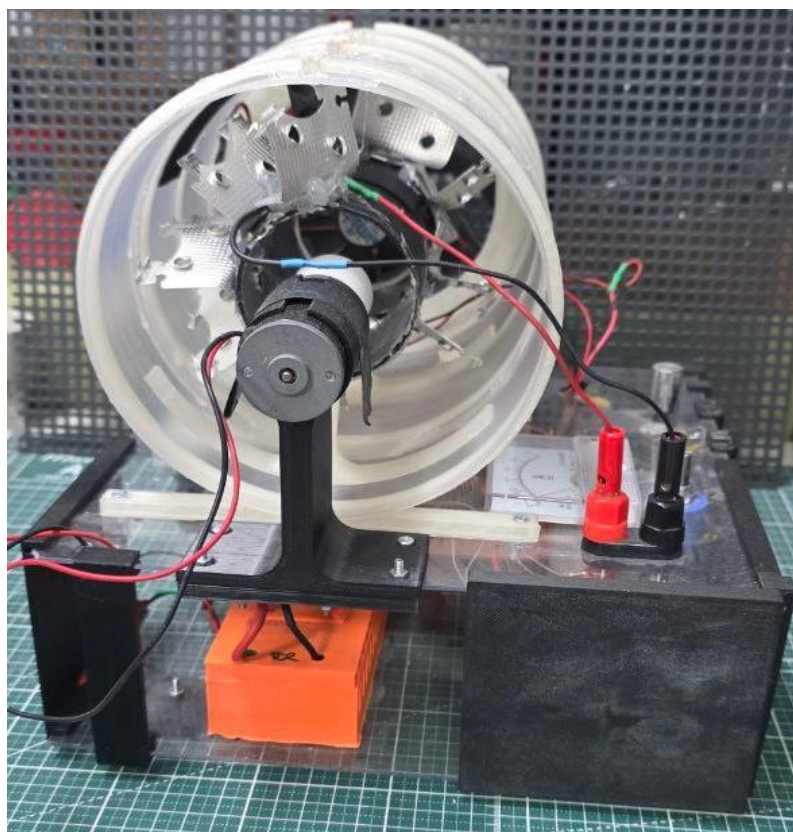


Рисунок 2.2. Установка для проведения фотокаталитических реакций. Общий вид.

В центральной части установки на валу миниатюрного электродвигателя (частота вращения 60 об/мин) устанавливалась стеклянная реакционная

ёмкость объёмом 50 мл с герметичной крышкой. Вращение реактора обеспечивало удержание фотокатализатора во взвешенном состоянии на протяжении всего эксперимента и исключало осаждение частиц на дно для минимизации диффузионных ограничений и обеспечения равномерного оптического облучения всей массы катализатора. Температуру реакционной среды поддерживали на уровне 25 °С за счёт комбинированного действия вентиляции межцилиндрового пространства и низкой тепловой нагрузки светодиодных источников.

В качестве источников возбуждения использовали светодиоды с максимумами излучения 440, 490, 520 и 600 нм и светодиодную лампу Sunlike. Потребляемая мощность регулировалась с помощью DC-DC преобразователя со стабилизацией по току. Спектральные характеристики излучателей верифицировали перед серией экспериментов с помощью портативного спектрорадиометра АТР9110 (Optosky, Китай) с диапазоном 300-2500 нм и спектральным разрешением 0.8-1.4 нм в видимой области. Фотографии светодиодных картриджей и их спектры излучения приведены на рисунке 2.3.

В качестве модельных загрязнителей применялись водные растворы метиленового синего (МС) и гумата калия (ГК). В реактор вносился фотокатализатор, после чего суспензию выдерживали в темноте в течение 60 мин для установления адсорбционного равновесия при использовании раствора МС и 120 минут для растворов ГК. Затем включали светодиодный источник излучения заданной длины волны и отбирали пробы объёмом 3 мл через интервалы 0, 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин. Концентрация загрязнителя в пробах определялась спектрофотометрически на приборе Hitachi U-3900 (КубГУ) в режиме пропускания. Степень фотокаталитической деградации органических соединений рассчитывали по формуле:

$$D(\%) = \left(1 - \frac{C_t - C_{\text{адс}}}{C_0 - C_{\text{адс}}}\right) \times 100\%, \quad (2.9)$$

где C_0 – начальная концентрация загрязнителя, $C_{\text{адс}}$ – концентрация после адсорбционного равновесия в темноте, C_t – концентрация в момент времени.

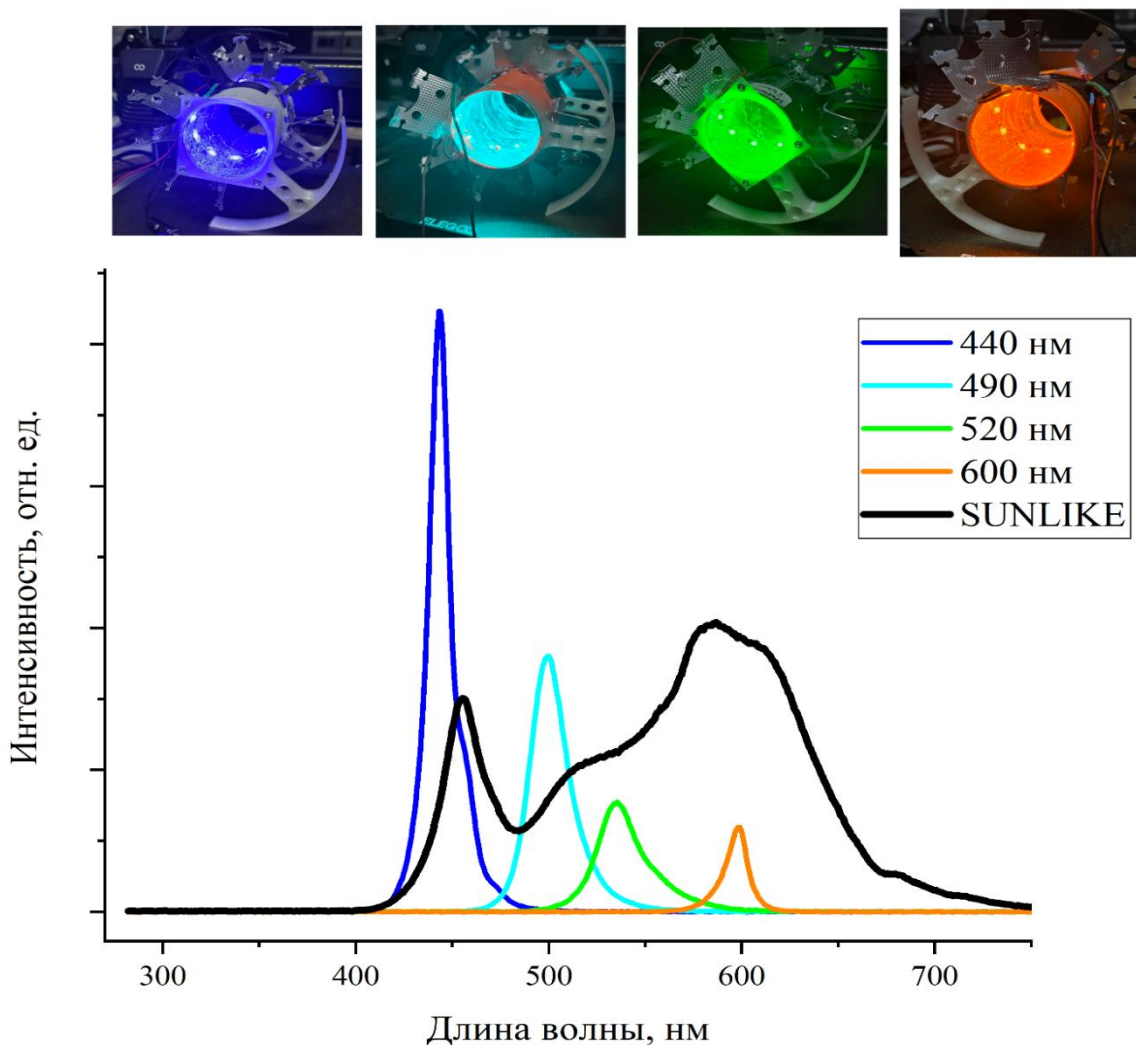


Рисунок 2.3. Спектры излучения и общий вид узкополосных источников излучения

Определение кислотно-основных свойств поверхности и суспензионной устойчивости

Кислотно-основные свойства поверхности волокон ферритов оценивались методом статического контакта с водными растворами различного рН. Навеска исследуемого материала массой 0.100 ± 0.001 г помещалась в стеклянные стаканы объёмом 50 мл, добавлялось 30 мл бидистиллированной воды и устанавливали начальное значение рН в

диапазоне 2.0-12.0 с помощью добавок микропипеткой 0.1 М растворов HCl или NaOH. Приготовленную суспензию выдерживали при перемешивании 24 ч для достижения адсорбционного равновесия, после чего измерялось конечное значение pH потенциометрическим методом с использованием портативного pH-метра Testo 206 с комбинированным электродом. Точка нулевого заряда pH_{pzc} определялась графически как значение pH, при котором $\Delta pH = pH_{кон} - pH_{нач} = 0$.

Кинетику седиментации волокон ферритов в бидистиллированной воде оценивали по изменению мутности водных дисперсий концентрацией 1 мг/л на цифровом турбидиметре Amtast АМТ27 (КубГАУ) в диапазоне 0-1000 NTU. Измерения проводились в кюветах из оптического стекла при комнатной температуре с интервалом 2 мин в течение 50 мин. Кинетические кривые измерения наблюдаемой мутности от времени аппроксимировали экспоненциальной функцией первого порядка $NTU(t) = NTU_0 \cdot \exp(-kt)$.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Влияние состава формовочного раствора на реологические свойства и стабильность процесса электроспиннинга

Оптимизация параметра W – отношения массы поливинилового спирта к суммарной массе нитратов металлов – проводилась для состава $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, выбранного как репрезентативный для системы волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$. Дополнительно установлено, что при фиксированном W изменение соотношения Ni/Zn приводит к вариации динамической вязкости не более 5 %, что сопоставимо с погрешностью измерений. Это позволило экстраполировать результаты оптимизации на всю систему без проведения дополнительных серий экспериментов.

Экспериментальные данные (рис. 3.1а) демонстрируют закономерное увеличение вязкости раствора с ростом параметра W .

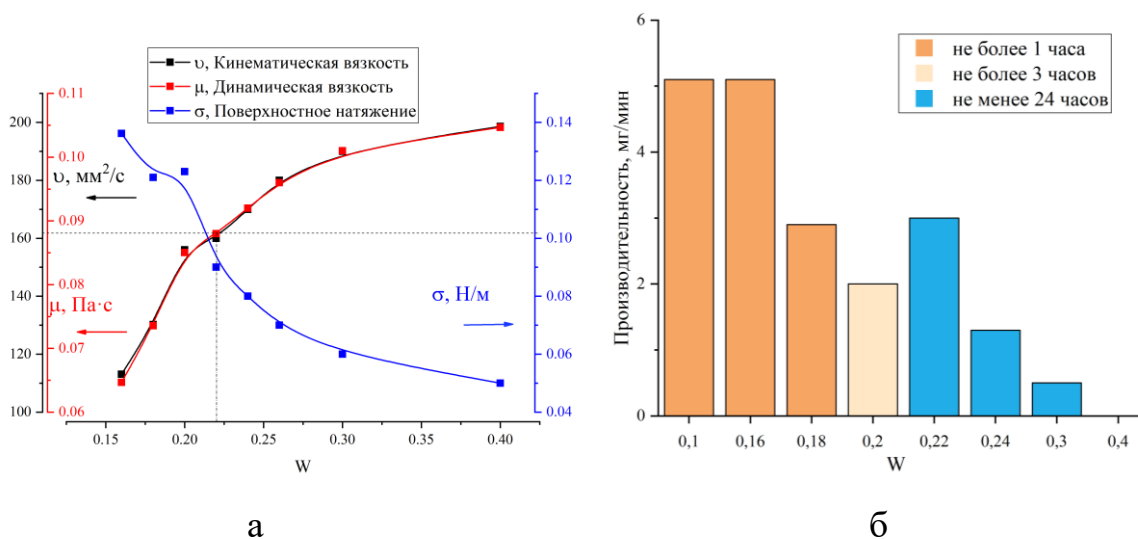


Рисунок 3.1. Влияние параметра W на реологические свойства формовочного раствора и технологические характеристики процесса электроспиннинга: (а) кинематическая и динамическая вязкость, поверхностное натяжение; (б) производительность процесса и время стабильности раствора

При повышении значения W от 0.16 до 0.30 кинематическая вязкость возрастала с 113 до 190 мм²/с, а динамическая – с 0.065 до 0.101 Па·с. При

дальнейшем увеличении W до 0.40 рост вязкости замедлялся (до 0.105 Па·с), что указывает на приближение к режиму насыщения межмолекулярных взаимодействий в системе. Рост вязкости при увеличении параметра W не связан с увеличением абсолютной концентрации ПВС, поскольку при введении нитратов металлов в систему дополнительно поступает кристаллизационная вода, приводящая к частичному разбавлению раствора. Наблюдаемое увеличение вязкости обусловлено изменением соотношения «полимер-электролит» и снижением ионной силы раствора при увеличении доли ПВС относительно солей [165-167].

При высоком содержании нитратов металлов (низкие значения W) раствор характеризуется повышенной ионной силой, что приводит к экранированию гидроксильных групп ПВС катионами Ni^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} и уменьшению эффективного взаимодействия между цепями полимера. По мере увеличения W относительная концентрация катионов уменьшается, степень экранирования снижается, что способствует восстановлению межмолекулярных водородных связей между цепями ПВС и увеличению сопротивления сдвигу [168].

Поверхностное натяжение раствора при этом снижалось с 0.136 Н/м ($W = 0.16$) до 0.060 Н/м ($W = 0.30$), достигая минимальных значений порядка 0.05 Н/м при $W = 0.40$. Снижение поверхностного натяжения способствует стабилизации конуса Тейлора и облегчает формирование непрерывной заряженной струи [6, 115-117].

Практическая применимость формовочного раствора определяется не только его реологическими характеристиками, но и временем стабильности до начала гидролиза нитратов металлов. При низких значениях W (≤ 0.16) стабильность раствора не превышала 1-2 часов, что связано с высокой концентрацией свободных катионов и их склонностью к гидролизу [169]. В диапазоне $W = 0.20-0.30$ стабильность увеличивалась до 24 часов и более вследствие стабилизации катионов полимерной матрицей ПВС.

Производительность процесса электроформования демонстрировала нелинейную зависимость от параметра W . Максимальное значение (5.1 мг/мин) наблюдалось при $W = 0.10-0.16$. В диапазоне $W = 0.18-0.20$ производительность снижалась до 2.0-2.9 мг/мин вследствие роста вязкости и уменьшения скорости вытяжки струи. При $W \geq 0.30$ процесс становился нестабильным; при $W = 0.40$ формирование волокон практически прекращалось. Это связано с чрезмерной вязкостью раствора и повышенным сопротивлением вытягиванию в конус заряженной струи и формированию конуса Тейлора, что приводило к её периодическим обрывам [110,112].

С учётом совокупности факторов – стабильности раствора, воспроизводимости процесса и достаточной производительности – оптимальным было выбрано значение $W = 0.22$. При данном соотношении динамическая вязкость составляла 0.088 Па·с, кинематическая – 160 мм²/с, поверхностное натяжение – 0.090 Н/м. Производительность процесса достигала 3.0 мг/мин, а время стабильности раствора превышало 24 часа. Эти параметры обеспечивали формирование однородных непрерывных волокон без выраженных дефектов морфологии, что подтверждено данными СЭМ (см. раздел 3.4).

Выбранное значение $W = 0.22$ использовалось при синтезе всех исследуемых в работе образцов $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

3.2. Термическое поведение прекурсорных волокон и формирование фазы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Термическое поведение прекурсорных волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, полученных методом электроформования, исследовали методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии с целью выявления стадий термических превращений и обоснования режима последующей термической обработки. Анализ ТГ/ДСК-кривых (рисунок 3.2) показал, что нагрев прекурсорных волокон в воздушной

атмосфере сопровождается рядом последовательных эндо- и экзотермических эффектов, отражающих удаление летучих компонентов, термическое разложение органической матрицы и формирование целевой неорганической фазы никель-цинкового феррита.

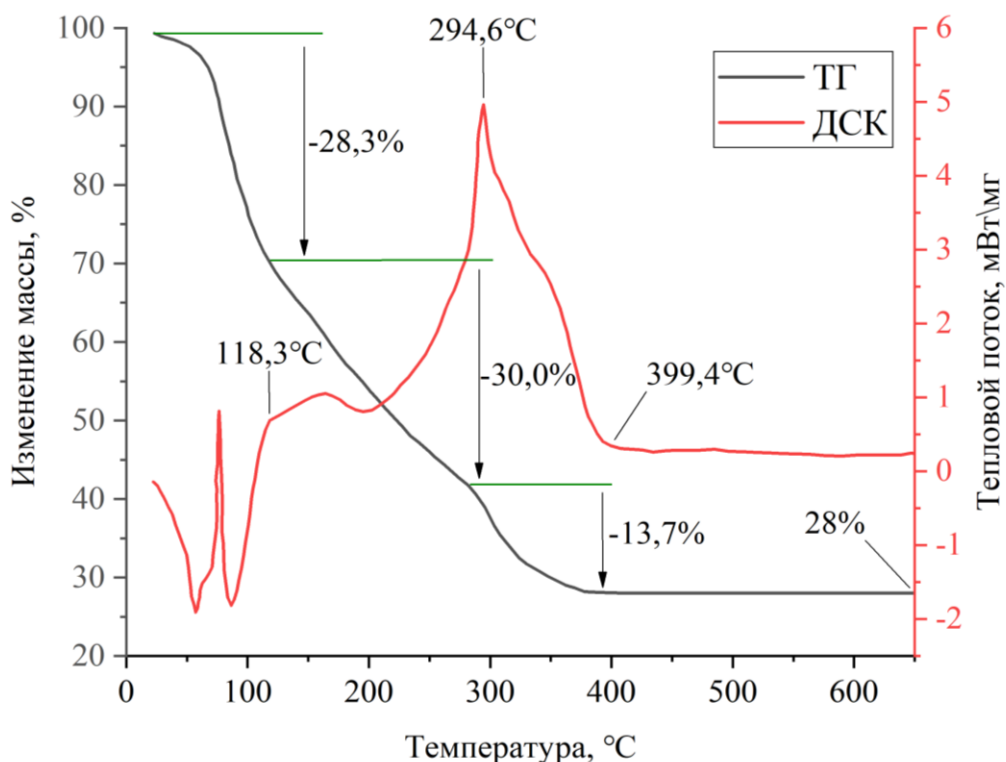


Рисунок 3.2. ТГ/ДСК-кривые прекурсорных волокон для получения в результате отжига волокон феррита состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

В низкотемпературной области в интервале 25.0-118.3°C наблюдается потеря массы, обусловленная удалением физически адсорбированной воды и остаточных растворителей. Данный процесс сопровождается слабовыраженным эндотермическим эффектом на кривой ДСК и не приводит к изменению химической природы прекурсора.

В среднем температурном диапазоне 118.3-294.6°C фиксируется основная стадия термических превращений, сопровождающаяся интенсивной потерей массы, достигающей в пределах этого температурного диапазона порядка 30%. Этот этап связан с термическим разложением поливинилового спирта [157], а также с деструкцией кристаллогидратов нитратов никеля,

цинка и железа. Выраженные тепловые эффекты на кривой ДСК говорят о перекрывании процессов дегидратации, окислительного разложения органической составляющей и распада неорганических солей; в результате этого формируется аморфная оксидная матрица, содержащая продукты разложения исходных компонентов.

Третий этап термических превращений протекает в интервале 294.6-399.4°C и сопровождается значительно меньшей дополнительной потерей массы по сравнению с предыдущей стадией. В этой области на кривой ДСК зафиксирован выраженный экзотермический эффект с максимумом при температуре 294.6°C. В литературе его обычно относят к началу кристаллизации шпинельной фазы для систем $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, полученных из солевых прекурсоров [32]. Практически полное отсутствие изменения массы при этом указывает на завершение удаления органики и переход системы к структурной перестройке неорганического остатка.

При температурах выше 400°C изменение массы образца не зафиксированы, что свидетельствует о завершении основных процессов термического разложения прекурсора. В данном температурном диапазоне формируются предпосылки для роста и упорядочения кристаллической фазы феррита при последующей термической обработке.

Хотя прямую оценку кинетических параметров по данным одной скорости нагрева провести невозможно, характер ТГ/ДСК-кривых даёт качественную информацию о термической устойчивости прекурсорных волокон и температурных условиях образования ферритной фазы. Показателями термической устойчивости служат температура начала интенсивного разложения органической матрицы, положение максимума экзотермического эффекта, а также ширина температурных интервалов отдельных стадий. Для исследованных прекурсорных волокон NZFO интенсивное разложение органической составляющей начинается выше 200°C, что говорит об их стабильности при умеренных температурах. Экзотермический пик, отвечающий кристаллизации шпинельной фазы

феррита, наблюдается при 294.6°C и имеет сравнительно узкий температурный интервал; это свидетельствует о согласованном протекании окислительного разложения и фазообразования. Отсутствие заметной потери массы при температуре выше 400 °C подтверждает, что разложение завершено и сформировался термически устойчивый неорганический остаток.

На основании совокупности данных термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в качестве температуры отжига прекурсорных волокон выбрана температура 600°C. Она обеспечивает полное удаление органической матрицы и гарантированное завершение кристаллизации шпинельной фазы. Такой режим термической обработки позволяет получить однофазные нанокристаллические волокна никель-цинковых ферритов, сохраняющие волокнистую морфологию; это в дальнейшем подтверждено результатами анализа профилей рентгеновской дифракции и микрофотографий, представленными в последующих разделах работы.

3.3. Фазовый состав и кристаллическая структура волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Рентгенофазовый анализ образцов системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированных при различных соотношениях катионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, показал, что во всём исследованном диапазоне составов образуется шпинельная фаза без посторонних кристаллических примесей в пределах чувствительности метода. Экспериментальные дифрактограммы для образцов с шагом по составу $\Delta x = 0.2$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$) надежно описываются моделью кубической шпинели с пространственной группой $\text{Fd-}3\text{m}$ [36]. На рисунке 3.3 представлены экспериментальные дифрактограммы, рассчитанные профили по методу Ритвельда, базовая линия и кривые разности для оценки качества полнопрофильного анализа.

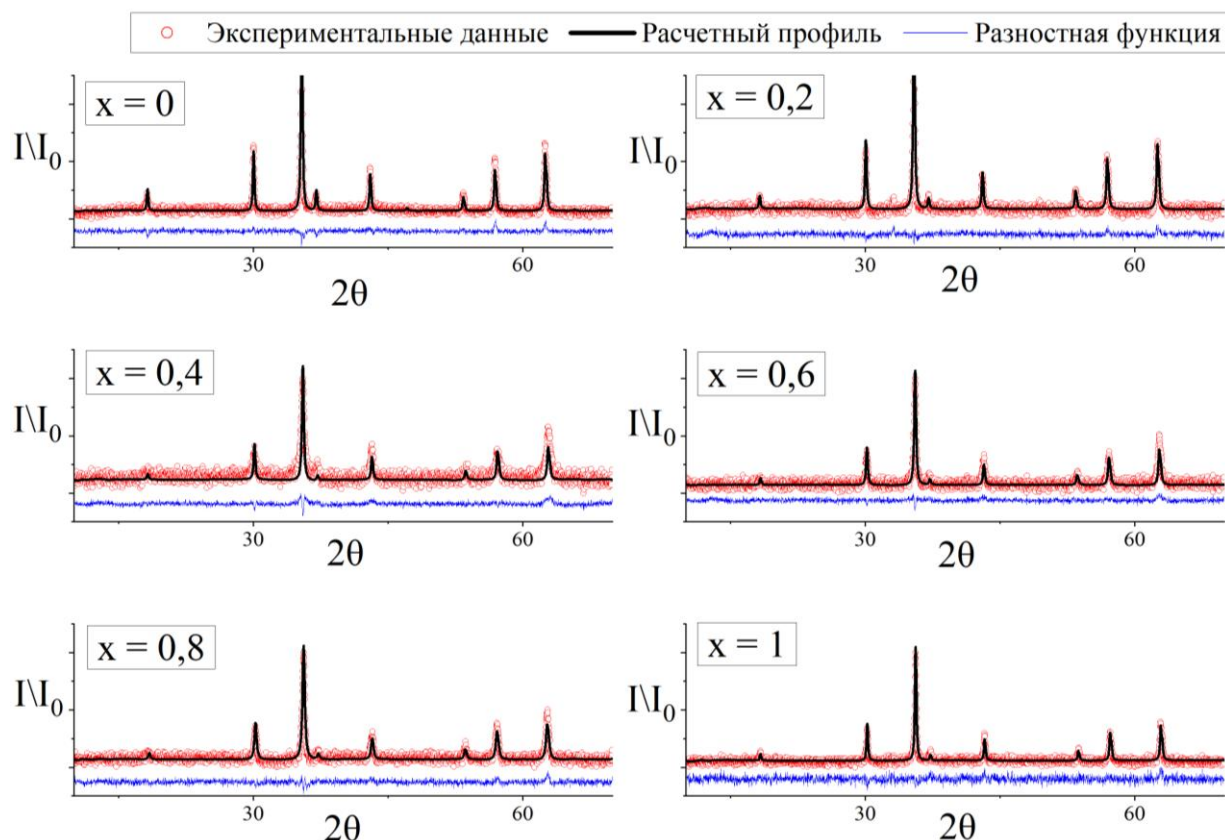


Рисунок 3.3. Дифрактограммы синтезированных волокон NZFO: экспериментальные данные, расчетные кривые Ритвельда и разностные функции

Из рисунка 3.3 видно, что для всех образцов достигается хорошее согласие между экспериментальными и расчётными профилями: положения основных дифракционных отражений совпадают, систематические отклонения в кривых разности отсутствуют, а значения факторов согласия R_{wp} , χ^2 и GoF (таблица 3.1) свидетельствуют об отсутствии систематических ошибок модели и корректности уточнения. Это подтверждает адекватность выбранной структурной модели и корректность определения параметров элементарной ячейки.

Таблица 3.1. Результаты полнопрофильного уточнения структуры волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ методом Ритвельда

x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
a, Å	8.3904(5)	8.3888(6)	8.3837(11)	8.3446(15)	8.3415(15)	8.3414(6)
R_{wp} , %	1.63	1.72	1.77	2.18	2.01	1.59

Продолжение таблицы 3.1

x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
χ^2	1.48	1.26	1.27	1.77	1.64	1.12
GoF	1.22	1.12	1.13	1.33	1.28	1.06

На рисунке 3.4 приведена дифрактограмма волокон состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с проиндексированными рефлексами шпинельной структуры. Выбор данного состава для детального индексирования обусловлен его центральным положением в исследуемом концентрационном ряду $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$), что позволяет рассматривать его как структурно репрезентативную композицию системы при равновероятном присутствии катионов Ni^{2+} и Zn^{2+} .

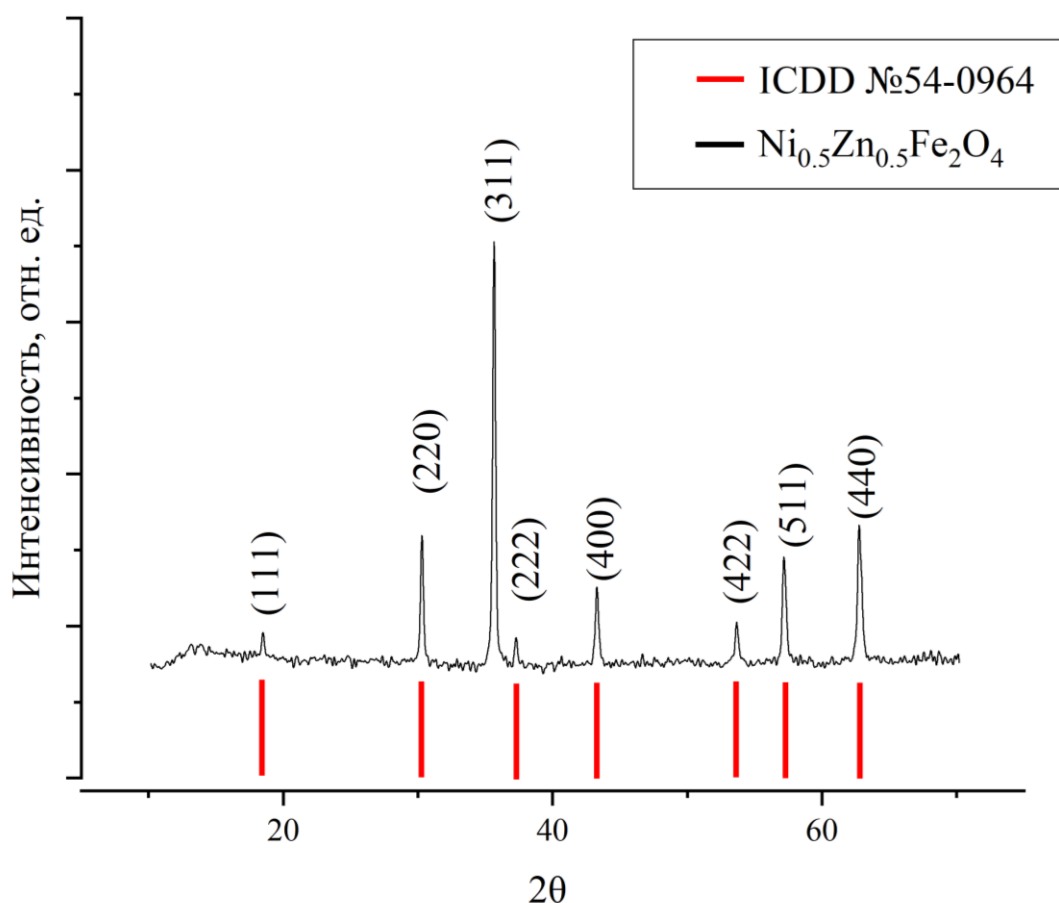


Рисунок 3.4. Рентгеновская дифрактограмма волокон состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с проиндексированными рефлексами шпинельной структуры и указанием положений дифракционных линий по данным базы ICDD

Все наблюдаемые дифракционные максимумы успешно индексируются в рамках кубической ячейки шпинели, а их положения и относительные интенсивности согласуются с данными кристаллографической базы ICDD (PDF-4, карточка №54-0964). Отсутствие на дифрактограмме дополнительных отражений свидетельствует об однофазности синтезированных волокон в пределах чувствительности метода и подтверждает корректность интерпретации экспериментальных данных. Более детальный анализ структурных особенностей состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ представлен в разделе 3.10 настоящей работы.

При переходе от NiFe_2O_4 к ZnFe_2O_4 дифракционные линии систематически смещаются в область меньших углов 2θ , что указывает на увеличение параметра элементарной ячейки с ростом содержания ионов Zn^{2+} . Для иллюстрации этого эффекта на рисунке 3.5 приведён увеличенный фрагмент дифрактограммы в окрестности наиболее интенсивного рефлекса шпинели (311). Видно, как положение максимума последовательно сдвигается при изменении состава. Смещение воспроизводится для всех основных рефлексов и не связано с экспериментальными артефактами.

Параметры элементарной ячейки были определены методом полнопрофильного уточнения по Ритвельду. Полученные значения параметра решётки a приведены в таблице 3.1. Для NiFe_2O_4 параметр решётки составляет $8.3414(6) \text{ \AA}$, для ZnFe_2O_4 он возрастает до $8.3904(5) \text{ \AA}$, что отражает различие эффективных ионных радиусов ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} и согласуется с известными представлениями о структурных особенностях ферритов шпинельного типа. Зависимость параметра решётки от состава близка к линейной, однако в области промежуточных концентраций заметны отклонения от правила Vegarda [40].

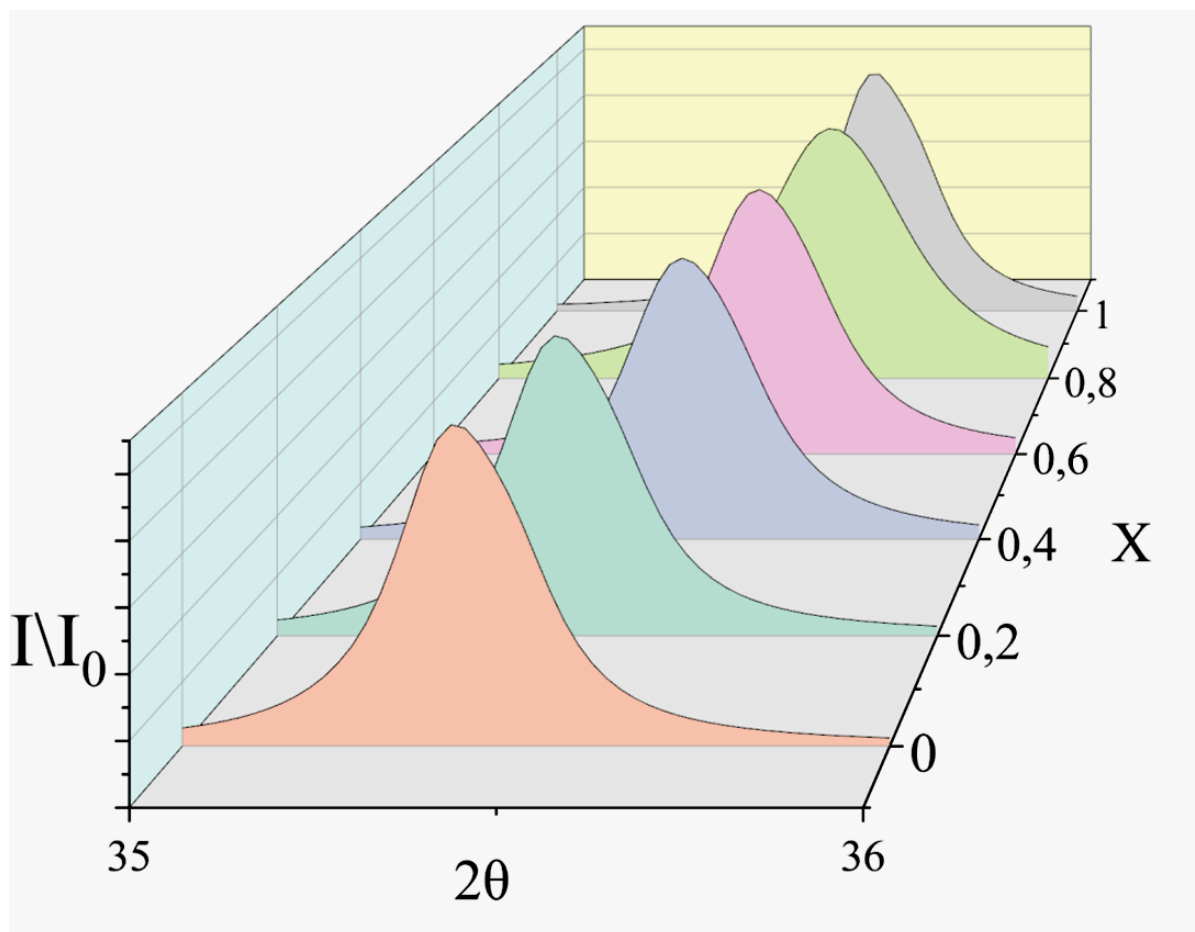


Рисунок 3.5. Смещение положения дифракционного отражения (311) в зависимости от состава волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Эти отклонения, вероятно, обусловлены изменением степени инверсии шпинельной структуры [29]. Ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} имеют разные ионные радиусы в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении, а перераспределение катионов между А- и В-подрешётками заметно сказывается на параметре решётки [29-32]. Количественная оценка степени инверсии требует уточнения заселённостей кристаллографических позиций и выходит за рамки данной работы.

Абсолютные значения параметра решётки для ZnFe_2O_4 в исследуемых волокнах несколько ниже типичных литературных данных для массивных керамических образцов, синтезированных при длительной изотермической выдержке. Наблюдаемое уменьшение параметра решётки обусловлено нанокристаллическим состоянием материала [33], наличием внутренних

микронапряжений и повышенной концентрацией структурных дефектов. Существенным фактором, вероятно, является также относительно высокая скорость нагрева при термообработке (выход на 600 °С в течение 30 мин), что ограничивает диффузионное перераспределение катионов и способствует фиксации неравновесного катионного распределения. При этом, важно подчеркнуть, что все образцы были получены и исследованы в рамках единой экспериментальной серии, вследствие чего выявленные концентрационные зависимости параметра решётки носят воспроизводимый характер и отражают внутренние закономерности системы.

Для дополнительной оценки размеров областей когерентного рассеяния и микродеформаций использованы методы Уильямсона–Холла и Хальдера–Вагнера, основанные на анализе интегрального уширения дифракционных рефлексов. Соответствующие аппроксимации приведены на рисунке 3.6.

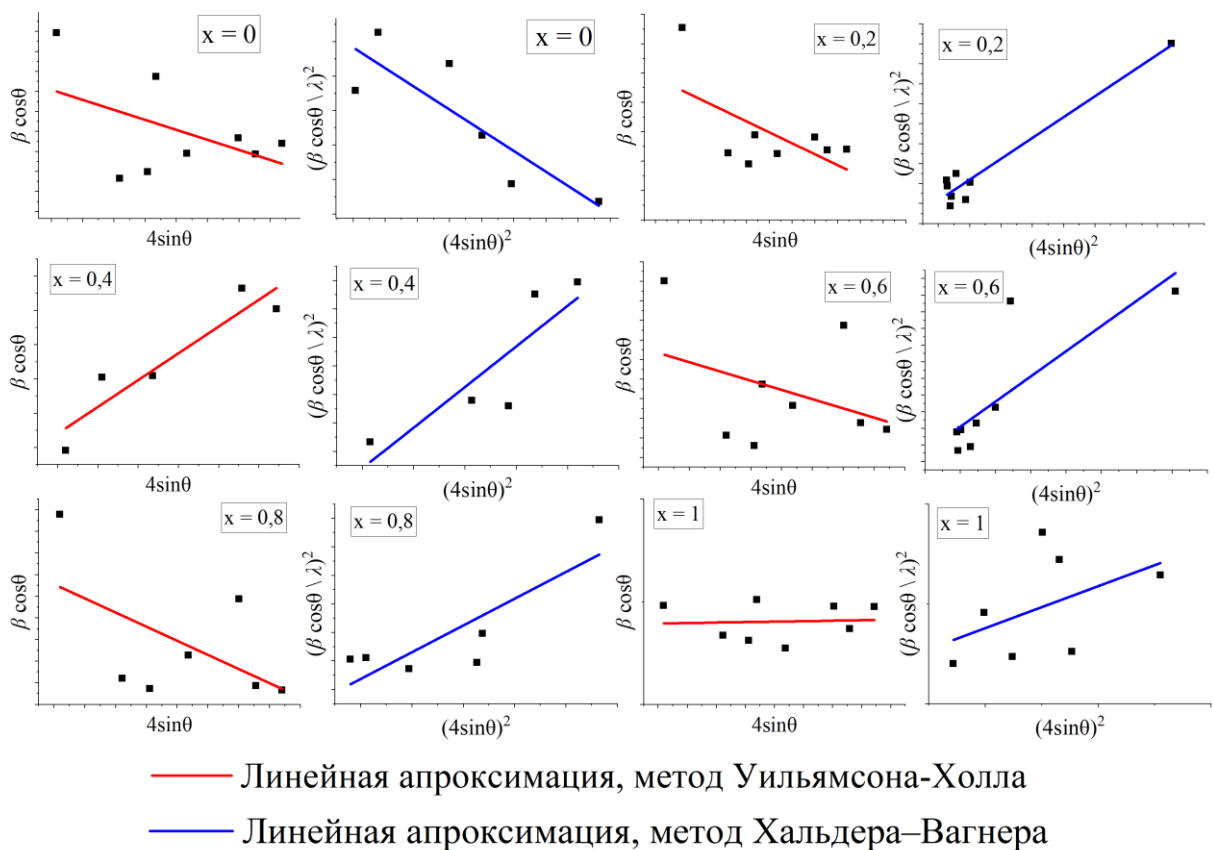


Рисунок 3.6. Линейные зависимости Уильямсона–Холла и Хальдера–Вагнера для оценки размеров кристаллитов и микронапряжений в волокнах системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Следует отметить, что вследствие ограниченного числа анализируемых рефлексов и возможной анизотропии уширения полученные значения следует рассматривать как оценочные. Тем не менее оба подхода дают близкие по порядку величины параметры и позволяют проследить общие тенденции изменения микроструктурных характеристик.

Таблица 3.2. Параметры уширения дифракционных линий (D и ϵ), полученные методами Уильямсона-Холла (W-H) и Хальдера-Вагнера (H-W) для волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

x	D_{W-H} , нм	ϵ_{W-H}	D_{H-W} , нм	ϵ_{H-W}
0	20.4	$1.3 \cdot 10^{-3}$	23.1	$3.1 \cdot 10^{-6}$
0.2	12.4	$3.7 \cdot 10^{-3}$	16.0	$6.3 \cdot 10^{-8}$
0.4	26.2	$7.8 \cdot 10^{-3}$	9.7	$6.3 \cdot 10^{-6}$
0.6	17.9	$4.7 \cdot 10^{-3}$	16.5	$9.4 \cdot 10^{-7}$
0.8	17.3	$6.5 \cdot 10^{-3}$	14.8	$3.1 \cdot 10^{-6}$
1	25.6	$1.0 \cdot 10^{-4}$	26.0	$6.3 \cdot 10^{-8}$

3.4. Морфология и микроструктура волокон

Морфологию и микроструктуру волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ исследовали методами электронной микроскопии. Анализ микрофотографий показал, что все образцы независимо от состава представляют собой протяжённые волокнистые структуры, длина которых многократно превышает поперечные размеры. Волокна формируются устойчиво, что подтверждает воспроизводимость метода синтеза и стабильность условий как на стадии электроформования, так и при последующей термической обработке.

Исходное состояние волокнистой структуры до термообработки иллюстрирует рисунок 3.7. Прекурсорные волокна обладают непрерывной морфологией, однородны по длине и лишены выраженной зернистой структуры, что характерно для полимер-солевых систем [60, 141].

Образование протяжённых волокон на стадии прекурсора является основным условием сохранения волокнистой морфологии после отжига и получения оксидных волокон с высокой структурной однородностью.

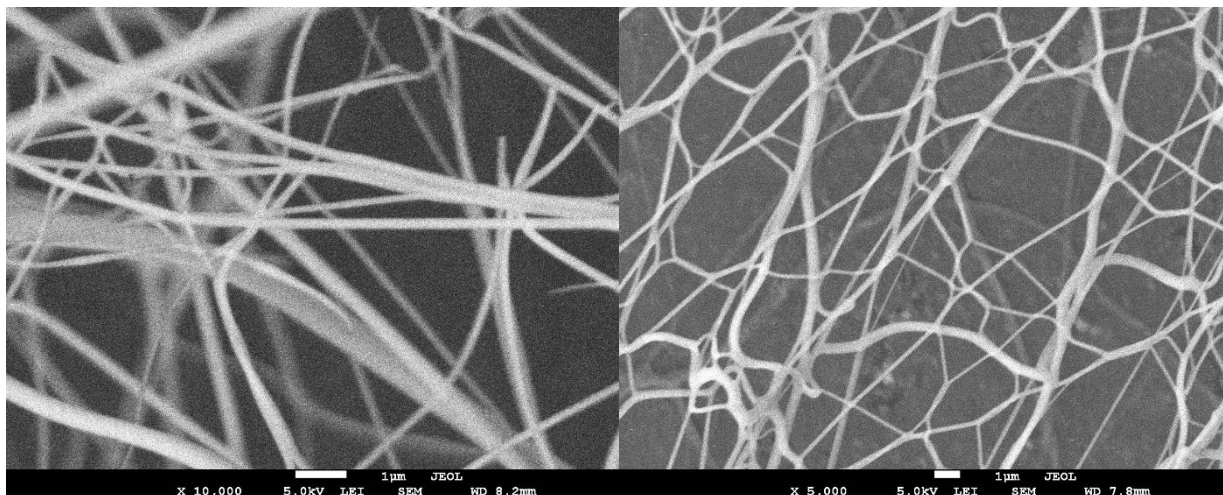


Рисунок 3.7. СЭМ-изображение прекурсорных волокон состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ до термической обработки

На обзорных СЭМ-микрофотографиях (рис. 3.8) видно, что волокна образуют переплетённую пространственную сеть с преимущественной ориентацией, наиболее выраженной для волокон большего диаметра. Наличие ориентации связано с осаждением волокон на вращающийся коллектор при электроформовании. При этом отдельные волокна сохраняют непрерывность на значительных расстояниях, что свидетельствует о стабильности процесса формирования и сохранения волокнистой структуры.

На обзорных СЭМ-микрофотографиях (рис. 3.8) видно, что волокна складываются в переплетённую пространственную сеть, причём у волокон с большим диаметром заметна преимущественная ориентация. Она возникает из-за осаждения на вращающийся коллектор в ходе электроформования. Отдельные волокна не прерываются на большом протяжении, что говорит о стабильности процесса в целом.

На некоторых микрофотографиях наблюдаются частицы и локальные утолщения. Их появление скорее всего вызвано особенностями пробоподготовки. Поскольку волокна магнитны, для СЭМ-исследования их

приходилось плотно закреплять на подложке с усилием, что могло приводить к локальной деформации и отрыву фрагментов. Систематического образования каплевидных утолщений или перехода к неволокнутой морфологии при этом не зафиксировано.

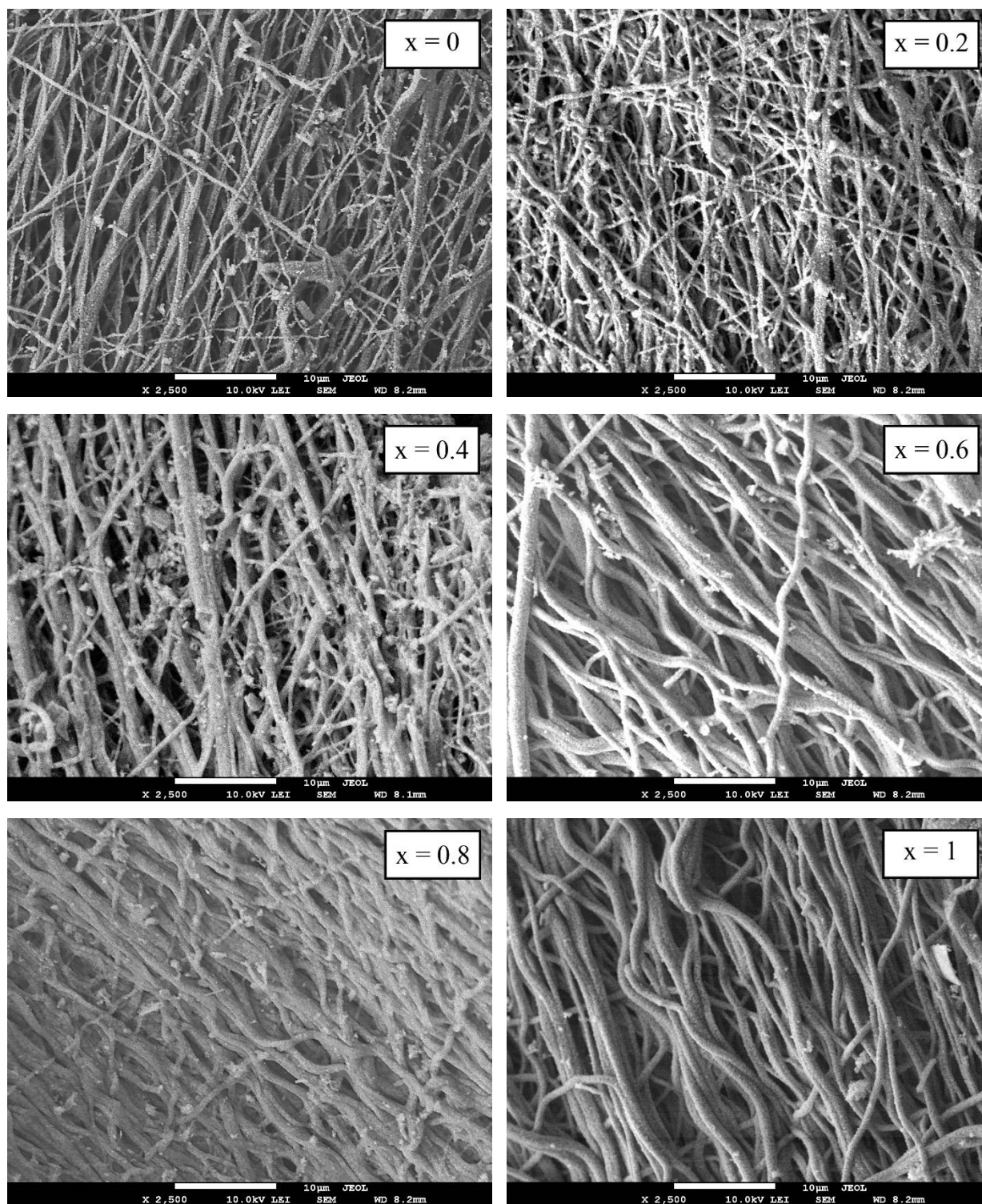


Рисунок 3.8. Обзорные СЭМ-микрофотографии волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом электроформования (увеличение в 2500 раз)

Детальное исследование поверхности (рис. 3.9) показывает, что каждое волокно сложено агломерированными нанокристаллитами шпинельной фазы.

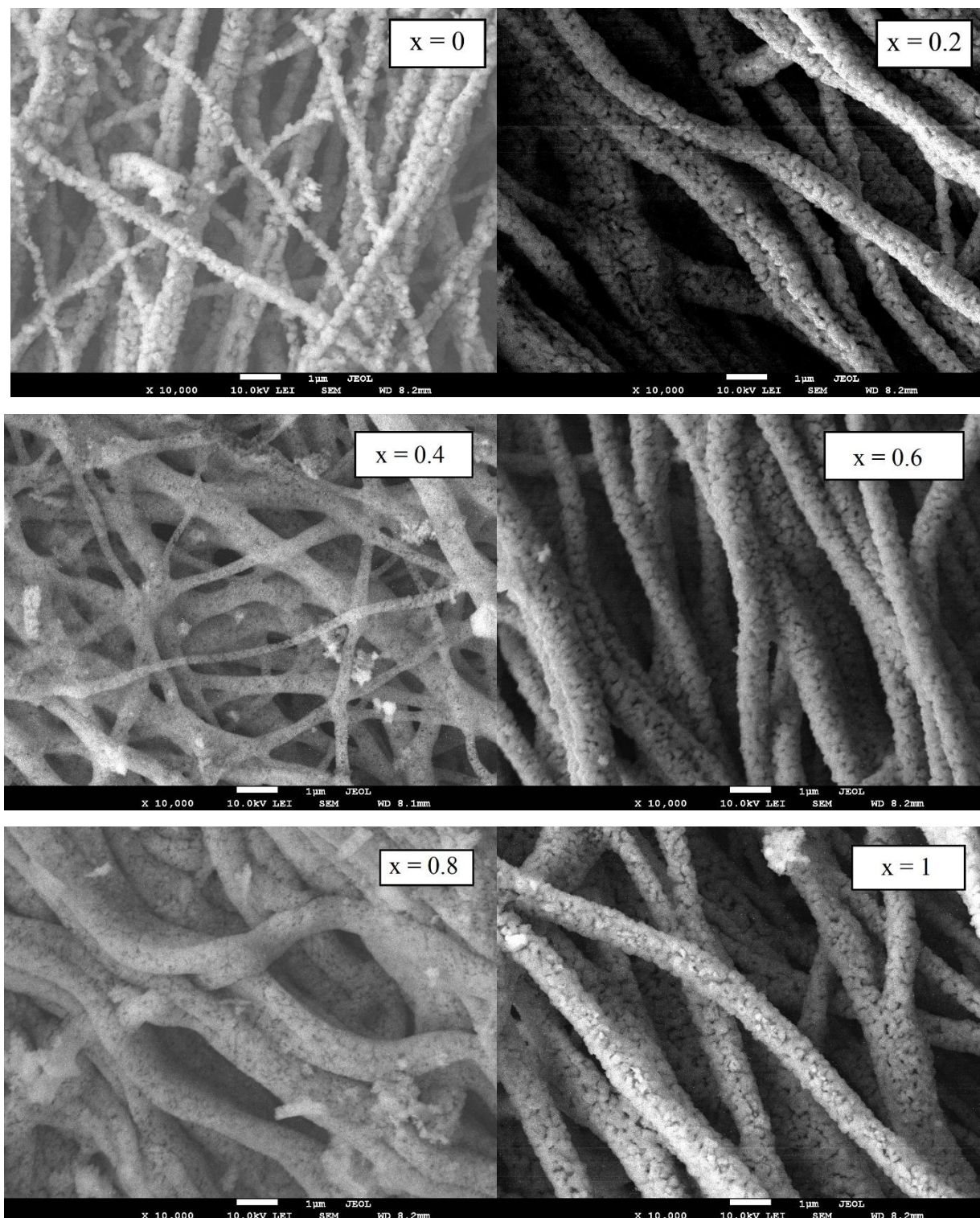


Рисунок 3.9. Детализированные СЭМ-микрофотографии волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (увеличение в 10000 раз)

Поверхность имеет выраженную зернистую структуру, а размеры различных на СЭМ-изображениях элементов лежат в диапазоне 100-250 нм. Подобная микроструктура типична для оксидных волокон, полученных с последующим отжигом [60, 125, 133, 135, 137]; она свидетельствует, что кристаллизация и рост кристаллитов происходят уже после того, как волокнистая морфология сформировалась.

Пространственное разрешение использованного СЭМ не позволило однозначно выявить внутри волокон более мелкие кристаллиты, поэтому наблюдаемые на поверхности частицы корректнее рассматривать как укрупнённые агломераты нанокристаллитов.

Анализ СЭМ-изображений и построенных гистограмм распределения диаметров (рисунок 3.10) показывает, что для всех исследованных составов характерно широкое распределение размеров волокон. Минимальные зарегистрированные диаметры находятся в диапазоне 84-450 нм, тогда как наиболее крупные волокна достигают диаметра 1400-1800 нм.

Распределение диаметра исследованных волокон ферритов носит выраженный асимметричный характер с наличием как тонкой, так и более утолщённой фракций, что свидетельствует о формировании бимодальной структуры волоконного массива. Средние значения диаметра волокон демонстрируют систематическое увеличение при росте содержания никеля в системе $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ и составляют 551 нм ($x = 0$), 585 нм ($x = 0.2$), 738 нм ($x = 0.4$), 751 нм ($x = 0.6$), 771 нм ($x = 0.8$) и 790 нм ($x = 1$).

Формирование волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ с широким распределением диаметров и наличием двух характерных размерных диапазонов, вероятно, обусловлено спецификой процесса безыгольного электроформования, при котором одновременно генерируются несколько конусов Тейлора различной толщины, что приводит к формированию струй с различной степенью растяжения [129,153].

С увеличением содержания Zn^{2+} в составе волокон наблюдаются выраженные изменения микроструктуры их поверхности. Для образцов с

высоким содержанием Ni^{2+} поверхность волокон выглядит более плотной и относительно сглаженной, что связано с более эффективным спеканием нанокристаллитов в процессе прокаливания. Напротив, при увеличении доли Zn^{2+} возрастает выраженность зернистой структуры и пористости поверхности, что указывает на изменение кинетики кристаллизации и массопереноса при термической обработке. Данные особенности могут быть обусловлены различиями в ионных радиусах и катионных предпочтениях Ni^{2+} и Zn^{2+} в шпинельной решётке [28-32].

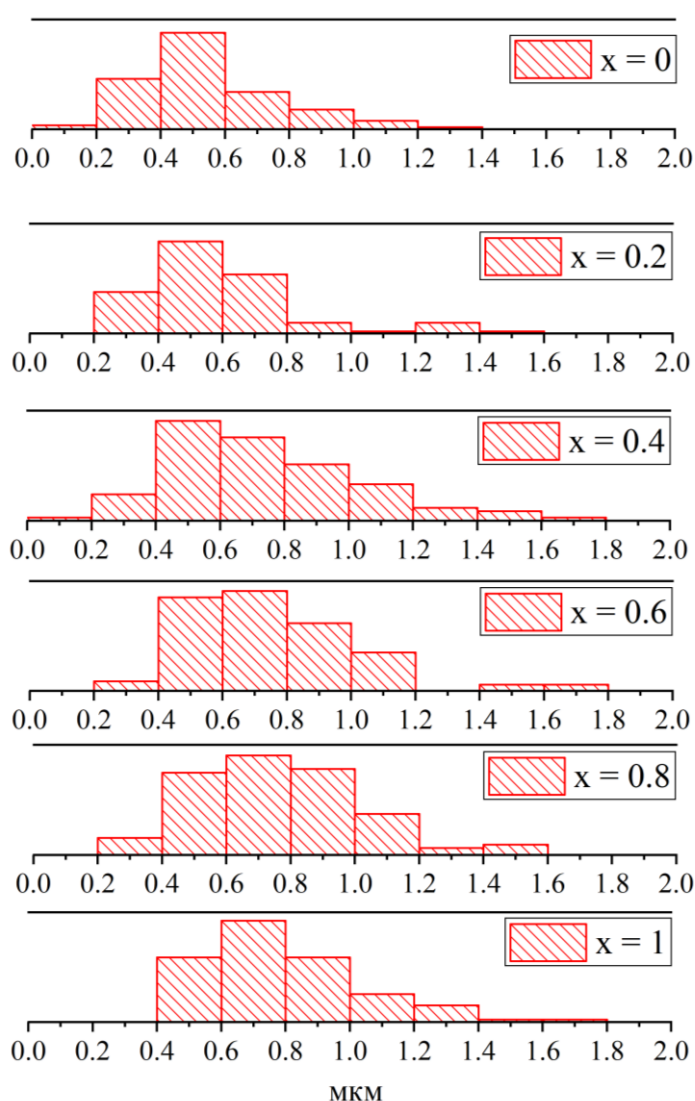


Рисунок 3.10. Гистограммы распределения диаметров волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученные по результатам СЭМ-анализа

На рисунке 3.11 представлены увеличенные фрагменты поверхности волокон для предельных членов исследуемого ряда $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$), позволяющие оценить характер контактов между структурными элементами. Видно, что границы зёрен носят диффузный характер, а отдельные кристаллиты частично срастаются между собой, формируя непрерывный каркас волокна. Наличие развитых межзеренных контактов имеет важное значение с точки зрения переноса заряда и магнитного взаимодействия [30,33], что необходимо учитывать при интерпретации функциональных свойств материалов.

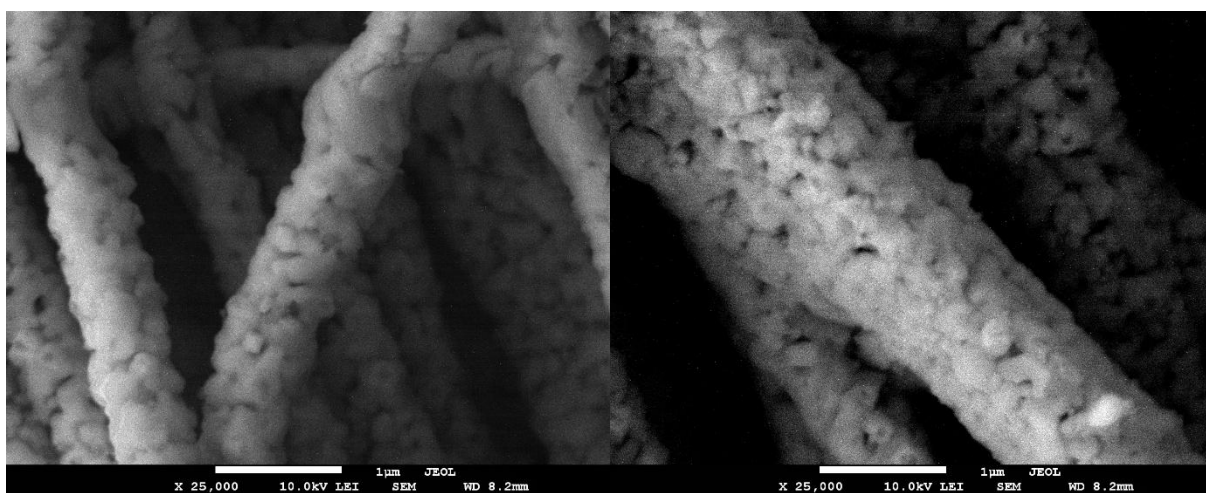


Рисунок 3.11. Микроструктура поверхности волокон $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ (увеличение в 25000 раз)

Сопоставление данных РФА и СЭМ показывает, что наблюдаемые на микрофотографиях структурные элементы представляют собой агломераты более мелких кристаллитов, размеры которых находятся ниже пространственного разрешения СЭМ.

В целом можно заключить, что применяемый метод синтеза обеспечивает формирование однофазных шпинельных волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ с сохранением непрерывной волокнистой морфологии и нанокристаллической организации. Варьирование соотношения Ni^{2+}/Zn^{2+} сопровождается изменением параметров кристаллической решётки и характера межзеренных контактов в стенках волокон, что отражается на степени дефектности и

плотности упаковки нанокристаллитов и, как следствие, влияет на совокупность функциональных свойств материала.

3.5. Локальная структура и колебательные свойства

Колебательные спектроскопические методы являются важным инструментом исследования локальной структуры оксидных материалов [170], поскольку позволяют анализировать характер межатомных связей, симметрию кристаллической решётки и степень катионного упорядочения, которые не всегда однозначно выявляются методами дифракционного анализа. В случае ферритов шпинельного типа данные методы приобретают особую значимость, так как распределение катионов между тетраэдрическими (А) и октаэдрическими (В) подрешётками оказывает существенное влияние на физические свойства, в том числе магнитные, оптические и фотокаталитические [27-32].

Для анализа локальной структуры волокон системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ были использованы методы инфракрасной (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), которые обладают различной селективностью по отношению к колебательным модам и, следовательно, взаимно дополняют друг друга.

ИК-спектры (рисунок 3.12) всех исследуемых образцов характеризуются наличием интенсивной полосы в области около 550 см^{-1} , что является типичным признаком формирования ферритов шпинельного типа [12,58]. Данная полоса традиционно связывается с валентными колебаниями связей Fe – O в тетраэдрических узлах (А-позициях) кислородного каркаса. Высокая интенсивность этой полосы обусловлена значительным изменением дипольного момента при данных колебаниях и подтверждает наличие развитой шпинельной структуры в исследуемых волокнах.

По мере изменения состава и увеличения доли ионов Ni^{2+} наблюдается систематическое смещение положения максимума ИК-полосы в сторону

больших волновых чисел. Такое поведение связано с изменением локального окружения кислородных ионов, а также с увеличением средней жёсткости связей в тетраэдрических узлах. Известно, что ионы Zn^{2+} преимущественно занимают А-позиции, тогда как ионы Ni^{2+} склонны к локализации в октаэдрических узлах [27], что приводит к перераспределению ионов Fe^{3+} между подрешётками и, как следствие, к изменению силовых констант колебаний Fe – O.

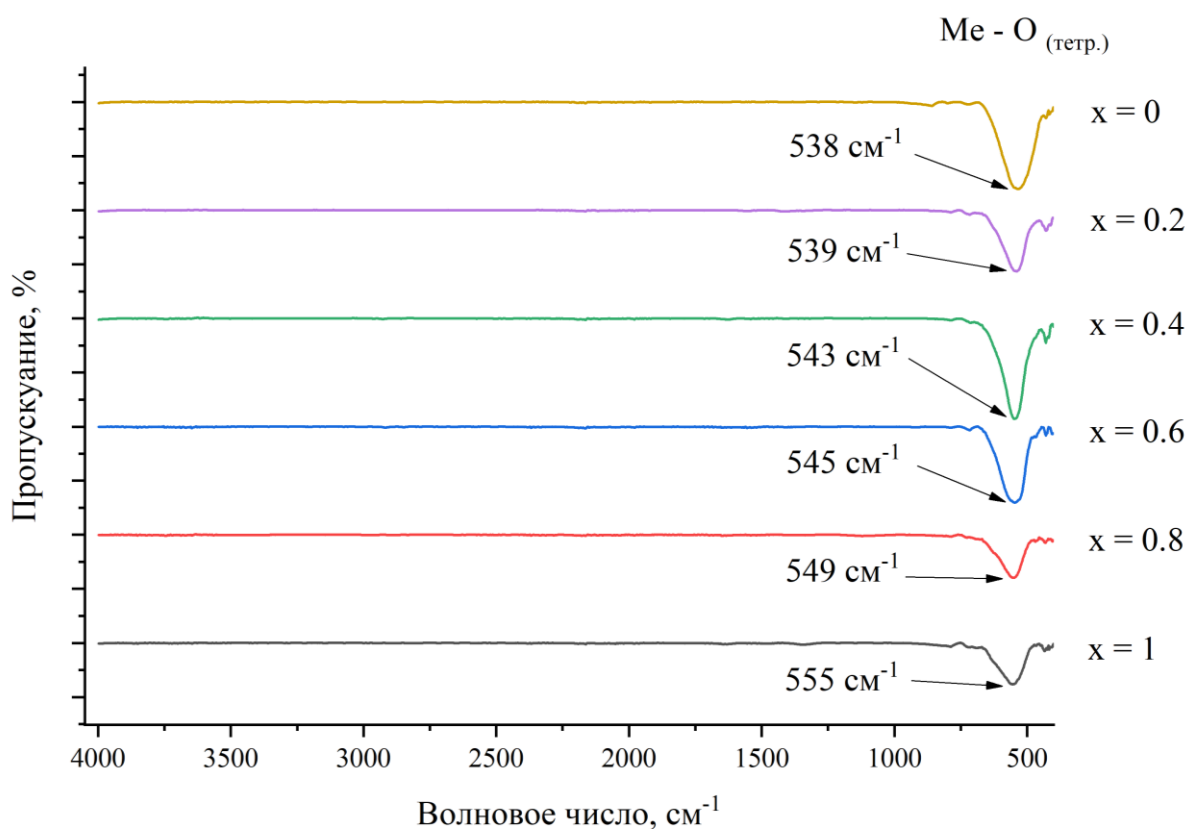


Рисунок 3.12. ИК-спектры поглощения волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Важно, что ИК-спектры исследуемых волокон не демонстрируют чёткого разделения полос, соответствующих колебаниям в тетраэдрических и октаэдрических узлах, что часто наблюдается для хорошо упорядоченных керамических ферритов. Подобное уширение и перекрытие полос является характерным для нанокристаллических материалов [171] и обусловлено несколькими факторами: малым размером кристаллитов, наличием

внутренних микронапряжений, дефектов кислородной подрешётки и частичной инверсией шпинельной структуры. В данном случае, ИК-спектроскопия позволяет подтвердить формирование шпинельной фазы и выявить общие тенденции изменения локальной структуры, однако её информативность в отношении детального катионного распределения ограничена.

Более детальный анализ локальной структуры выполнен методом спектроскопии комбинационного рассеяния, который чувствительнее к симметрии колебательных мод и локальным искажениям решётки. Для кубической шпинели (пространственная группа $Fd-3m$) групповой анализ предсказывает пять разрешённых мод: $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$, каждая из них соответствует определённому типу колебаний кристаллической решётки [172].

КР-спектры волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (рисунок 3.13) содержат набор характерных полос, положение и интенсивность которых меняются с составом. Самая высокочастотная полоса $640-665\text{ см}^{-1}$ отвечает симметричным валентным колебаниям Fe–O в тетраэдрических узлах и принадлежит моде A_{1g} . Она наиболее чувствительна к катионному составу и степени инверсии шпинели, так как напрямую отражает состояние тетраэдрической подрешётки [172].

Полосы в интервалах $380-400\text{ см}^{-1}$ и $520-550\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к модам F_{2g} , которые связаны с колебаниями кислородного каркаса и катион-кислородных связей в октаэдрических позициях. Их частота и ширина передают изменения локального окружения Fe^{3+} и Ni^{2+} в В-узлах, а также степень искажения октаэдров. Низкочастотные полосы в области $150 - 200\text{ см}^{-1}$ соответствуют трансляционным колебаниям катионов и деформационным модам решётки, они особенно чувствительны к массе катионов и характеру их распределения.

Количественно влияние состава на локальную структуру оценивали по концентрационным зависимостям частот основных рамановских мод (рисунок 3.14). Были рассмотрены четыре наиболее интенсивные и структурно

информативные моды: высокочастотная A_{1g} мода, а также моды $F_{2g}(2)$, E_g и $F_{2g}(1)$, лежащие в средней и низкочастотной областях.

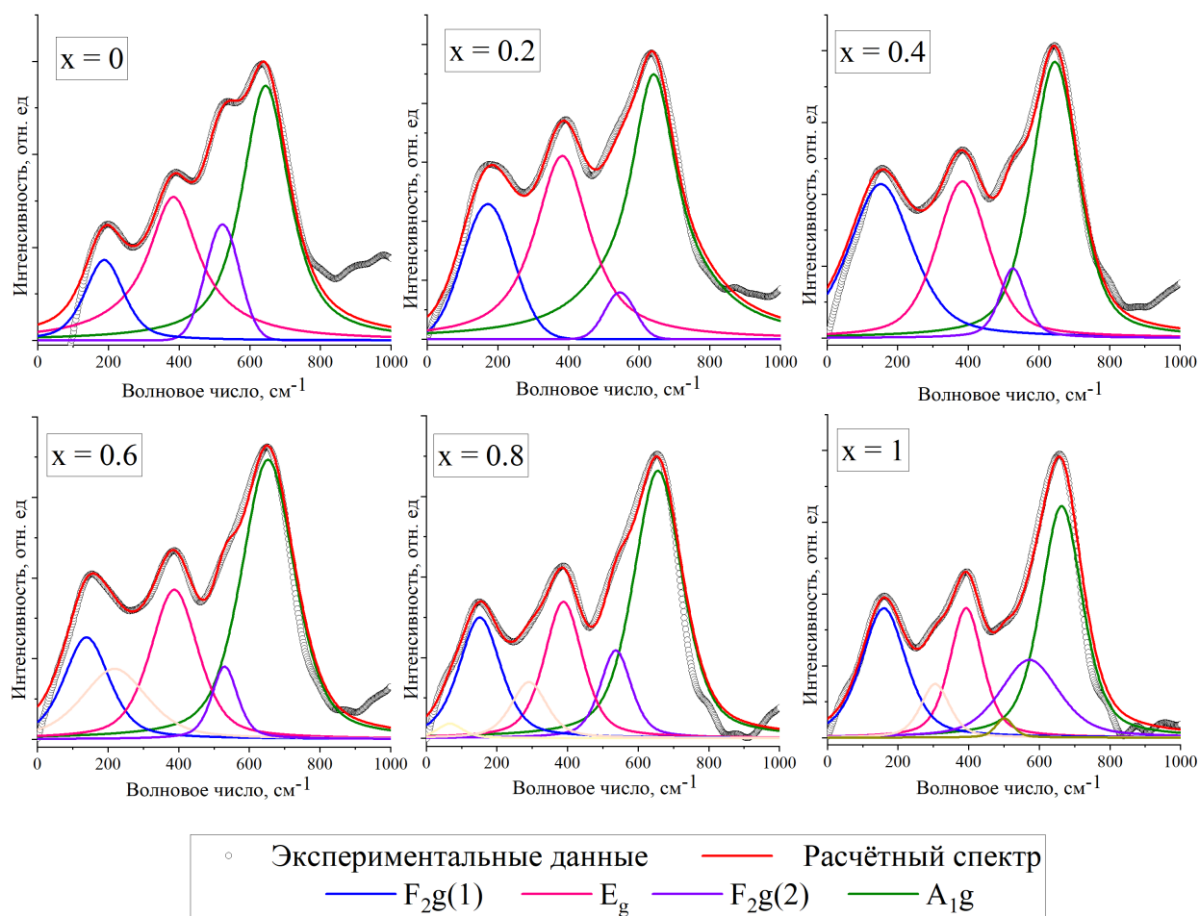


Рисунок 3.13. Спектры комбинационного рассеяния волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Частота моды A_{1g} моды монотонно растёт с увеличением доли Ni^{2+} : от 641 см^{-1} для $ZnFe_2O_4$ до 663 см^{-1} для $NiFe_2O_4$. Такой сдвиг характерен при изменении локального силового поля в тетраэдрических позициях и говорит об ужесточении связей Fe–O [173]. Это хорошо согласуется с постепенным перераспределением катионов между А- и В-подрешётками при замещении Zn^{2+} на Ni^{2+} . Поскольку Zn^{2+} предпочитает тетраэдрические узлы [27], а Ni^{2+} стремится в октаэдрические, рост x увеличивает концентрацию Fe^{3+} в тетраэдрической подрешётке, уменьшает средний катионный радиус и усиливает ковалентный вклад связи Fe–O, что и ведёт к повышению частоты A_{1g} .

Частота моды F_{2g} (2) ($520-570 \text{ см}^{-1}$), связанной преимущественно с колебаниями кислородной подрешётки в октаэдрическом окружении, также отчётливо возрастает с x . Для богатых никелем составов ($x \geq 0.8$) сдвиг выражен сильнее, и для NiFe_2O_4 частота достигает 572 см^{-1} .

Мода E_g (антисимметричные деформационные колебания кислородных ионов) демонстрирует слабый, но систематический рост частоты от 382 до 393 см^{-1} при увеличении x . Меньшая величина сдвига по сравнению с A_{1g} и F_{2g} (2) указывает, что эта мода слабее реагирует на локальное перераспределение катионов и отражает более усреднённые изменения решётки. Монотонность её смещения подтверждает отсутствие фазовых переходов и сохранение шпинельной структуры во всём интервале составов.

Низкочастотная мода F_{2g} (1) ($140-190 \text{ см}^{-1}$) ведёт себя немонотонно. Её частота проходит через минимум в области промежуточных составов ($x = 0.4-0.6$). Эта мода связана с трансляционными движениями катионов относительно кислородной подрешётки и особенно чувствительна к катионному беспорядку и локальным искажениям. Немонотонный ход обусловлен конкуренцией двух факторов: с одной стороны, изменением среднего катионного радиуса и массы, с другой - ростом степени инверсии и структурной неоднородности вблизи $x = 0.5$. Это дополнительно подчёркивает локальный характер информации, извлекаемой из КР-спектров.

Подобная эволюция мод указывает на изменение динамики октаэдрических групп $[\text{FeO}_6]$ и свидетельствует о перестройке катионного упорядочения, а также о модификации локального кислородного окружения. Более сильный сдвиг F_{2g} (2) по сравнению с E_g подтверждает, что именно октаэдрическая подрешётка наиболее чувствительна к замещению $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$.

Концентрационные зависимости положений КР-мод показывают, что замещение Zn^{2+} на Ni^{2+} вызывает систематические изменения локальной структуры шпинели $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [174]. Высокочастотные моды A_{1g} и F_{2g} (2) монотонно сдвигаются, отражая усиление межатомных взаимодействий, тогда как низкочастотные колебания чувствительны к степени катионного

беспорядка и локальной структурной неоднородности. Полученные результаты дополняют данные ИК-спектроскопии и подтверждают возможности КР-анализа в выявлении тонких изменений локального строения наноструктурированных волокон.

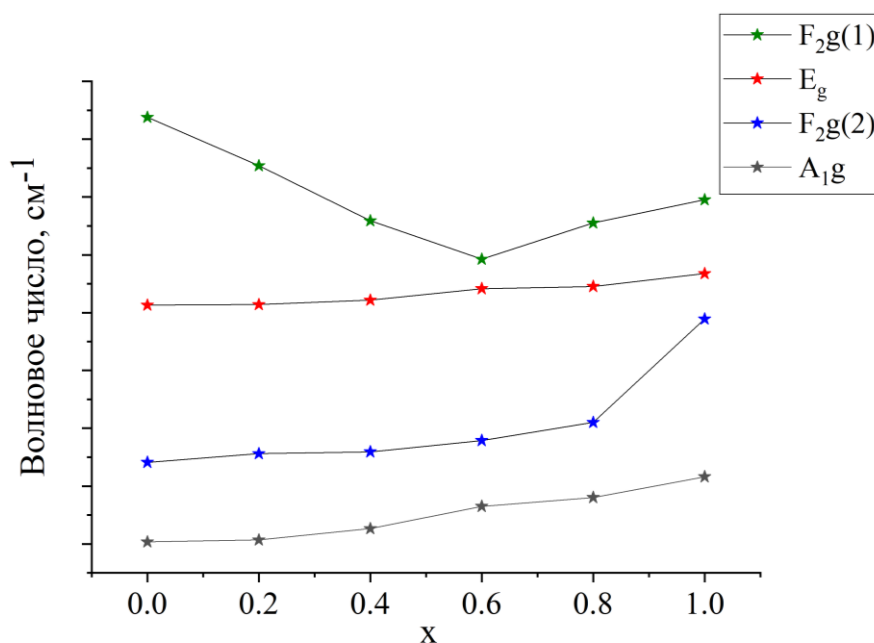


Рисунок 3.14. Концентрационные зависимости частот основных КР-мод в системе $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Уширение КР-полос связано с нанокристаллической природой волокон и наличием внутренних микронапряжений, выявленных ранее методом анализа уширения дифракционных линий [175]. В таблице 3.3 приведено сопоставление полуширины КР-полос (HWHM) основных колебательных мод и величин микронапряжений ϵ , рассчитанных методами Уильямсона-Холла и Хальдера-Вагнера. При этом, уширение наиболее интенсивной A_{1g} моды, связанной с симметричными колебаниями Fe-O связей в тетраэдрическом окружении, не демонстрирует однозначной корреляции с величинами микронапряжений ϵ , определёнными по данным РФА методами Уильямсона-Холла и Хальдера-Вагнера. Это указывает на то, что уширение A_{1g} -полосы в большей степени определяется локальными структурными факторами, такими как степень катионного беспорядка, распределение $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ между

подрешётками и наличие кислородных дефектов, тогда как микронапряжения, выявляемые РФА, отражают усреднённые упругие искажения кристаллической решётки на более протяжённых масштабах. Следует отметить, что абсолютные значения ε , полученные методами WH и HW, различаются вследствие различий математических предпосылок методов, в дальнейшем анализируются лишь их концентрационные тенденции.

Таблица 3.3. Полуширина КР-полос (HWHM) основных колебательных мод и величины микронапряжений ε , рассчитанные методами Уильямсона–Холла и Хальдера–Вагнера в системе $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	HWHM (Å^2), см^{-1}	ε (WH)	ε (HW)
0	70	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$
0.2	77	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-8}$
0.4	79	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$
0.6	80	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-7}$
0.8	72	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$
1	60	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-8}$

Совместный анализ ИК- и КР-спектров позволяет сделать вывод о том, что локальная структура волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ существенно отличается от структуры массивных, хорошо упорядоченных ферритов. Наблюдаемые изменения положения и формы колебательных полос обусловлены совокупным влиянием катионного состава, степени инверсии шпинельной структуры, нанокристаллического состояния и наличия внутренних микронапряжений.

ИК-спектроскопия в данном случае отражает интегральные изменения тетраэдрических связей и подтверждает формирование шпинельной фазы, тогда как КР-спектроскопия позволяет более детально проследить влияние катионного перераспределения и локальных структурных искажений. Полученные результаты создают основу для дальнейшего сопоставления

локальной структуры с магнитными, оптическими и фотокаталитическими свойствами волокон, что будет рассмотрено в последующих разделах работы.

3.6. Оптические свойства волокон

Оптические свойства волокон NZFO исследовали методом диффузного отражения в УФ-видимой-ближней ИК области. Метод выбран из-за высокой рассеивающей способности и непрозрачности волокнистых образцов, делающей измерения пропускания невозможными. Анализ спектров даёт информацию о ширине запрещённой зоны, типе электронных переходов, а также о степени структурного и электронного беспорядка.

Спектры диффузного отражения всех составов волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в координатах $R(\lambda)$ приведены на рисунке 3.15. У всех образцов в коротковолновой области наблюдается выраженный спад отражения - край фундаментального поглощения, обусловленный межзонными переходами из валентной зоны в зону проводимости. С увеличением длины волны отражение растёт и выходит на плато в ближней ИК-области, такое поведение типично для оксидных полупроводников [18].

Помимо края фундаментального поглощения, на спектрах диффузного отражения наблюдаются широкие спектральные особенности в области 650-1000 нм. Для образцов с повышенным содержанием никеля наиболее отчётливо проявляется полоса в области 700-800 нм, которая может быть отнесена к внутриконфигурационным d-d переходам ионов Ni^{2+} в октаэдрическом окружении, в частности переходу ${}^3\text{A}_2\text{g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1\text{g}(\text{F})$, ранее описанному для никельсодержащих шпинельных ферритов. Широкий характер полос может быть связан с наложением нескольких электронных переходов и распределением катионов между неэквивалентными позициями шпинельной решётки [7]. Изменение формы данных полос при варьировании состава косвенно отражает изменение локального кристаллохимического окружения катионов в шпинельной структуре.

Положение края поглощения и форма спектров заметно зависят от состава, что говорит об изменении электронной структуры при замещении Ni^{2+} на Zn^{2+} в шпинельной решётке. Вместе с тем спектры меняются плавно, без резких скачков или дополнительных интенсивных полос, что является признаком отсутствия вторичных фаз с принципиально иными оптическими свойствами.

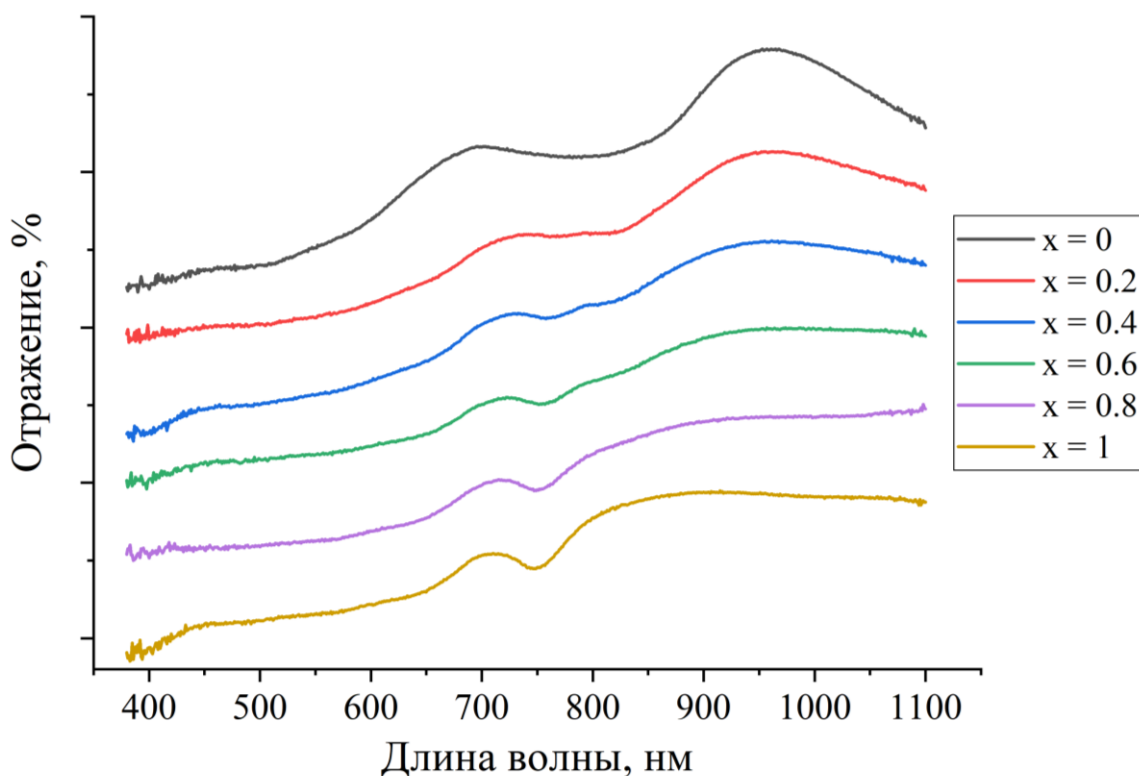


Рисунок 3.15. Спектры диффузного отражения волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Следуя модели Тауца, строили зависимости $(F(R) \cdot h\nu)^n$ от энергии фотона $h\nu$. Показатель n брали равным $1/2$ для непрямого разрешённого перехода (рисунок 3.16) и 2 – для прямого (рисунок 3.17).

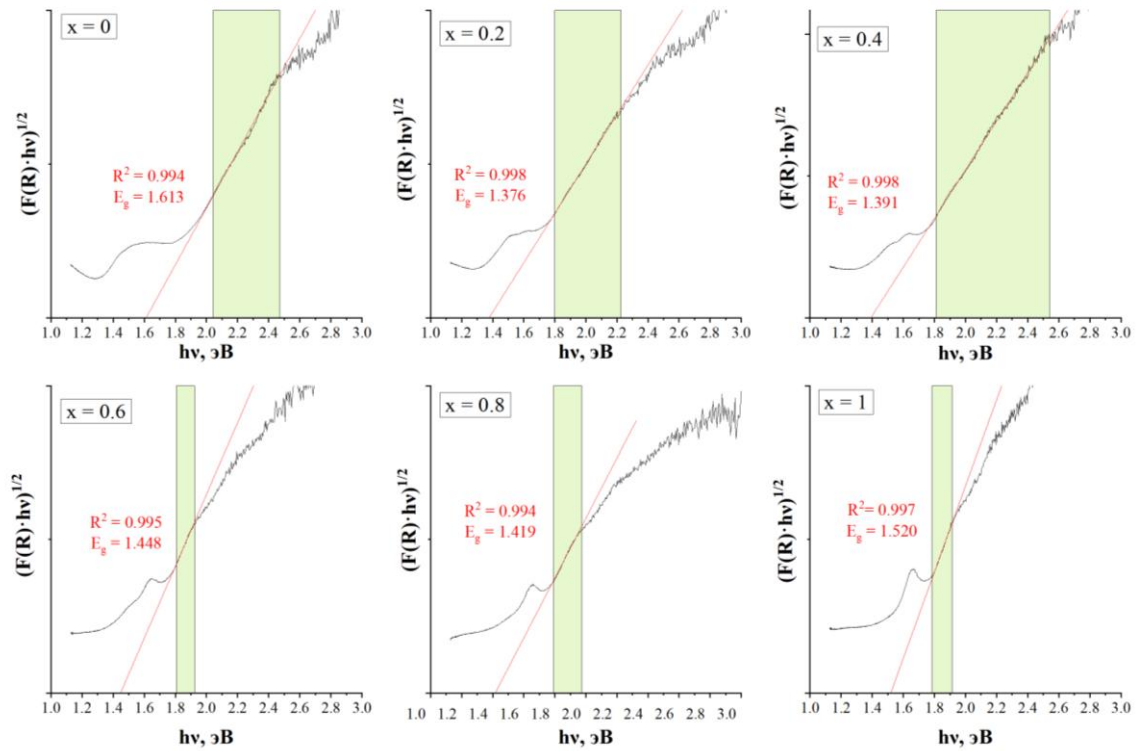


Рисунок 3.16. Определение ширины запрещённой зоны непрямого разрешённого перехода в волокнах $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ по модели Тауца

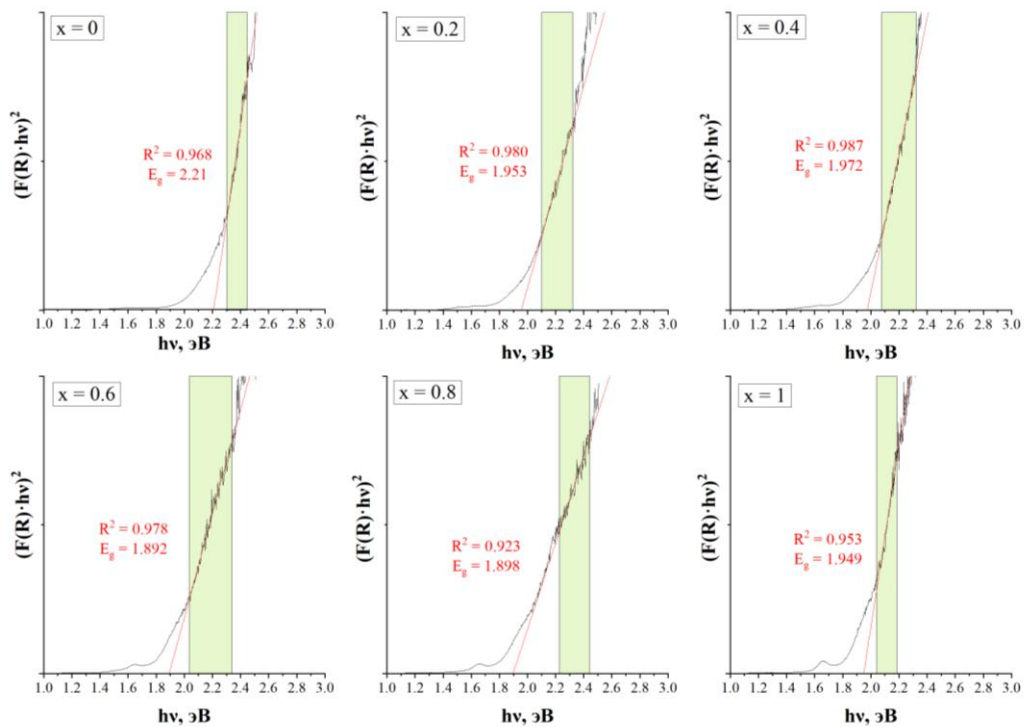


Рисунок 3.17. Определение ширины запрещённой зоны прямого разрешённого перехода в волокнах $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ по модели Тауца

Оба варианта проанализированы для каждого состава. Линейные участки этих зависимостей использовали для экстраполяции к оси энергии и определения ширины запрещённой зоны E_g . Область аппроксимации выбирали вблизи края фундаментального поглощения, исключая участки с перегибами и отклонениями, вызванными хвостовыми состояниями и дополнительным поглощением.

Анализ показал, что результаты можно интерпретировать в терминах как прямых, так и непрямых оптических переходов [68]. Для непрямого перехода значения E_g лежат в интервале 1.32-1.61 эВ, тогда как для прямого перехода - в диапазоне 1.89-2.21 эВ.

На графиках для непрямого перехода заметны характерные изгибы в области 1.5-1.7 эВ, особенно выраженные для промежуточных составов. Эти особенности, по-видимому, связаны с локализованными состояниями в запрещённой зоне и неоднородностью локальной структуры. Для прямого перехода подобные эффекты выражены гораздо слабее, линейные участки выглядят более отчётливо, прежде всего у крайних членов ряда ($x = 0$ и $x = 1$). Возможность описания обоими типами переходов хорошо согласуется с литературными данными по наноструктурированным ферритам, где вклад прямых и непрямых переходов может сосуществовать в зависимости от степени беспорядка, размера кристаллитов и локальной симметрии [72].

Для более детального анализа структурного и электронного беспорядка определяли энергию Урбаха E_u , которая характеризует экспоненциальный хвост поглощения у края запрещённой зоны [176]. Полученные значения E_u (рисунок 3.18) лежат в диапазоне 0.20-0.26 эВ, что типично для нанокристаллических оксидов с развитой системой дефектов и межзёренных границ [72]. Максимальная E_u наблюдается для промежуточных составов, минимальная - для $x = 1$.

Рост энергии Урбаха в средней области концентраций указывает на усиление локальных искажений решётки и увеличение плотности локализованных электронных состояний. При дальнейшем увеличении доли

Zn^{2+} структура частично релаксирует, что приводит к уменьшению степени беспорядка и снижению E_u .

Энергия Урбаха служит прямым показателем разупорядочения кристаллической решётки: локальные флуктуации потенциала размывают края зон [72]. Увеличение E_u отражает расширение области этих состояний, что для материалов с непрямым переходом может приводить к кажущемуся сужению оптической щели – переходы начинают идти с участием локализованных уровней. В таком контексте значения E_g , полученные из оптики, следует считать эффективными параметрами, чувствительными к локальной структуре и дефектности материала.

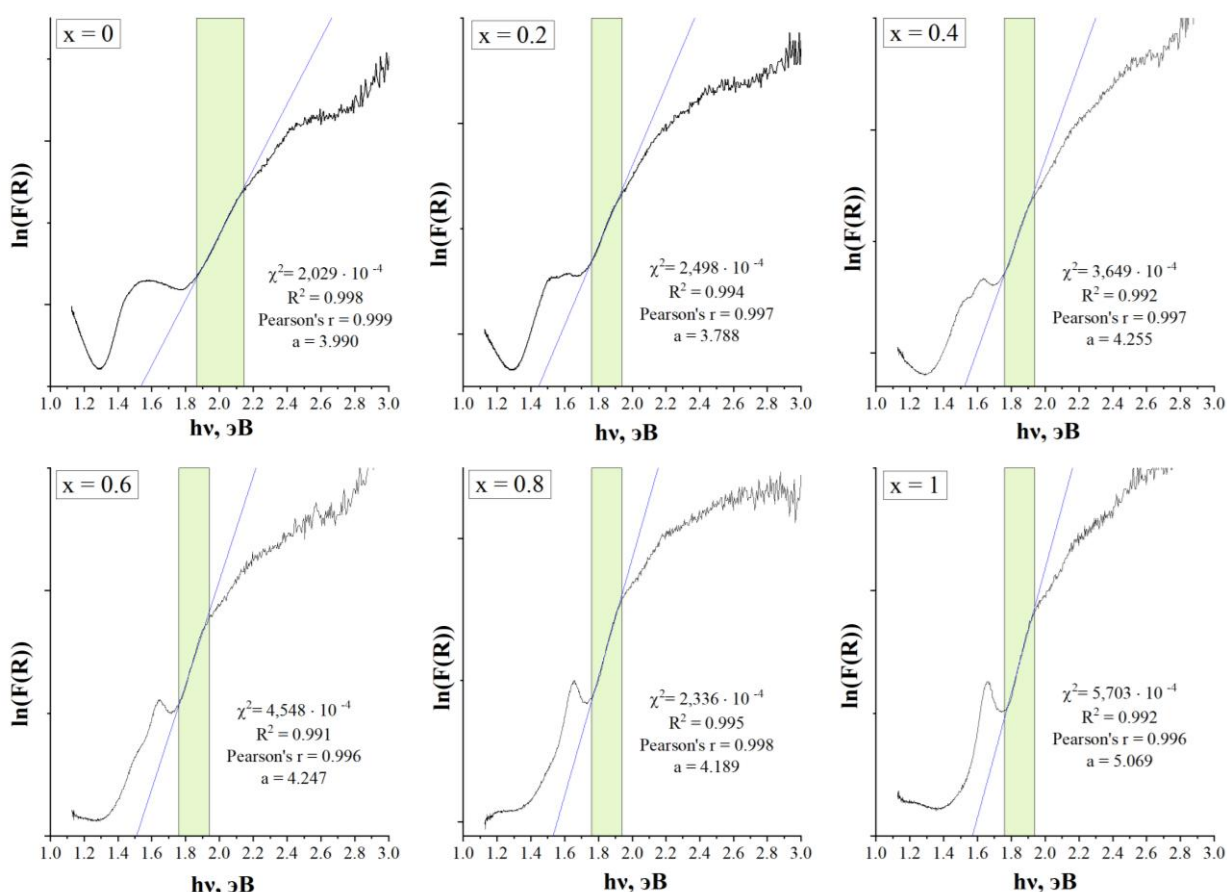


Рисунок 3.18. Определение энергии Урбаха для волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ по модели Тауца

Все оптические данные сведены в таблицу 3.4. Они хорошо согласуются с результатами анализа локальной структуры, выполненного методами

КР-спектроскопии. Погрешности E_g и E_g оценены по линейной аппроксимации соответствующих участков и не превышают ± 0.04 эВ для ширины запрещённой зоны и ± 0.02 эВ для энергии Урбаха. Уширение КР-полос, вызванное флуктуациями локальной симметрии и микронапряжениями, качественно коррелирует с ростом E_u , это указывает на нанокристаллическое строение волокон и локальные искажения шпинельной решётки.

Таблица 3.4. Оптические параметры волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

x	E_g (прям.), эВ	E_g (непрям.), эВ	E_u , эВ
0	2.21 ± 0.04	1.61 ± 0.02	0.25 ± 0.01
0.2	1.95 ± 0.03	1.38 ± 0.01	0.26 ± 0.02
0.4	1.97 ± 0.03	1.39 ± 0.01	0.24 ± 0.01
0.6	1.89 ± 0.02	1.45 ± 0.02	0.24 ± 0.01
0.8	1.90 ± 0.03	1.42 ± 0.01	0.24 ± 0.01
1	1.95 ± 0.03	1.52 ± 0.02	0.18 ± 0.01

Оптические свойства полученных волокон определяются не только химическим составом, но и особенностями локальной структуры, формирующейся при электроформовании и последующем отжиге. Совместный анализ данных диффузного отражения, КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции позволяет рассматривать эти материалы как сложные наноструктурированные системы с тесной взаимосвязью электронных и колебательных свойств.

3.7. Магнитные свойства волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Магнитные свойства синтезированных волокнистых ферритов исследованы методом регистрации петель гистерезиса при комнатной

температуре в диапазоне магнитных полей до 4000 Э. Характерные петли гистерезиса представлены на рисунке 3.19, зависимости значений M_S , M_R , H_C от x представлены на рисунке 3.20, а полученные магнитные параметры сведены в таблицу 3.5.

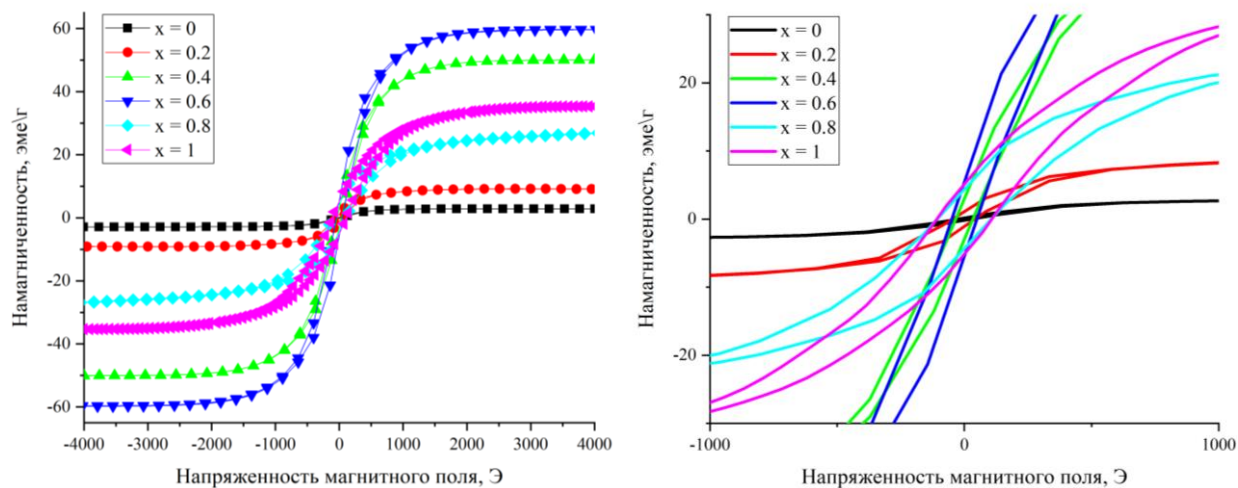


Рисунок 3.19. Петли магнитного гистерезиса волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ при комнатной температуре

Для всех составов наблюдается выход на насыщение в указанном диапазоне, что свидетельствует об отсутствии выраженного парамагнитного вклада и позволяет корректно определить значения намагниченности насыщения (M_S), остаточной намагниченности (M_R) и коэрцитивной силы (H_C).

При замещении $Zn^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ наблюдается выражено нелинейное изменение M_S . При $x = 0$ значение намагниченности насыщения минимально (2.86 эмс/г), что соответствует слабому ферримагнитному отклику. При дальнейшем увеличении x происходит резкий рост M_S , достигающий максимума при $x = 0.6$ (59.7 эмс/г). Последующее увеличение x до 0.8-1 сопровождается существенным снижением M_S до 29.4-35.4 эмс/г.

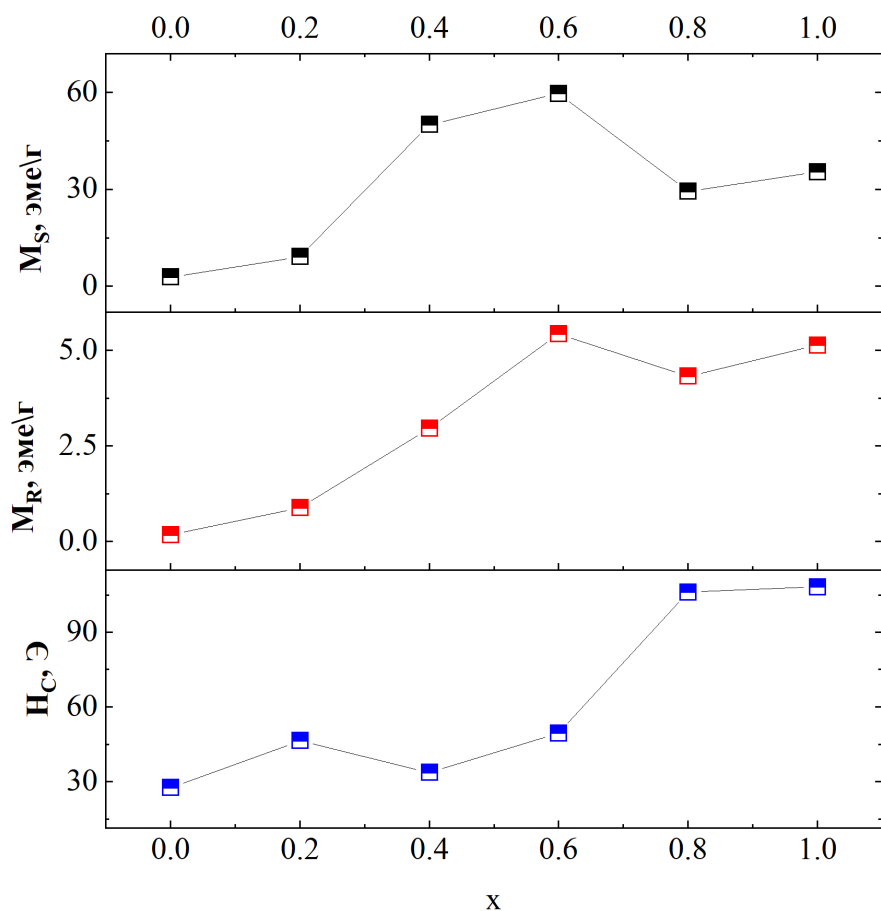


Рисунок 3.20. Зависимости намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы от x

Для сопоставления экспериментальных данных с теоретическими значениями, рассчитанными в рамках модели Нееля [177] для идеальной нормальной и инверсной шпинели, величины намагниченности насыщения M_s были пересчитаны в магнитный момент на формульную единицу μ (в μB) по соотношению:

$$\mu = \frac{M_s \cdot M}{5585}$$

где M – молярная масса соответствующего состава, 5585 – коэффициент пересчёта при использовании M_s в единицах эме/г.

Полученные значения магнитного момента демонстрируют существенное отклонение от теоретической зависимости, особенно в области $x = 0.4-0.6$, где экспериментальный магнитный момент более чем в два раза превышает расчётный для модели с идеальным распределением катионов. Наблюдаемое расхождение свидетельствует о перераспределении катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями и частичной инверсии структуры шпинели [30-32].

С позиций модели Нееля суммарный магнитный момент определяется разностью магнитных моментов В- и А-подрешёток. Превышение экспериментального магнитного момента над теоретическим в области средних концентраций говорит об усилении обменного взаимодействия $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ в В-подрешётке, что и увеличивает результирующую намагниченность [48, 49]. Максимум M_S при $x = 0.5-0.6$ можно рассматривать как состояние оптимального катионного распределения, дающее наибольшую разность магнитных моментов подрешёток.

При дальнейшем росте x (0.8-1) значение M_S снижается, а H_C возрастает до 106-108 Э. Подобное сочетание параметров типично для систем с усиливающейся магнитной анизотропией [55, 73]. Рост H_C вызван как увеличением вклада кристаллографической анизотропии октаэдрически координированных катионов, так и нарастанием структурной разупорядоченности, а также возможным поверхностным эффектом «spin canting» [178], это ведёт к уменьшению эффективного магнитного момента.

Отношение M_R/M_S при $x \geq 0.8$ растёт, что подтверждает усиление анизотропии и переход к более «жёсткому» в магнитном отношении состоянию. Одновременное падение M_S при высоких x указывает на растущую долю неколлинеарных или разупорядоченных спинов, локализованных, скорее всего, вблизи поверхности волокон.

Магнитные данные находятся в хорошем согласии с результатами структурного анализа. Ранее зафиксированные изменения ширины КР-полос и микронапряжений говорят об усилении структурной разупорядоченности при

высокой концентрации замещающего катиона. Такая разупорядоченность способна ослаблять эффективный суперобмен между подрешётками и вызывать частичную компенсацию магнитных моментов. В итоге концентрационная зависимость магнитных параметров приобретает сложный характер, который определяется совместным действием катионного распределения, степени инверсии, магнитной анизотропии и дефектности структуры [48, 49].

Таблица 3.5. Основные магнитные параметры волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

x	Намагниченность насыщения, эме/г	Остаточная намагниченность, эме/г	Коэрцитивная сила, Э
0	2.86	0.17	27.6
0.2	9.13	0.88	46.5
0.4	50.1	2.96	33.7
0.6	59.7	5.43	49.5
0.8	29.4	4.32	106.1
1	35.4	5.13	108.2

Полученные данные указывают на нелинейное поведение магнитного момента. Он достигает максимума при промежуточных значениях x, где формируется оптимальное обменное взаимодействие. С дальнейшим ростом x анизотропия и структурная разупорядоченность усиливаются, что снижает суммарную намагниченность и увеличивает коэрцитивную силу. Эти результаты указывают на отклонение системы от идеальной модели распределения катионов и на сложный характер магнитного упорядочения в изученных волокнистых ферритах.

3.8. Фотокаталитическая активность волокон

Фотокаталитические свойства волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ были исследованы на модельных органических соединениях различной природы – катионном красителе метиленовом синем (МС) и природных гуминовых веществах (ГК). Такой подход позволил оценить активность материалов как в отношении низкомолекулярных красителей с выраженным максимумом поглощения в видимой области, так и в отношении более сложных полидисперсных органических систем.

Перед началом облучения суспензии выдерживали в темноте не менее 1 часа для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Контрольные эксперименты без фотокатализатора (фотолиз) показали, что вклад самопроизвольного разложения под действием излучения не превышает 2-13 % в зависимости от длины волны, что существенно ниже величин, полученных в присутствии волокон.

Исходная концентрация МС соответствовала оптической плотности $A_0 = 1$ в максимуме поглощения ($\lambda = 664$ нм). Фотокатализ проводили при облучении монохроматическими светодиодными источниками (440, 500, 535 нм) и светодиодной лампой широкого спектра (Sunlike, 15 Вт). Концентрация фотокатализатора составляла 0.1 и 1 мг на 1 мл раствора.

На рисунке 3.21 представлены спектры поглощения МС до и после фотокатализа составом с $x = 0$. Во всех случаях наблюдается снижение интенсивности полосы при 664 нм без существенного смещения максимума, что свидетельствует преимущественно о полной деструкции красителя, без формирования устойчивых окрашенных промежуточных продуктов.

Количественная оценка степени разложения η рассчитывалась по выражению [19]:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\%$$

где A_0 – начальная оптическая плотность, A – значение после 210 мин облучения.

Полученные значения представлены на рисунке 3.22 в виде зависимости степени деградации МС от x . Анализ данных показывает выраженную композиционную зависимость фотокаталитической активности. Для всех длин волн максимальная степень деградации достигается в области $x = 0.4-0.6$.

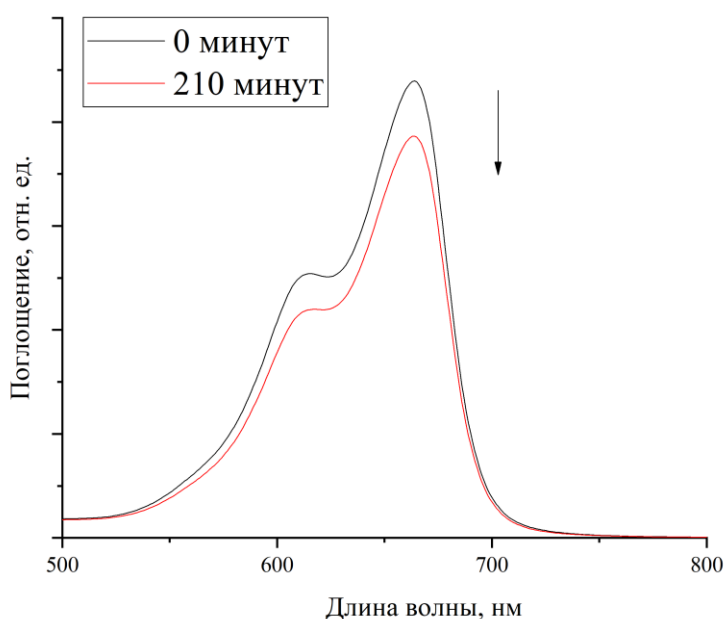


Рисунок 3.21. Спектры поглощения МС до и после фотокатализа составом с $x = 0$

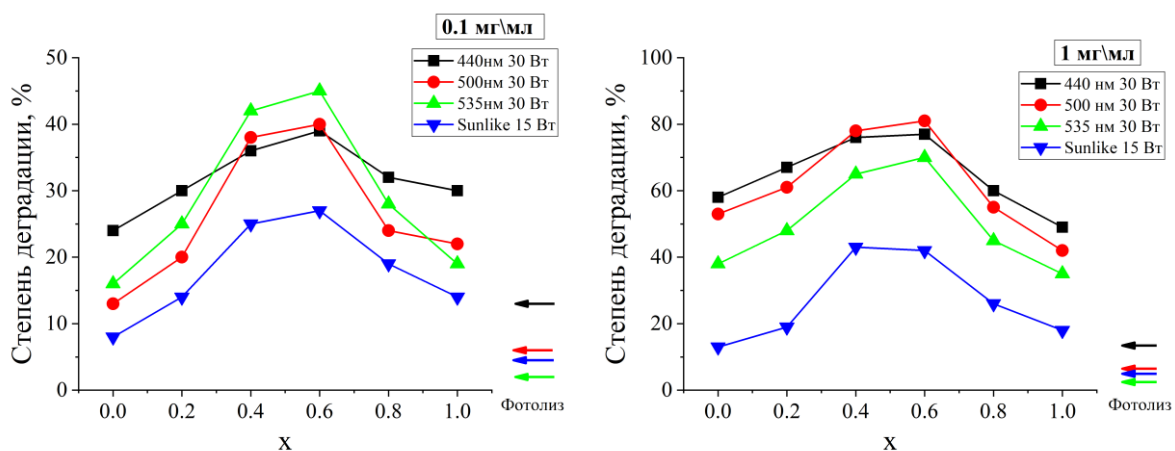


Рисунок 3.22. Зависимость степени фотокаталитической деградации метиленового синего от содержания никеля x в волокнах $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

При концентрации катализатора 0.1 мг\мл эффективность фотокаталитического распада МС реализуется в виде композиционной зависимости с максимумом активности в среднем диапазоне x . Снижение активности при $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$ обусловлено совокупностью факторов: изменением ширины запрещённой зоны, особенностями распределения катионов по подрешёткам шпинели, а также различиями в степени дефектности и локализации носителей заряда.

Интересно отметить, что при 500-535 нм эффективность фотокатализа для составов $x = 0.4-0.6$ оказывается сопоставимой или даже выше, чем при 440 нм. Это указывает на возможный вклад внутрислоевых переходов и дефектных состояний в области запрещённой зоны.

Увеличение концентрации используемого фотокатализатора в 10 раз (1 мг\мл) приводит к существенному росту степени деградации органического соединения, что свидетельствует о лимитирующей роли числа активных центров при малых концентрациях волокон. Однако рост фотокаталитической активности не является строго пропорциональным увеличению массы, что указывает на возможное экранирование частиц, ограничение светопропускания и вклад процессов рекомбинации носителей.

Для системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ наблюдается выраженный максимум фотокаталитической активности при промежуточных значениях x , что согласуется с оптимальным сочетанием ширины запрещённой зоны, дефектной структуры и степени катионной инверсии.

Для оценки активности в отношении более сложных природных органических систем были проведены эксперименты по фотокаталитическому окислению гуминовых кислот. Спектры поглощения характеризуются широким непрерывным убывающим профилем в диапазоне 200-600 нм с максимумом в области 280 нм, соответствующим ароматическим фрагментам и $\pi-\pi^*$ переходам.

Фотокатализ проводился при $\lambda = 440$ нм для двух концентраций фотокатализатора (0.1 и 1 мг на 1 мл). Контрольные эксперименты показали отсутствие заметного фотолиза в выбранных условиях.

На рисунке 3.23 представлены спектры исследуемых водных растворов гуминовых кислот до и после фотокатализа (две панели для различных концентраций). Во всех случаях наблюдается снижение общей интенсивности поглощения без появления новых выраженных максимумов, что свидетельствует о частичном разрушении хромофорных структур гуминовых веществ.

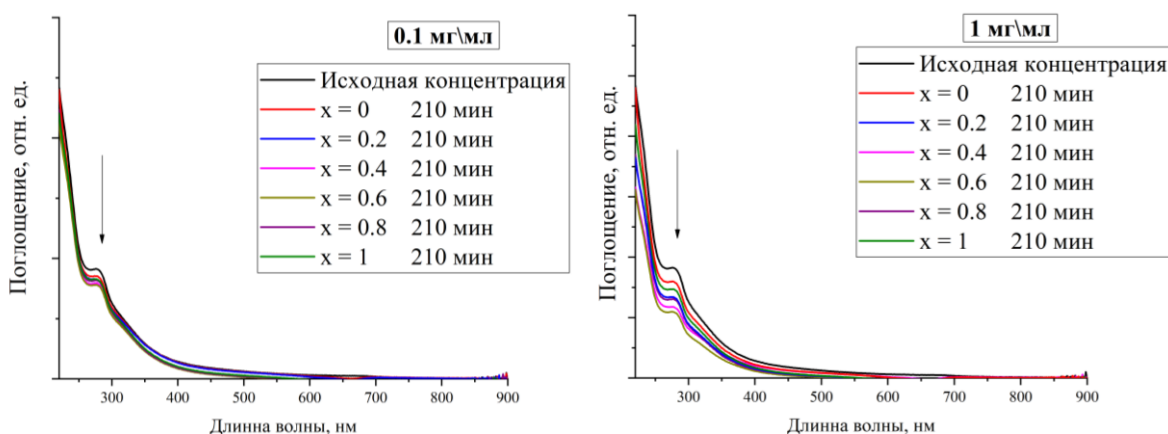


Рисунок 3.23. Спектры поглощения раствора гуминовых веществ до и после фотокаталитической обработки в присутствии волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (для двух исходных концентраций)

Для концентрации 5 мг катализатора диапазон значений степени деградации МС составляет 6-15 %, тогда как для концентрации 50 мг диапазон составил 13-40 %.

В отличие от МС, максимальная эффективность волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ для фотокаталитической деградации гуминовых кислот также наблюдается в области составов с $x = 0.4-0.6$, однако абсолютные значения эффективности фотокаталитической деградации для гуминовых кислот ниже, чем для МС, что объясняется более сложной структурой гуминовых веществ, их полидисперсностью и наличием устойчивых ароматических фрагментов.

Количественные данные по степени фотокаталитической деградации гуминовых кислот представлены графически на рисунке 3.24 в виде зависимости $\eta(x)$.

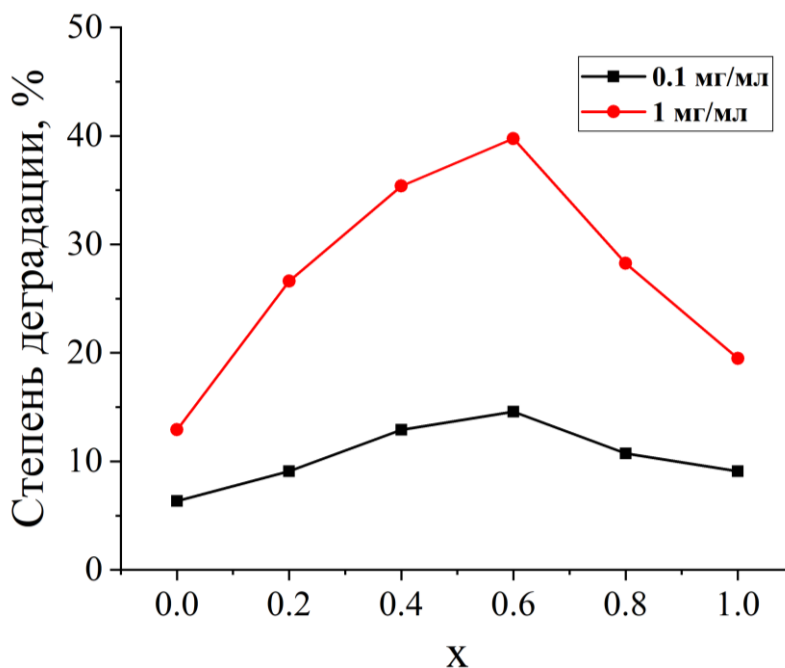


Рисунок 3.24. Зависимость степени фотокаталитической деградации гуминовых веществ от содержания никеля x в волокнах $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Повышение концентрации фотокатализатора приводит к более выраженному росту степени деградации по сравнению с МС, что связано с увеличением числа активных центров, участвующих в образовании гидроксильных радикалов и активных форм кислорода [81,82].

Возможность протекания указанных реакций определяется положением краёв зон относительно стандартных редокс-потенциалов. Для образования супероксид-аниона требуется, чтобы минимум зоны проводимости располагался выше (более отрицательный потенциал), чем потенциал пары $O_2/\cdot O_2^-$ ($E^\circ = -0.33$ В относительно ННЭ при рН 7) [81]. Для генерации гидроксильных радикалов максимум валентной зоны должен быть более положительным, чем потенциал пары $OH^-/\cdot OH$ [179].

Определенная ширина запрещённой зоны исследованных волокон ферритов составляет порядка 1.3-1.6 эВ для непрямого разрешённого перехода

и 1.9-2.2 эВ для прямого перехода, что соответствует типичным значениям для шпинельных ферритов переходных металлов [18]. С учётом литературных представлений о зонной структуре подобных соединений можно предположить, что нижний край зоны проводимости формируется преимущественно 3d-состояниями ионов железа, а валентная зона образована гибридизированными состояниями O(2p) и Fe(3d) [24]. Такое распределение делает энергетическую структуру чувствительной к перераспределению катионов в кристаллической решётке.

С изменением состава в системе $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ катионы перераспределяются между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями шпинели, что модифицирует локальные кристаллические поля и параметры сверхобменных взаимодействий [27]. При увеличении содержания Ni^{2+} изменяется характер взаимодействий $\text{Fe}^{3+}\text{--O--Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}\text{--O--Ni}^{2+}$ это сказывается на энергетическом положении краёв зон и плотности локализованных состояний вблизи запрещённой зоны. Как следствие, эффективная ширина запрещённой зоны смещается, условия генерации и переноса носителей заряда изменяются.

Максимальная фотокаталитическая активность в области промежуточных составов ($x = 0.4\text{--}0.6$) вызвана оптимальной конфигурацией зонной структуры [3]. Край зоны проводимости остаётся достаточно отрицательным для эффективного восстановления растворённого кислорода, а валентная зона сохраняет высокий окислительный потенциал, необходимый для генерации гидроксильных радикалов. Умеренная ширина запрещённой зоны, в свою очередь, способствует эффективному поглощению видимого излучения и росту концентрации фотогенерированных носителей заряда. Для крайних членов ряда ($x = 0$ и $x = 1$) края зон, вероятно, смещаются в сторону худшего перекрытия с редокс-потенциалами активных форм кислорода, рекомбинация усиливается из-за изменения плотности дефектных состояний.

Дополнительное влияние на фотокаталитические свойства оказывает частичная инверсность шпинельной структуры. Перераспределение ионов Fe^{3+}

между А- и В-подрешётками изменяет локальную симметрию координационного окружения и может приводить к появлению дополнительных энергетических уровней вблизи краёв зон [24]. Такие уровни способны выступать в роли ловушек носителей заряда, увеличивая время их жизни и облегчая перенос к поверхности каталитически активных частиц [18]. В то же время чрезмерная концентрация дефектов приводит к росту числа центров рекомбинации, что снижает квантовый выход фотопроцесса. Следовательно, максимум активности при промежуточных значениях x отражает баланс между эффективной генерацией активных форм кислорода и скоростью рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар.

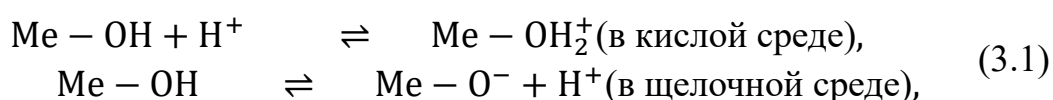
Наблюдаемая повышенная фотокаталитическая активность исследованных волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ в диапазоне 500-535 нм по сравнению с возбуждением при 440 нм для ряда составов указывает на то, что фотоактивация обусловлена и фундаментальными межзонными переходами, и вовлечением дефектных и внутрислоевых состояний [16]. Вероятность такого механизма возрастает в нанокристаллических волокнах с развитой поверхностью и значительным числом межзеренных границ, где концентрация локализованных состояний существенно выше [47].

Фотокаталитическая активность волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, судя по всему, определяется совокупным влиянием ширины запрещённой зоны, положения краёв зон относительно редокс-потенциалов, степени катионной инверсии, плотности дефектных состояний и эффективности пространственного разделения носителей заряда. Наиболее благоприятное сочетание указанных факторов реализуется при $x = 0.4-0.6$, что согласуется с экспериментально установленным максимумом активности как в реакции деградации метиленового синего, так и при окислении гуминовых веществ.

3.9. Кислотно-основные и поверхностные свойства волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Поверхностные свойства волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ исследовали на основании изменения рН водных растворов при длительном контакте с материалом и кинетики седиментации дисперсий в дистиллированной воде. Комплексный анализ полученных данных позволяет охарактеризовать кислотно-основную природу поверхности, определить положение точки нулевого заряда и оценить коллоидную устойчивость водных суспензий.

Изменение рН растворов в присутствии исследуемых материалов носит систематический характер (рисунок 3.25) и определяется исходным значением рН среды и катионным составом шпинели. В кислой области (рН 2-5) для всех образцов наблюдается увеличение рН по сравнению с исходным значением, что свидетельствует о протонировании поверхностных гидроксильных групп и связывании протонов. В щелочной области (рН 8-10) фиксируется уменьшение рН раствора, обусловленное депротонированием поверхностных центров и взаимодействием с гидроксид-ионами. Такое амфотерное поведение характерно для оксидных шпинелей [180] и описывается равновесными реакциями:



где Me соответствует катионам Ni^{2+} , Zn^{2+} или Fe^{3+} в координационно-неполных поверхностных позициях.

Точка нулевого заряда pH_{pzc} определена как значение рН, при котором $\Delta pH = 0$ (рис. 3.25) [181].

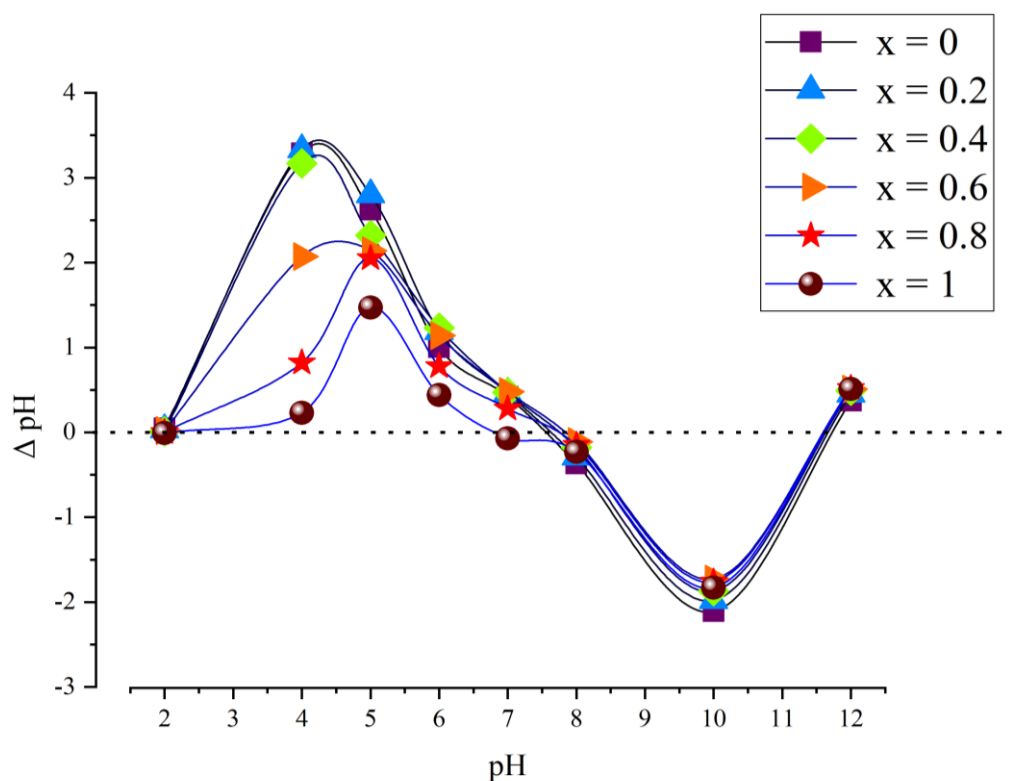


Рисунок 3.25. Зависимости изменения рН (ΔpH) водных растворов от исходного значения рН при контакте с волокнами $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Установлено, что при увеличении содержания никеля в системе pH_{pzc} смещается в щелочную область. Для ZnFe_2O_4 точка нулевого заряда располагается вблизи нейтрального диапазона ($\text{pH} = 6.8$), а для NiFe_2O_4 наблюдается её заметное повышение до $\text{pH} = 8.2$. Данная тенденция отражает различия в кислотно-основных свойствах поверхностных центров и связана с большей склонностью ионов Ni^{2+} к формированию основных гидроксильных групп по сравнению с Zn^{2+} [181,182].

Кинетика седиментации водных дисперсий волокон (концентрация 1 мг/л) исследована в течение 50 мин. Экспериментальные кривые уменьшения мутности (рисунок 3.26) для всех составов удовлетворительно описываются экспоненциальной зависимостью первого порядка $\text{NTU}(t) = \text{NTU}_0 \cdot \exp(-kt)$, что подтверждается линейной зависимостью $\ln(\text{NTU})$ от времени (рисунок 3.27) и высокими значениями коэффициентов детерминации ($R^2 > 0.98$). Минимальные значения константы седиментации k (рис. 3.27)

наблюдаются для промежуточных составов ($x = 0.5$), тогда как для предельных членов ряда (ZnFe_2O_4 и NiFe_2O_4) скорость осаждения выше.

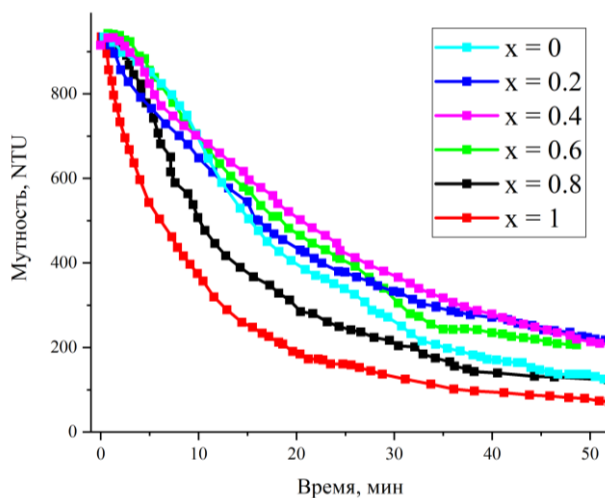


Рисунок 3.26. Кинетические зависимости изменения мутности (NTU) дисперсий волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в дистиллированной воде

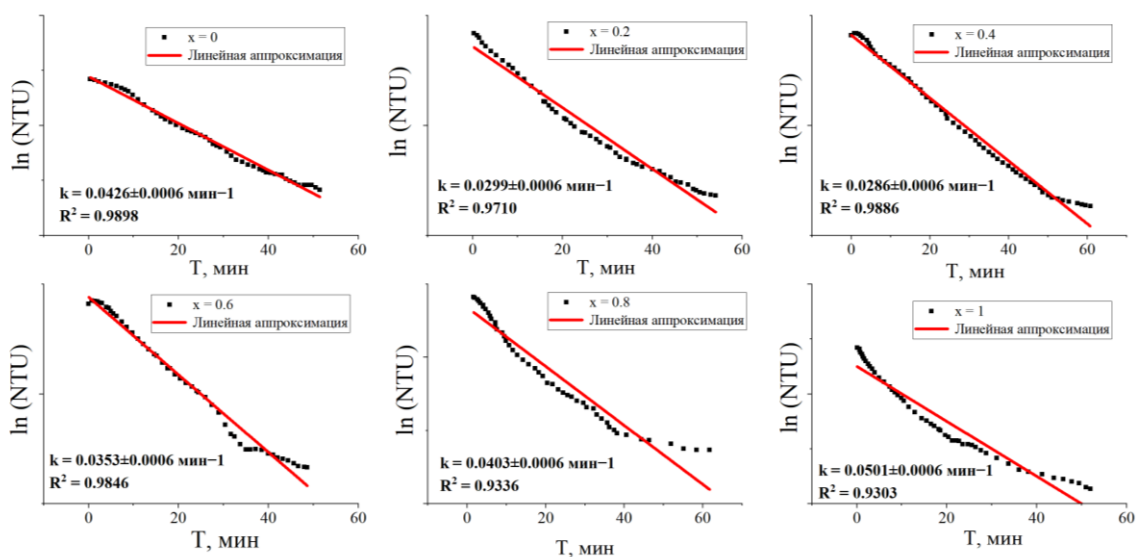


Рисунок 3.27. Линеаризованные кинетические зависимости $\ln(\text{NTU})$ от времени для дисперсий волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Полученные результаты согласуются с обобщёнными данными, представленными в Базе данных по седиментационным характеристикам нанопорошковых полупроводниковых оксидных материалов [183], согласно которым кинетика осаждения дисперсий оксидных наноматериалов в

разбавленных системах часто описывается уравнением псевдопервого порядка.

Сопоставление данных по pH_{pzc} и константам седиментации показывает, что составы с более высоким значением pH_{pzc} демонстрируют меньшую коллоидную устойчивость в нейтральной воде ($pH = 6-7$). Это объясняется уменьшением абсолютной величины отрицательного поверхностного заряда при $pH < pH_{pzc}$, что снижает электростатическое отталкивание между частицами и облегчает их агрегацию. Для никельсодержащих составов дополнительным фактором, ускоряющим седиментацию, может служить усиление магнитодипольного притяжения вследствие роста намагниченности насыщения при увеличении доли никеля [13].

Метиленовый синий является катионным красителем [184], и его адсорбция в водной среде определяется знаком поверхностного заряда фотокатализатора. При pH раствора, превышающем pH_{pzc} , поверхность шпинели приобретает отрицательный заряд ($Me - O^-$), что способствует электростатическому притяжению катионных молекул МС и увеличению их поверхностной концентрации. Для составов с более высоким pH_{pzc} при нейтральных значениях pH поверхность оказывается менее отрицательно заряженной, что может снижать степень предварительной адсорбции МС и частично объяснять различия в фотокаталитической активности при одинаковых условиях облучения.

В случае гуминовых веществ, обладающих преимущественно отрицательным зарядом в нейтральной области pH [185] вследствие диссоциации карбоксильных и фенольных групп, увеличение значения pH_{pzc} и снижение отрицательного заряда поверхности может, напротив, уменьшать электростатическое отталкивание и способствовать адсорбции гуминовых кислот на поверхности волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

Наблюдаемые различия в поверхностной кислотности могут быть связаны с перераспределением катионов между тетраэдрическими (А) и октаэдрическими (В) позициями шпинельной решётки. Повышение доли Ni^{2+}

в октаэдрических позициях усиливает основной характер поверхности за счёт большей поляризуемости связи Ni–O по сравнению с Zn–O, что согласуется со смещением pH_{pzc} в щелочную область при увеличении содержания никеля.

3.10. Влияние формирования пористой структуры на свойства волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

Комплексный анализ системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0 - 1$) показал, что промежуточные составы характеризуются наиболее выраженными отклонениями структурных и функциональных параметров в сравнении с предельными членами исследуемого ряда составов $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

Как показано в предыдущих разделах Главы 3, в области $x = 0.4 - 0.6$ зафиксированы максимальные значения намагниченности насыщения, наиболее существенные изменения локальной катионной конфигурации по данным комбинационного рассеяния, а также повышенная фотокаталитическая активность. Совокупность полученных результатов указывает на формирование вблизи эквимольного состава особого состояния катионного распределения и дефектной структуры шпинели, определяющих комплекс функциональных характеристик материала. Поэтому, именно данная область концентраций может рассматриваться как наиболее чувствительная к дополнительному структурному воздействию.

В этой связи состав $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ был выбран в качестве базовой матрицы для направленной морфологической модификации. Предполагалось, что формирование развитой пористой структуры позволит усилить вклад поверхностных и субповерхностных областей в совокупные свойства материала и тем самым интенсифицировать межфазные процессы, прежде всего фотокаталитические. Подобный подход фактически представляет собой переход от регулирования объёмной катионной конфигурации к управлению иерархией структуры на более высоком уровне организации.

Термогравиметрический анализ синтеза модифицированных волокон (рисунок 3.28) выявил принципиальные отличия по сравнению с исходным образцом. Помимо основного экзотермического эффекта, соответствующего формированию шпинельной фазы, на термограммах фиксируется дополнительный экзотермический пик при температуре около 342 °С.

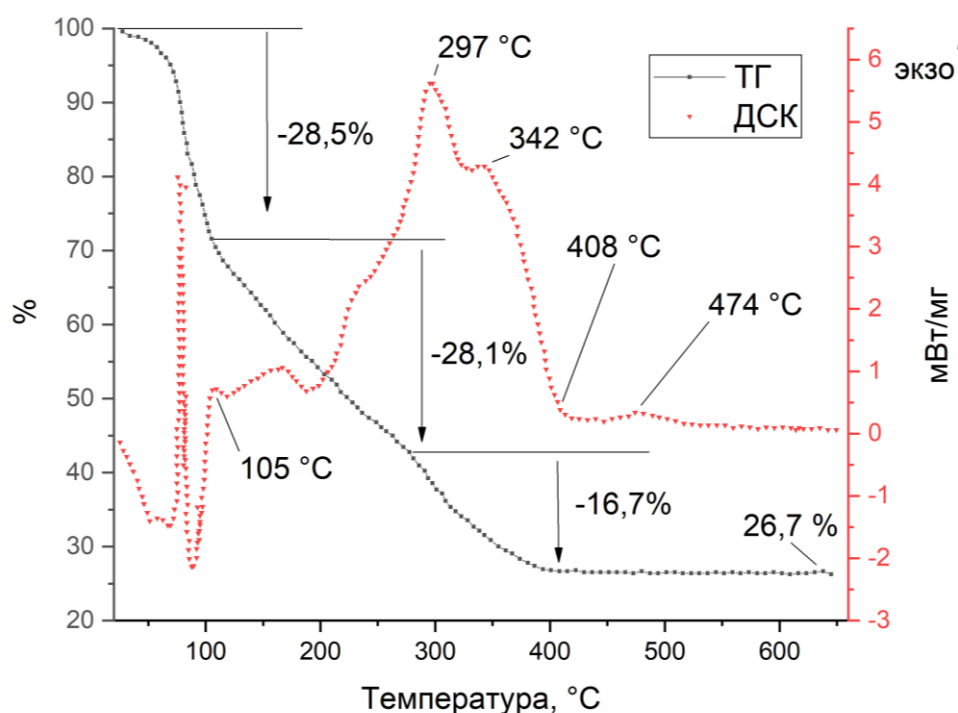


Рисунок 3.28. Термогравиметрические и дифференциальные термические кривые синтеза модифицированных волокон $\text{Ni}_{10.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Этот сигнал говорит о дополнительном термически активируемом процессе, по всей видимости о выгорании порообразующего компонента, приводящей к формированию пор [186]. Второй экзотермический эффект указывает на двухстадийное образование окончательной морфологии и подтверждает возможность контролируемой структурной модификации. Небольшой тепловой эффект около 474 °С можно отнести к завершению окислительного выгорания остаточных углеродсодержащих фрагментов, возникших при разложении полимерной матрицы.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 3.29) показал, что и исходные, и модифицированные волокна представляют собой однофазную шпинель;

дополнительных дифракционных максимумов, которые указывали бы на вторичные фазы, не зафиксировано. Положения и относительные интенсивности рефлексов соответствуют ферриту $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, следовательно, фазовый состав после морфологической модификации сохраняется. Пористая структура формируется без изменения кристаллической основы и без образования посторонних соединений.

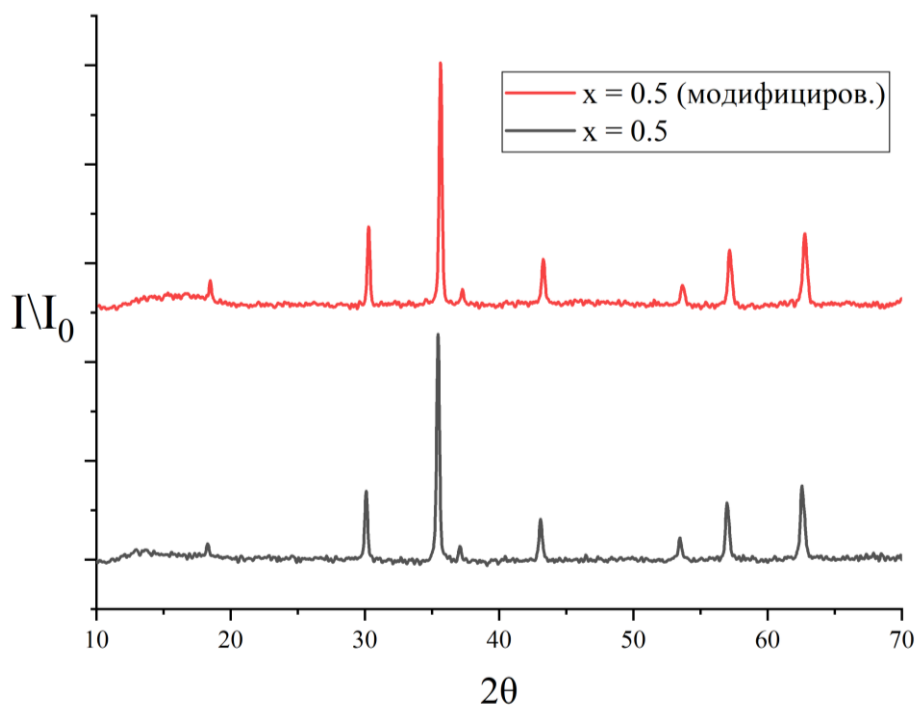
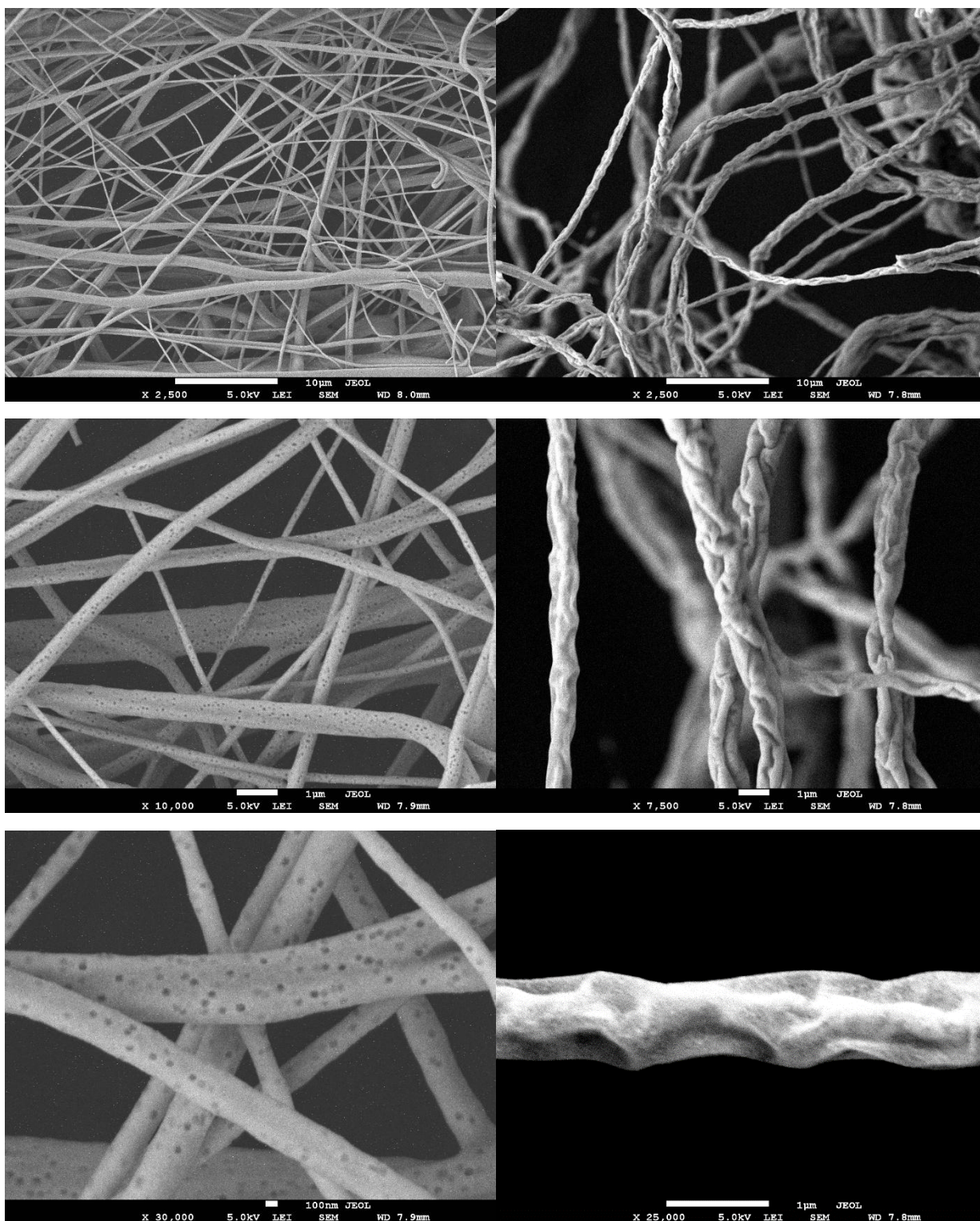


Рисунок 3.29. Сравнение рентгеновских дифрактограмм исходных и модифицированных волокон $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

СЭМ-исследование (рисунок 3.30) выявляет принципиальные морфологические различия между исходными и модифицированными волокнами. Немодифицированный материал имеет сравнительно гладкую поверхность и плотное строение с равномерно распределёнными зёрнами.

После модификации возникает развитая система равномерно распределённых поверхностных пор со средним диаметром 52 ± 4 нм, увеличиваются шероховатость и эффективная удельная поверхность. Рост доли поверхностных участков ведёт к большему вкладу координационно-неполных атомов и дефектных центров, что потенциально сказывается на характере взаимодействия материала с окружающей средой [78]



Модифицированные волокна

Волокна без модификации

Рисунок 3.30. Морфология немодифицированных и пористых волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (СЭМ)

Данные комбинационного рассеяния (рисунок 3.31) подтверждают, что во всех исследованных образцах, включая модифицированные волокна,

сохраняется характерный набор мод шпинели (A_{1g} , E_g , F_{2g}). Для состава $x = 0.5$ частоты основных полос ($A_{1g} = 642 \text{ см}^{-1}$, $F_{2g}(2) = 523 \text{ см}^{-1}$, $E_g = 384 \text{ см}^{-1}$, $F_{2g}(1) = 125 \text{ см}^{-1}$) согласуются с ранее установленными закономерностями изменения частот в системе $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

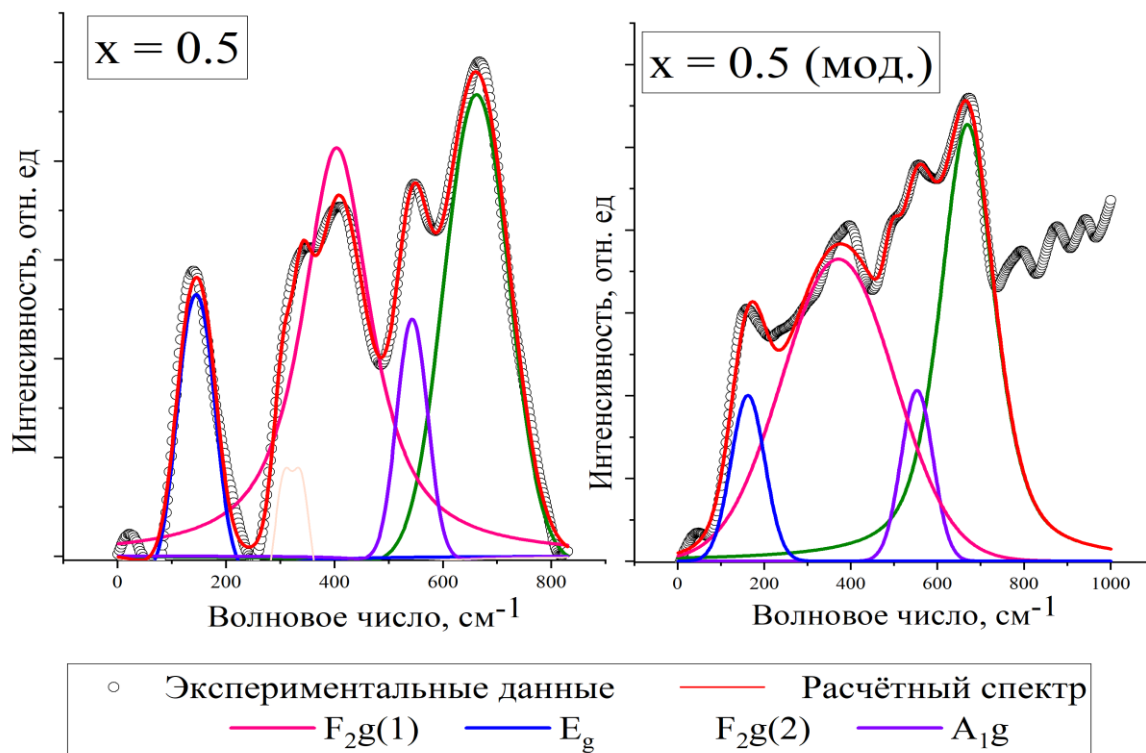


Рисунок 3.31. КР-спектры исходных и модифицированных волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

После образования пор фазовая идентичность материала остаётся прежней, однако моды A_{1g} и $F_{2g}(2)$ смещаются в высокочастотную область (до 650 и 533 см^{-1} соответственно) и наблюдается перераспределение интенсивностей полос.

Ширина линии A_{1g} (HWHM) увеличивается с 70 см^{-1} для немодифицированного состава до 76 см^{-1} после модификации. Уширение отражает рост локальной структурной разупорядоченности и неоднородности катионного распределения, вызванные увеличением доли поверхностных атомов и повышенной концентрацией дефектов вблизи пор [175]. О структурной перестройке свидетельствует и изменение положения

моды E_g , чувствительной к локальной симметрии кислородного окружения [187].

По всей видимости, модификация не затрагивает кристаллическую основу шпинели, но усиливает дефектность и локальные искажения в приповерхностной области. Возникновение такой структурно-разупорядоченной оболочки может создавать дополнительные локализованные состояния вблизи краёв зон, а те, в свою очередь, способны влиять на процессы генерации, разделения и рекомбинации носителей заряда.

Спектры диффузного отражения немодифицированных и пористых волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ приведены на рисунке 3.32. Кривые $R(\lambda)$ имеют сходный характер, что подтверждает сохранение электронной структуры объёмной шпинельной фазы [188]. Вместе с тем у модифицированных волокон заметны небольшие отличия: отражательная способность чуть понижена в области 900-1050 нм, уменьшена вблизи перегиба около 720 нм и несколько повышена в диапазоне 400-600 нм. Такие изменения отражают влияние развитой пористой поверхности на поглощение света.

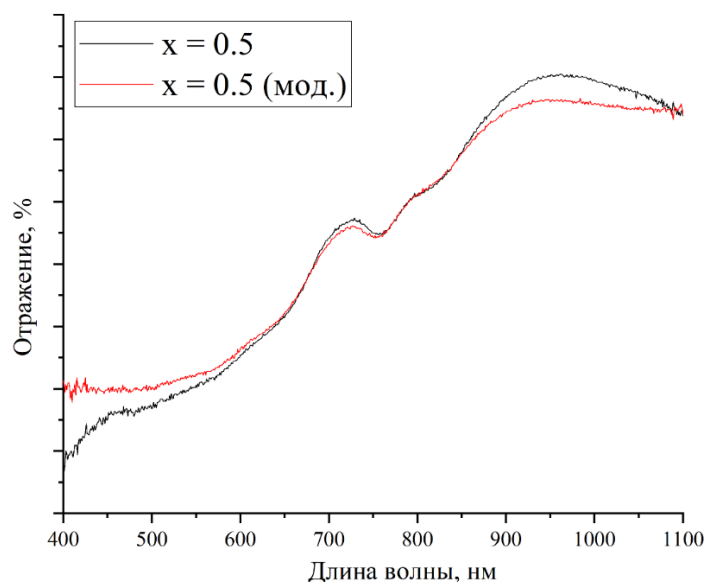


Рисунок 3.32. Диффузные спектры отражения волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

Согласно модели Тауца были построены зависимости $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$ и $(F(R) \cdot h\nu)^2$ для непрямого и прямого разрешённого перехода соответственно,

а также зависимость $\ln [F(R) \cdot h\nu]$ для определения энергии Урбаха (рисунок 3.33).

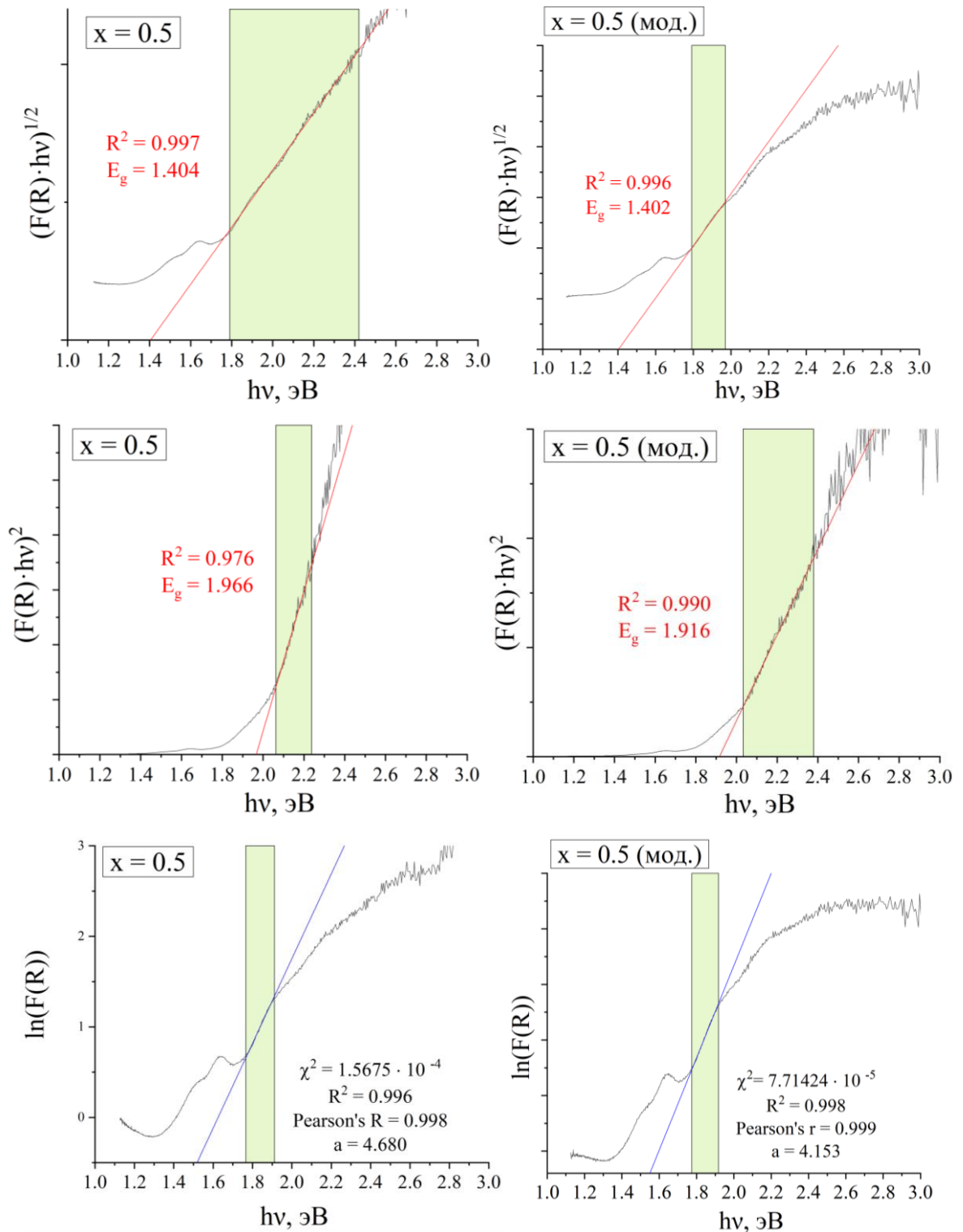


Рисунок 3.33. Зависимости $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$, $(F(R) \cdot h\nu)^2$ и $\ln [F(R) \cdot h\nu]$ для немодифицированных и пористых волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, используемые для оценки ширины запрещённой зоны и энергии Урбаха

Для исходного состава $x = 0.5$ значения энергии запрещённой зоны составляют $E_{g(\text{непрям.})} = 1.40$ эВ и $E_{g(\text{прям.})} = 1.97$ эВ, при этом энергия Урбаха $E_U = 0.21$ эВ. После модификации ширина запрещённой зоны для прямого перехода слегка уменьшилась до 1.92 эВ, а энергия Урбаха увеличилась до 0.24 эВ. Рост E_u указывает на увеличение плотности локализованных состояний, что согласуется с повышенной дефектностью поверхности и образованием пористой структуры. При этом ширина запрещённой зоны изменяется незначительно, что свидетельствует о сохранении основной электронной структуры шпинели в объёме кристаллитов.

Магнитные свойства немодифицированных и пористых волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ исследованы с использованием измерений магнитных гистерезисных кривых (рисунок 3.34). Для состава $x = 0.5$ без модифицированной поверхности намагниченность насыщения составляет $M_S = 65.3$ эме/г, остаточная намагниченность $M_R = 5.63$ эме/г, а коэрцитивная сила $H_C = 36$ Ое. После модификации значения M_S несколько снижаются до 63.3 эме/г, в то время как M_R увеличивается до 8.65 эме/г, H_C достигает значения 67 Ое.

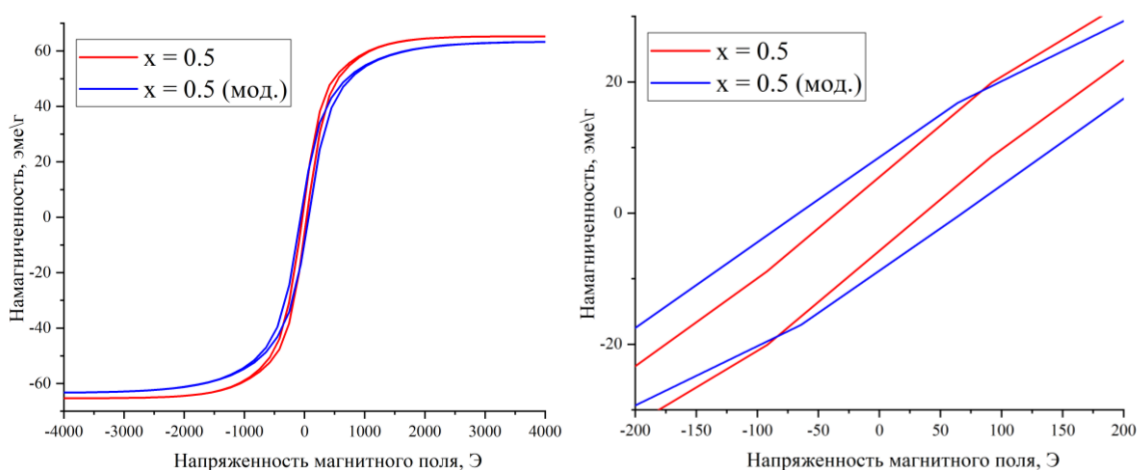


Рисунок 3.34. Магнитные свойства исходных и модифицированных волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Снижение M_S вызвано ростом доли поверхностных спинов с частично разупорядоченной ориентацией: на границах пор и вблизи дефектов

суперобмен ослабевает [20]. Одновременное увеличение M_R H_C связано с усилением пиннинга доменных стенок из-за структурной неоднородности и локальных дефектов, появляющихся при формировании пористой морфологии [54, 60]. Образование пор у волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ усложняет магнитное поведение, возникает конкуренция между эффектами поверхностного разупорядочения и закрепления доменных границ.

Сравнение с крайними членами ряда $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ подтверждает, что максимальные M_S и M_R достигаются при промежуточных концентрациях Ni^{2+} ($x = 0.4-0.6$), что согласуется с ранее выявленными особенностями катионного распределения и локальной структурной разупорядоченности. Модификация усиливает проявление этих эффектов, поскольку возрастает доля дефектной и поверхностной фазы.

Зависимости степени фотодегradации метиленового синего от времени облучения для волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ с пористой структурой и без неё при разных концентрациях дисперсии приведены на рисунке 3.35.

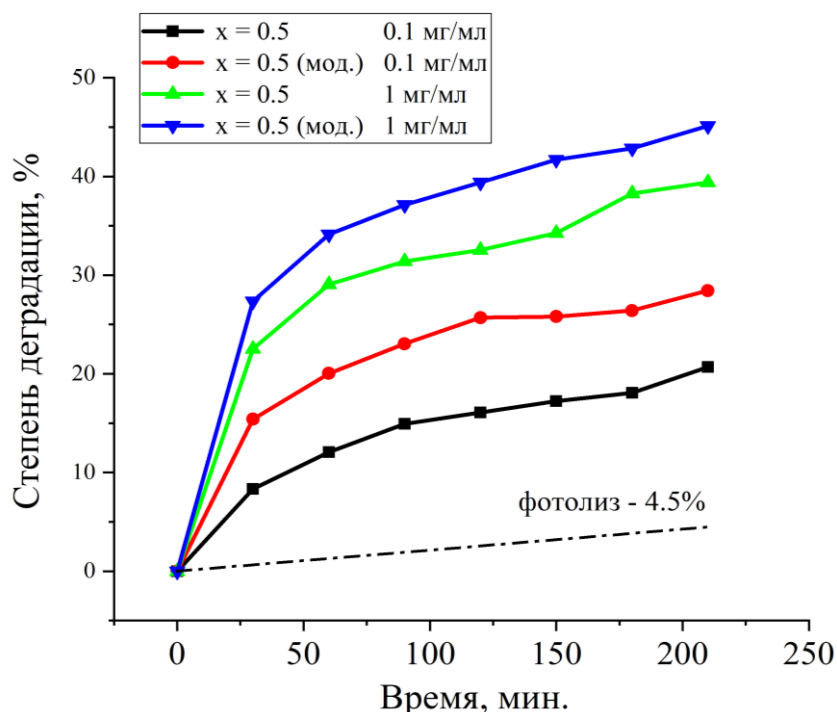


Рисунок 3.35. Зависимость степени фотодегradации метиленового синего от времени облучения видимым светом в присутствии волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ с наличием и отсутствием пористой структуры при различных концентрациях дисперсии фотокатализатора

Во всех случаях степень деградации монотонно растёт со временем облучения; это говорит об устойчивом фотокаталитическом процессе без заметного индукционного периода. При этом модифицированные волокна работают эффективнее.

При концентрации катализатора 1 мг/мл за 210 мин степень деградации (η) достигает 45 %, тогда как для немодифицированного образца - 39 %. При снижении концентрации до 0.1 мг/мл различие сохраняется: η составляет 28 % для пористых волокон и 21 % для исходного материала. Таким образом, пористая структура увеличивает эффективность фотодеградации на 6 % при высокой нагрузке и примерно на 7 % при пониженной концентрации катализатора.

В контрольном эксперименте без катализатора фотолиз метиленового синего за 210 мин не превысил 4.5 %, что значительно ниже величин, полученных в присутствии волокон. Следовательно, основной вклад в снижение концентрации красителя вносит именно фотокаталитический процесс.

После того как повышенная фотокаталитическая активность пористых волокон подтвердилась на модельной системе метиленового синего, эффективность материала оценили на более сложных природных органических соединениях - гуминовых кислотах. Их фотокаталитическое разложение исследовали в проточном режиме при концентрации 10 мг/л и нагрузке катализатора 100 мг. Обработку вели под действием светодиодной сборки широкополосного видимого излучения мощностью 7.5 Вт при скорости циркуляции 800 л/ч в течение 24 часов. В качестве аналитического маркера использовали оптическую плотность при 280 нм, отвечающую $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам ароматических фрагментов гуминовых веществ.

Контрольный эксперимент при отсутствии катализатора не выявил снижения оптической плотности, что подтверждает высокую устойчивость водных растворов гуминовых кислот к действию видимого излучения малой мощности и свидетельствует о фотокаталитической природе наблюдаемого

эффекта. Эволюция спектров поглощения водных растворов гуминовых кислот в процессе фотокаталитической обработки представлена на рисунке 3.36, а динамика изменения оптической плотности при 280 нм - на рисунке 3.37.

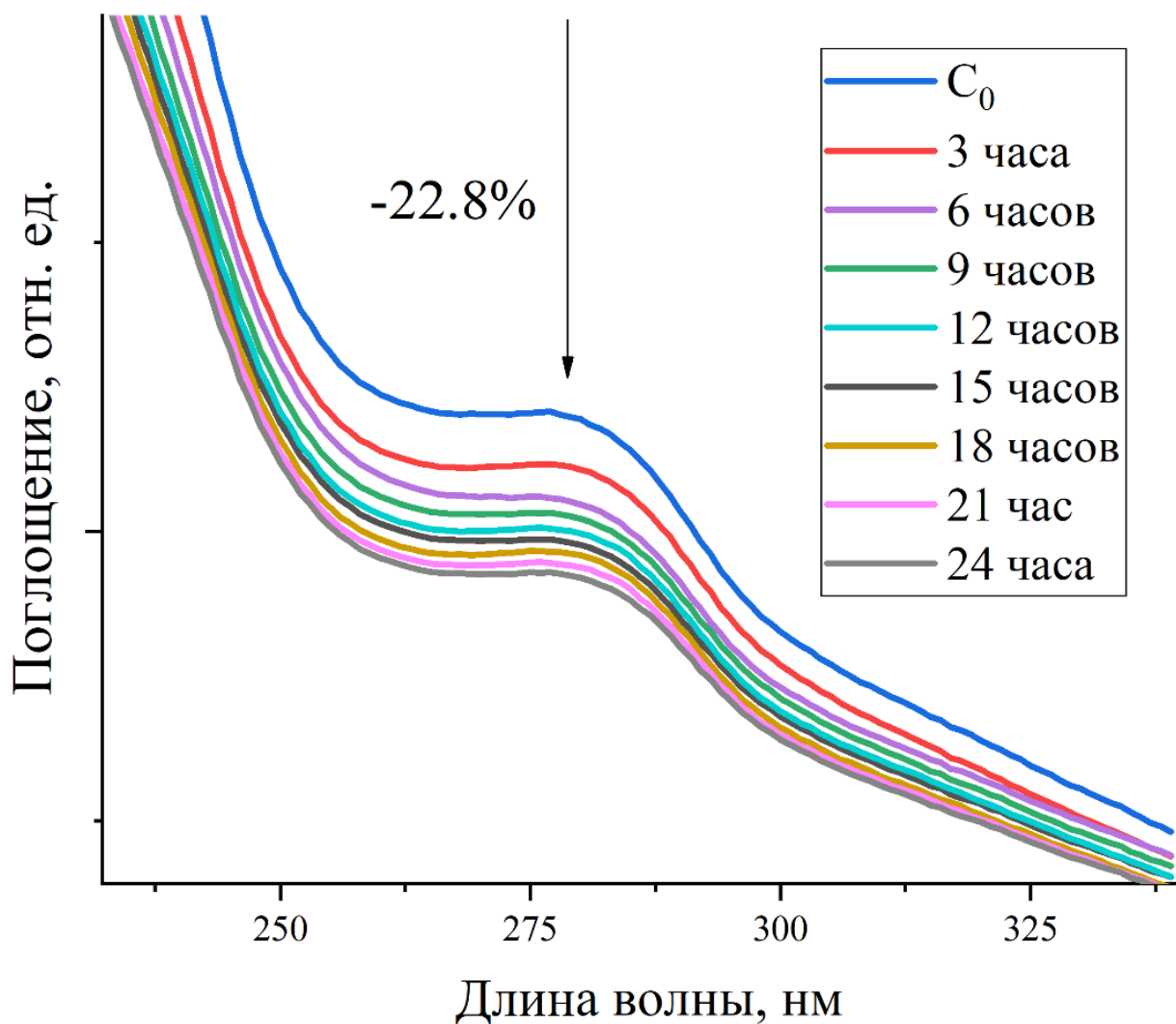


Рисунок 3.36. Изменение спектров поглощения гуминовых кислот при фотокаталитической обработке в проточном режиме с использованием волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с модифицированной поверхностью

За 24 часа обработки снижение оптической плотности при 280 нм составило 22.8 %. Уменьшение интенсивности полосы поглощения указывает на частичное разрушение ароматических и конденсированных структур гуминовой матрицы, что свидетельствует о протекании процессов окислительной деструкции природных органических веществ в проточном

режиме. Динамика изменения концентрации нитритов в экспериментальной и контрольной системах представлена на рисунке 3.38.

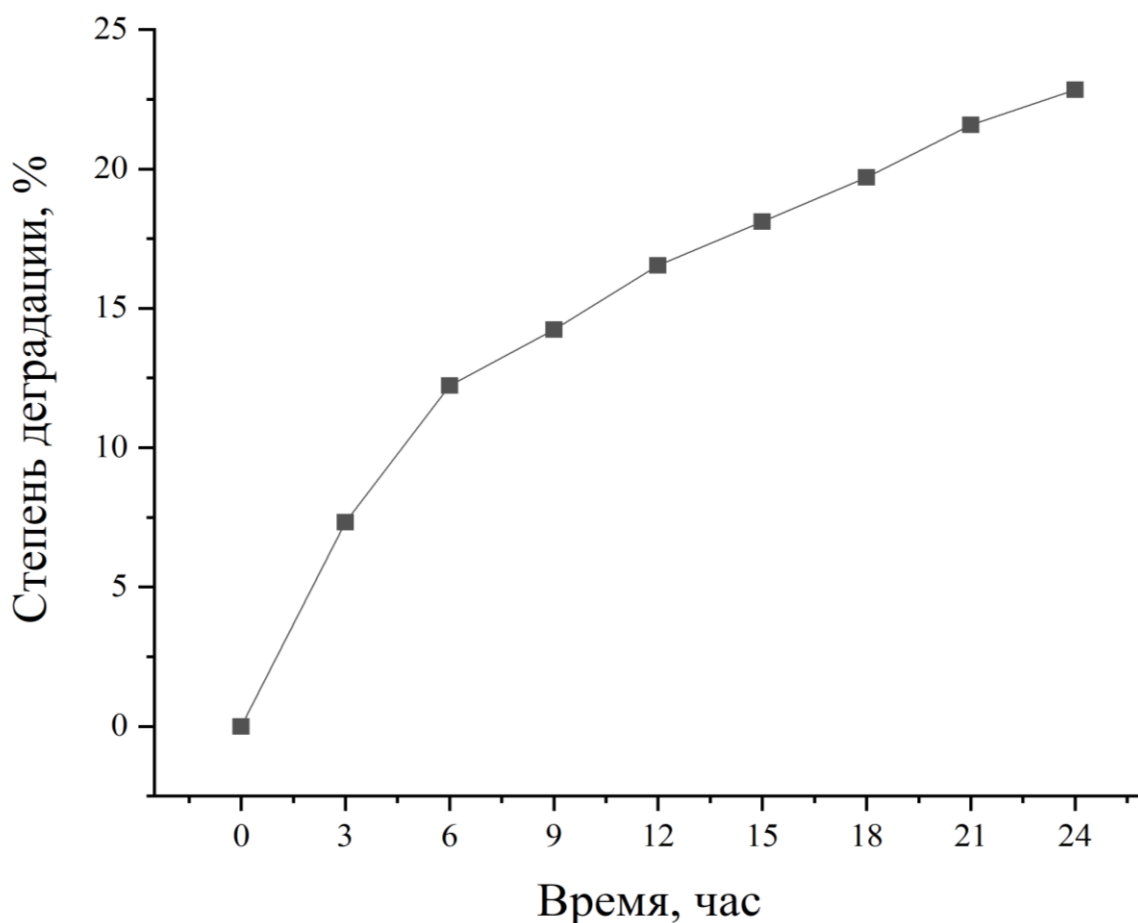


Рисунок 3.37. Динамика изменения оптической плотности гуминовых кислот при 280 нм в процессе фотокаталитической обработки в проточном режиме с использованием волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с модифицированной поверхностью

В целях демонстрации прикладного потенциала материала проведены испытания в условиях установки замкнутого водоснабжения (УЗВ) с рыбами (испытания были проведены на базе «Инновационно-технологического центра аквакультуры» Кубанского ГАУ). Контроль концентрации загрязняющих нитрит-ионов (NO_2^-), являющихся токсичными для гидробионтов даже при сравнительно низких концентрациях, осуществлялся в течение одного месяца с периодичностью один раз в неделю.

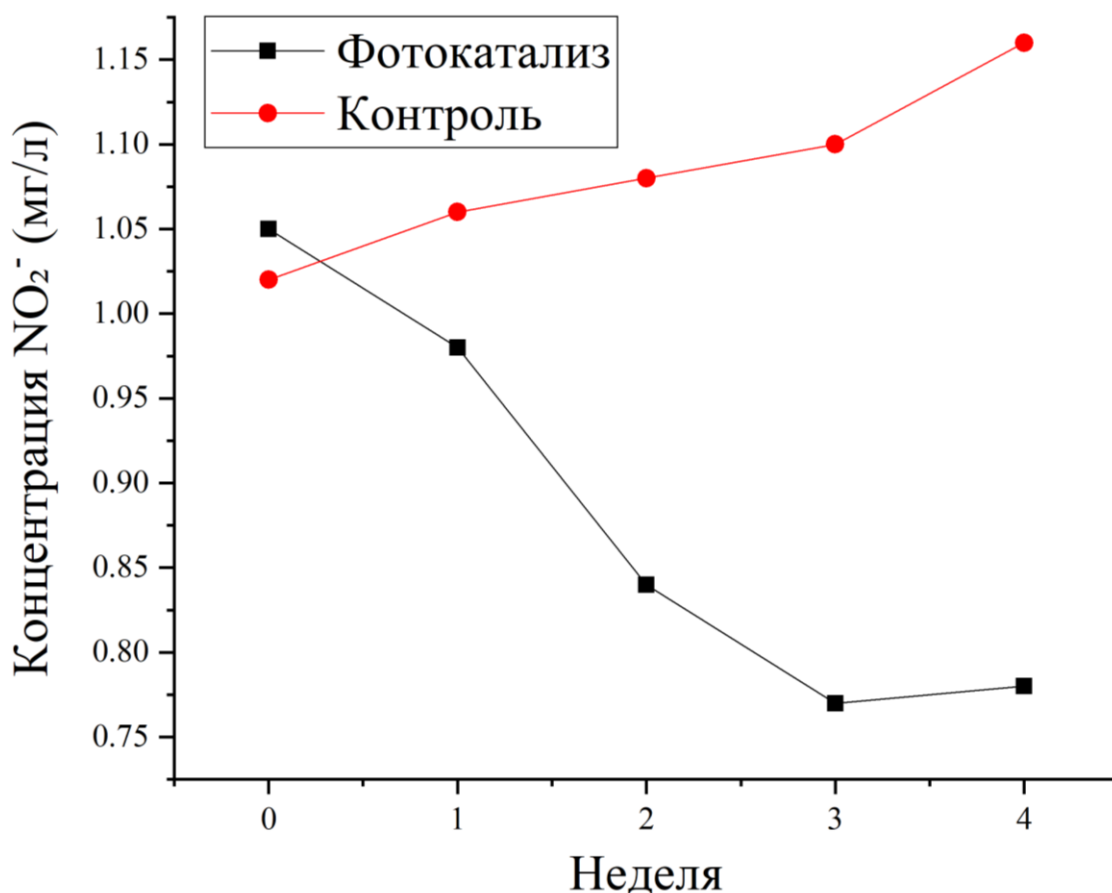


Рисунок 3.38. Изменение концентрации NO_2^- в УЗВ в течение 4 недель при наличии и отсутствии фотокаталитической установки

Начальные концентрации нитритов в экспериментальной и контрольной системах составляли 1.05 и 1.02 мг/л соответственно. В системе, оснащённой фотокаталитической установкой с пористыми волокнами, наблюдалось постепенное снижение концентрации нитритов до 0.78 мг/л к четвёртой неделе эксперимента, что соответствует уменьшению на 26 % относительно исходного значения.

В контрольной системе без фотокаталитической обработки, напротив, зафиксировано увеличение концентрации нитритов до 1.16 мг/л. Полученные результаты показывают, что применение фотокаталитического материала способствовало стабилизации гидрохимических параметров и предотвращало накопление токсичных азотсодержащих соединений.

3.11. Обобщение результатов и взаимосвязь структуры и свойств

В рамках данной работы выполнено комплексное исследование волокнистых материалов системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в широком диапазоне составов ($x = 0-1$). Показано, что изменение соотношения катионов Ni^{2+} и Zn^{2+} приводит к последовательной перестройке параметров кристаллической решётки, локальной катионной конфигурации, ширины запрещённой зоны, магнитных характеристик и фотокаталитической активности. При этом концентрационные зависимости большинства функциональных параметров носят нелинейный характер и не сводятся к простой интерполяции свойств ZnFe_2O_4 и NiFe_2O_4 .

Наиболее выраженные отклонения от аддитивного поведения зафиксированы в области промежуточных составов $x = 0.4 - 0.6$. В этой области наблюдаются максимальные значения намагниченности насыщения, особенности в положении и уширении рамановских мод, а также повышенная фотокаталитическая активность как в модельной системе метиленового синего, так и при воздействии различного спектрального состава излучения. Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о формировании при близком к эквимольному соотношении катионов особого состояния шпинельной структуры, характеризующегося изменённым распределением Fe^{3+} между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями и повышенной чувствительностью к дефектным и поверхностным эффектам.

Состав $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ был выбран как композиционный оптимум в рамках системного анализа системы NZFO. Это позволило перейти от изучения концентрационного фактора к целенаправленной морфологической модификации материала с целью усиления выявленных функциональных эффектов.

Формирование пористой структуры в волокнах $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ реализовано без изменения фазового состава на этапе приготовления формовочного раствора для электроформования путем добавления

полимерной дисперсии. По данным рентгенофазового анализа, материал сохраняет однофазную кубическую шпинель; иными словами, кристаллохимическая основа остаётся неизменной поэтому, структурная модификация затрагивает главным образом морфологический и дефектный уровни организации.

СЭМ-изображения показывают, что после модификации на поверхности волокон образуется равномерно распределённая система пор со средним размером около 50 нм. Поры локализованы в поверхностном слое и не имеют сквозного характера. Рост удельной поверхности и доли координационно-ненасыщенных атомов увеличивает концентрацию дефектных центров; на это указывают уширение рамановских полос и повышение энергии Урбаха. Ширина запрещённой зоны меняется мало - следовательно, электронная структура объёмной шпинельной фазы сохраняется.

Магнитные измерения фиксируют умеренное снижение M_S и одновременный рост H_C , что отражает усиление роли поверхностного спинового разупорядочения и дефектно-индуцированного пиннинга доменных стенок. Иными словами, морфологическая модификация перераспределяет вклады объёмной и поверхностной магнитных подсистем.

Наиболее заметный эффект модификации достигается в фотокаталитической активности. В исходных волокнах серии $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ эта активность определяется преимущественно распределением катионов, положением краёв зон, плотностью дефектных состояний. В модифицированном $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ к ним добавляется морфологический фактор. Увеличение площади контакта, облегчение диффузии реагентов и образование ловушек носителей заряда вблизи поверхности совместно повышают эффективность межфазных процессов.

Повышенная активность подтверждена как в модельной системе метиленового синего, так и при разложении гуминовых кислот в проточном режиме, где за 24 часа обработки достигнуто снижение оптической плотности на 22.8 % при отсутствии эффекта фотолиза. Дополнительная демонстрация

прикладного потенциала получена в условиях рециркуляционной аквакультурной системы, где использование фотокаталитической установки способствовало снижению концентрации нитритов по сравнению с контрольной системой.

Результаты исследования позволяют выделить два уровня управления свойствами волокон системы Ni-Zn-Fe-O. Первый уровень - композиционный - определяется соотношением катионов и формирует электронную и магнитную структуру шпинели. Второй уровень - морфологический - реализуется через целенаправленное формирование пористой структуры и влияет преимущественно на дефектное состояние и межфазные процессы. Сочетание композиционного оптимума ($x = 0.5$) и микроструктурной инженерии поверхности обеспечивает синергетический эффект, выражающийся в повышении фотокаталитической эффективности при сохранении магнитной управляемости материала.

Следует отметить, что прямое количественное сопоставление полученных волокон с никель-цинковыми ферритами иной морфологии, описанными в литературе, затруднено вследствие различий в условиях синтеза, размерах кристаллитов, степени катионного упорядочения и дефектности структуры. Вместе с тем волокнистая морфология обладает рядом особенностей, представляющих практический интерес, включая высокое отношение длины к диаметру, развитую внешнюю поверхность, возможность использования в проточных системах очистки и удобство магнитного извлечения материала из реакционной среды. Полученные результаты показывают, что сочетание волокнистой морфологии с оптимизированным катионным составом позволяет реализовать комплекс магнитных и фотокаталитических свойств, востребованных для разработки функциональных материалов экологического назначения.

В целом проведённое исследование демонстрирует, что системный подход к изучению волокон ферритов – анализ концентрационных зависимостей в полной серии NZFO и локальная морфологическая

модификация выбранного состава позволяют целенаправленно регулировать их функциональные характеристики и расширяет возможности практического применения материалов данного класса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе выполнено комплексное экспериментальное исследование волокнистых наноструктур системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$), полученных методом безыгольного электроформования с последующей термической обработкой. Исследование направлено на установление взаимосвязи между катионным составом, структурным состоянием, морфологией и функциональными характеристиками волокон никель-цинковых ферритов, а также на разработку подходов к целенаправленному управлению их свойствами.

По результатам выполненных исследований сформулированы следующие основные выводы:

1. Разработан способ получения прекурсорных и оксидных волокон никель-цинковых ферритов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом безыгольного электроформования из растворов поливинилового спирта и солей металлов с последующей термической обработкой. Способ обеспечивает формирование однофазной шпинельной структуры при сохранении непрерывной волокнистой морфологии во всём исследованном диапазоне составов ($x = 0-1$).

2. Установлено, что изменение соотношения Ni^{2+} и Zn^{2+} приводит к систематическому изменению параметра решётки от 8.3904 до 8.3414 Å, размеров кристаллитов, а также к немонотонному изменению магнитных характеристик волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Максимальные значения намагниченности насыщения, достигающие 59.7 эме/г, зафиксированы у составов с $x = 0.4-0.6$, что обусловлено особенностями катионного распределения и характером суперобменных взаимодействий.

3. Определены параметры электронной структуры волокон, включая ширину запрещённой зоны и энергию Урбаха. Установлено, что при варьировании состава ширина запрещённой зоны для непрямых переходов изменяется в диапазоне 1.38-1.61 эВ, энергия Урбаха – в диапазоне 0.18-0.26 эВ, что свидетельствует об изменении степени структурного и электронного

разупорядочения. При этом материалы сохраняют эффективное поглощение в видимой области спектра.

4. Установлена взаимосвязь между катионным составом, структурными и электронными характеристиками и фотокаталитической активностью волокон в реакции разложения метиленового синего под действием видимого света максимумом при $x = 0.4-0.6$. Продемонстрирована возможность многократного магнитного извлечения катализатора без существенной потери активности.

5. На основе выявленной области композиционного оптимума ($x = 0.4-0.6$) для дальнейшей морфологической модификации был выбран состав $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ для которого была проведена морфологическая модификация волокон с формированием равномерной пористой структуры. Установлено, что формирование поверхностной пористости в волокнах $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ диаметром 52 ± 4 нм сопровождается увеличением энергии Урбаха с 0.21 до 0.24 эВ и повышением фотокаталитической активности по сравнению с немодифицированными волокнами при сохранении однофазной шпинельной структуры и магнитных свойств материала $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

6. В условиях проточного режима на примере разложения гуминовых кислот и в рециркуляционной аквакультурной системе на примере снижения концентрации нитрит-ионов подтверждена практическая применимость пористых волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ в качестве магнитоуправляемых фотокатализаторов для очистки водных сред, что подтверждает прикладной потенциал материалов, свойства которых определяются установленными закономерностями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Бузько В.Ю. за помощь в постановке научной задачи, постоянное внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

Автор признателен к.х.н. Сухно И.В., заведующему Центром нанобиотехнологий КубГАУ, за предоставленную возможность проведения части экспериментальных исследований и использование приборной базы центра.

Автор благодарит к.х.н. Коншина В.В., руководителя проектов Государственного задания (проекты FZEN-2022, FZEN-2026-0005), за организационную поддержку выполнения работы.

Часть исследований выполнена с использованием оборудования НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ИЛ УНПК «Аналит» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», а также Центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», за что автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам указанных центров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Munien C. Challenges and Prospects of TiO₂-Based Photocatalysis for Wastewater Treatment: Keyword Analysis / C. Munien, S. Rathilal, E. K. Tetteh // *Catalysts*. – 2025. – Vol. 15, № 9. – P. 801.
2. Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: a critical review / K. Simeonidis, S. Mourdikoudis, E. Kaprara et al. // *Environmental Science: Water Research & Technology*. – 2016. – Vol. 2, № 1. – P. 43–70.
3. Tuning the Photocatalytic Performance of Ni-Zn Ferrite Catalyst Using Nd Doping for Solar Light-Driven Catalytic Degradation of Methylene Blue / P. Dhiman, G. Rana, E. A. Dawi et al. // *Water*. – 2023. – Vol. 15, № 1. – Art. 187.
4. Nanocrystalline Ni–Zn spinel ferrites: size-dependent physical, photocatalytic and antioxidant properties / N. J. Mondal, R. Sonkar, B. Boro et al. // *Nanoscale Advances*. – 2023. – Vol. 5, № 20. – P. 5460–5475.
5. Shaikh S. F. Chapter 8 - Electrospinning of metal oxide nanostructures / S. F. Shaikh, Z. A. Shaikh // *Solution Methods for Metal Oxide Nanostructures* / ed. by R. Mane, V. Jadhav, A. Al-Enizi. – Elsevier, 2023. – P. 125–152.
6. Structural Control of Nanofibers According to Electrospinning Process Conditions and Their Applications / T.D. Nguyen, S. Roh, M.T.N. Nguyen et al. // *Micromachines*. – 2023. – Vol. 14, № 11. – Art. 2022.
7. Huang C. Preparation and characterization of ultrafine iron-rich nickel ferrites / C. Huang // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 84, № 3-4. – P. 249–258.
8. Fannin P.C. Field dependence of the dynamic properties of colloidal suspensions of Mn_{0.66}Zn_{0.34}Fe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ particles / P.C. Fannin, S.W. Charles, J.L. Dormann // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 201, № 1-3. – P. 98–101.
9. Olsen E. Nickel Ferrites as Inert Anodes in Aluminium Electrolysis: Part I Material Fabrication and Preliminary Testing / E. Olsen, J. Thonstad // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1999. – Vol. 29, № 3. – P. 293–299.

10. Sileo E.E. Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method / E.E. Sileo, R. Rotelo, S.E. Jacobo // *Physica B: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 320, № 1-4. – P. 257–260.
11. Caizer C. Nanocrystallite size effect on σ_s and H_c in nanoparticle assemblies / C. Caizer, M. Stefanescu // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 327, № 1. – P. 129–134.
12. Synthesis and characterization of Ni–Zn ferrite nanoparticles / G.S. Shahane, A. Kumar, M. Arora et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322, № 8. – P. 1015–1019.
13. Effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of nickel ferrite thin films fabricated by pulsed laser deposition technique / A.T. Raghavender, N.H. Hong, E. Chikoidze et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 378. – P. 358–361.
14. The effect of the base composition and microstructure of nickel-zinc ferrites on the level of absorption of electromagnetic radiation / V.G. Andreev, S.B. Men'shova, V.G. Kostishyn et al. // *Russian Microelectronics*. – 2016. – Vol. 45, № 9. – P. 593–599.
15. Microwave composite structures on the base of nickel-zinc ferrite $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles in the photopolymer matrix / M.A. Popov, O.P. Fedorchuk, S.O. Solopan et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 469. – P. 398–404.
16. Highly efficient visible light driven photocatalytic activity of zinc/ferrite: Carbamazepine degradation, mechanism and toxicity assessment / H. Mohan, V. Ramalingam, A. Adithan et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 416. – Art. 126209.
17. Recent Advances on Synthesis, Characterization and High Frequency Applications of Ni-Zn Ferrite Nanoparticles / P. Thakur, S. Taneja, D. Chahar et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 530. – Art. 167925.

18. Wu Q. Recent advances in spinel ferrite-based magnetic photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants / Q. Wu, Y. Song // *Water Science and Technology*. – 2023. – Vol. 87, № 6. – P. 1465–1495.
19. Sharafzadeh S. A sol-gel fabrication, characterization, and boosted photocatalytic activity of a zinc-substituted nickel ferrite: RSM optimization study / S. Sharafzadeh, A. Nezamzadeh-Ejhieh, J. Zolgharnein // *Chemical Physics Impact*. – 2025. – Vol. 11. – Art. 100963.
20. A review on electrospun magnetic nanomaterials: methods, properties and applications / Y. Jia, C. Yang, X. Chen et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 9, № 29. – P. 9042–9082.
21. Sickafus K.E. Structure of Spinel / K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82, Iss. 12. – P. 3279–3292.
22. Burns G. Chapter 7 - Space Group Applications / G. Burns, A.M. Glazer // *Space Groups for Solid State Scientists (Third Edition)*. – Academic Press, 2013. – P. 187–274.
23. Salih S.J. Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application / S.J. Salih, W.M. Mahmood // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9, № 6. – Art. e16601.
24. Wangchhuk J. Structural, electronic and magnetic properties of inverse spinel NiFe₂O₄: DFT + U investigation / J. Wangchhuk, S.R. Meher // *Physics Letters A*. – 2022. – Vol. 443. – Art. 128202.
25. Coexistence of antiferro- and ferrimagnetism in the spinel ZnFe₂O₄ with an inversion degree δ lower than 0.3 / M.Á. Cobos, P. de la Presa, I. Puente-Orench et al. // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 9. – P. 12048–12055.
26. Controlling Degree of Inversion in MgFe₂O₄ Spinel Films Grown in External Magnetic Fields / H. Lee, Z.T. Aytuna, A. Bhardwaj et al. // *Advanced Engineering Materials*. – 2023. – Vol. 25, № 18. – Art. 2300021.
27. Sanchez-Lievanos K.R. Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and

Opportunities for Synthetic Control / K.R. Sanchez-Lievanos, J.L. Stair, K.E. Knowles // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60, № 6. – P. 4291–4305.

28. Ahmad M. Determination of Cation Distribution in Nickel Zinc Ferrites by X-Ray Diffraction / M. Ahmad, T. Abbas // *Turkish Journal of Physics*. – 1997. – Vol. 21, № 2. – P. 192–199.

29. X-Ray Diffraction and Cation Distribution Studies in Zinc-Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles / D.V. Kurmude, R.S. Barkule, A.V. Raut et al. // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2014. – Vol. 27. – P. 547–553.

30. Cation distribution and micro level magnetic alignments in the nanosized nickel zinc ferrite / J.J. Thomas, A.B. Shinde, P.S.R. Krishna, N. Kalarikkal // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 546. – P. 77–83.

31. Cation distribution of Ni-Zn-Mn ferrite nanoparticles / B. Parvatheeswara Rao, B. Dhanalakshmi, S. Ramesh et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 456. – P. 444–450.

32. Cation distribution of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles / R.K. Singh, C. Upadhyay, S. Layek, A. Yadav // *International Journal of Engineering, Science and Technology*. – 2010. – Vol. 2, № 8. – P. 104–109.

33. Microstructural Evolution Model of the Sintering Behavior and Magnetic Properties of NiZn Ferrite Nanoparticles / R. Swaminathan, J. Woods, S. Calvin et al. // *Advances in Science and Technology*. – 2006. – Vol. 45. – P. 2337–2344.

34. Immiscibility in the nickel ferrite–zinc ferrite spinel binary / S.E. Ziemniak, A.R. Gaddipati, P.C. Sander, S.B. Rice // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2007. – Vol. 68, № 8. – P. 1476–1490.

35. O'Neill H.St.C. Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions / H.St.C. O'Neill, A. Navrotsky // *American Mineralogist*. – 1984. – Vol. 69, № 7–8. – P. 733–753.

36. Magneto-structural properties of Ni-Zn nanoferrites synthesized by the low-temperature auto-combustion method / C. Ehi-Eromosele, B. Ita, E. Iweala et al. // *Bulletin of Materials Science*. – 2015. – Vol. 38, № 6. – P. 1465–1472.
37. Krishna K. Structural and Electrical Conductivity Studies in Nickel-Zinc Ferrite / K. Krishna, K. Kumar, D. Ravinder // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. – 2012. – Vol. 2. – P. 185–191.
38. Sheikh A.D. Anomalous electrical properties of nanocrystalline Ni–Zn ferrite / A.D. Sheikh, V.L. Mathe // *Journal of Materials Science*. – 2008. – Vol. 43. – P. 2018–2025.
39. Structural and complex impedance properties of Zn²⁺ substituted nickel ferrite prepared via low-temperature citrate gel auto-combustion method / M.V. Santhosh Kumar, G.J. Shankarmurthy, E. Melagiriappa et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29. – P. 12795–12803.
40. Synthesis of nickel–zinc ferrite nanoparticles in polyol: morphological, structural and magnetic studies / Z. Beji, T. Ben Chaabane, L.S. Smiri et al. // *Physica Status Solidi (a)*. – 2006. – Vol. 203, № 3. – P. 504–512.
41. Synthesis, XRD & SEM Studies of Zinc Substitution in Nickel Ferrites by Citrate Gel Technique / K.R. Krishna, D. Ravinder, K.V. Kumar, Ch.A. Lincon // *World Journal of Condensed Matter Physics*. – 2012. – Vol. 2, № 3. – P. 113–118.
42. Mouhib Y. Elaboration, Characterization, and Magnetic Properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles of High Purity Using Molten Salts Technique / Y. Mouhib, M. Belaiche, S. Briche // *Physica Status Solidi (A)*. – 2018. – Vol. 215, № 20. – Art. 1800469.
43. Hasan S. Synthesis of Nickel-Zinc Ferrite Nanoparticles by the Sol-Gel Auto-Combustion Method: Study of Crystal Structural, Cation Distribution, and Magnetic Properties / S. Hasan, B. Azhdar // *Advances in Condensed Matter Physics*. – 2022. – Vol. 2022. – P. 1–14.
44. Khan S.B. Influence of Zn²⁺ Doping on Ni-Based Nanoferrites (Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄) / S.B. Khan, S. Irfan, S.-L. Lee // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, № 7. – Art. 1024.

45. Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications / B. Issa, I.M. Obaidat, B.A. Albiss, Y. Haik // International Journal of Molecular Sciences. – 2013. – Vol. 14. – P. 21266–21305.
46. Synthesis of nanosized nickel zinc ferrite using electric arc furnace dust and ferrous pickle liquor / A. Galal, O. Sadek, M. Soliman et al. // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11. – Art. 20170.
47. Catalytic and photocatalytic properties of zinc-nickel ferrites / M. Tsvetkov, M. Milanova, Z. Zheleva et al. // Journal of Chemical Sciences. – 2021. – Vol. 133. – Art. 83.
48. Effects of cation distribution on superexchange interaction in cobalt ferrites / J.G. Na, T.D. Lee, S.J. Park et al. // IEEE Transactions on Magnetics. – 1995. – Vol. 31, № 6. – P. 3970–3972.
49. Harris V.G. Goodenough–Kanamori–Anderson rules of superexchange applied to ferrite systems / V.G. Harris, P. Andalib // Modern Ferrites: Emerging Technologies and Applications / ed. by V.G. Harris. – Chichester : Wiley, 2022. – Chapter 2.
50. Mathew D.S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions / D.S. Mathew, R.-S. Juang // Chemical Engineering Journal. – 2007. – Vol. 129, № 1-3. – P. 51–65.
51. Effect of Ni substitution on structural, dielectric and magnetic properties of Zn ferrite nanoparticles / G. Pratibha, A. Thirupathi, V.K. Vamsi Krishna et al. // Journal of Ovonic Research. – 2021. – Vol. 17, № 4. – P. 323–331.
52. Aggarwal N. Magnetic characterization of Nickel-Zinc spinel ferrites along with their microwave characterization in Ku band / N. Aggarwal, S.B. Narang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 513. – Art. 167052.
53. Structural and magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles / G. Shahane, A. Kumar, R. Pant, K. Lal // AIP Conference Proceedings. – 2010. – Vol. 1276.
54. Livingston J.D. A review of coercivity mechanisms (invited) / J.D. Livingston // Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 52, № 3. – P. 2544–2548.

55. Control of coercivity and magnetic anisotropy through cobalt substitution in Ni-Zn ferrite / J. Chintala, M. Varma, G. Choudary, K. Rao // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2021. – Vol. 34.
56. Effect of mechanical milling on the electrical and magnetic properties of nanostructured Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ / N. Sivakumar, A. Narayanasamy, N. Ponpandian et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2006. – Vol. 39, № 21. – P. 4688–4694.
57. Aharoni A. Theoretical single-domain size of NiZn ferrite / A. Aharoni, J.P. Jakubovics // *Journal de Physique IV France*. – 1998. – Vol. 08, № PR2. – P. 389–392.
58. Mechano-synthesis of nanostructured magnetic Ni–Zn ferrite / M. Jalaly, M.H. Enayati, F. Karimzadeh, P. Kameli // *Powder Technology*. – 2009. – Vol. 193, № 2. – P. 150–153.
59. Effect of Oxidant Concentration on Properties of Ferrite Films by Spin-Spray Deposition / H. Liu, J. Liao, G. Huang et al. // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14, № 1. – P. 120.
60. Magnetic properties of NiZn ferrite nanofibers prepared by electrospinning / K.H. Na, W.-T. Kim, T.-H. Song, W.-Y. Choi // *Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 9. – P. 4297.
61. Wong S.Y. Morphological and dielectric properties of nickel–zinc ferrite / S.Y. Wong, J. Hassan, M. Hashim // *AIP Conference Proceedings*. – 2010. – Vol. 1250, № 1. – P. 325–328.
62. DFT Calculations for Structural, Electronic, and Magnetic Properties of ZnFe₂O₄ Spinel Oxide: The Role of Exchange-Correlation Functional / A. Rezende, M. Oliveira, R. Ribeiro et al. // *Materials Research*. – 2022. – Vol. 25. – Art. e20220168.
63. Ab-initio approach to the stability and the structural, electronic and magnetic properties of the (001) ZnFe₂O₄ surface terminations / K. Salcedo Rodríguez, J.J. Quintero, H.H. Medina et al. // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 499. – P. 143859.

64. Green Synthesis and DFT study of Nickel Zinc Ferrite Nanoparticles: A Highly Sensitive Room Temperature VOC Sensing Material / C. Mukherjee, S. Choudhury, N. Baildya et al. // *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology*. – 2024. – Vol. 9, № 3. – P. 133–141.
65. Zhu X.F. First-principles study of the electronic and magnetic properties of a nickel–zinc ferrite: $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ / X.F. Zhu, L.F. Chen // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – Vol. 323. – P. 3138–3142.
66. Effect of cation concentration on structural, morphology, optical properties of Zinc-Nickel Ferrite nanoparticles / T. Ramakrishnaiah, S. Patel, N. Ganganagappa et al. // *Materials Letters: X*. – 2022. – Vol. 15. – P. 100156.
67. Structural and magnetic properties of zinc doped nickel ferrite $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized using sol-gel auto-combustion and hydrothermal methods / A. Nigam, D. Singh, A. Sinha et al. // *Materials Physics and Mechanics*. – 2021. – Vol. 47. – P. 493–500.
68. Synthesis of a magnetically removable visible-light photocatalyst based on nickel-doped zinc ferrite / O. Rosales-González, A. Bolarín-Miró, C. Cortés-Escobedo et al. // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 49.
69. Electric field tuning of a nickel zinc ferrite resonator by non-linear magnetoelectric effects / M. Popov, A. Machi, J. Inman et al. // *Scientific Reports*. – 2023. – Vol. 13. – Art. 18346.
70. Magneto-structural and photocatalytic behavior of mixed Ni–Zn nanospinel ferrites: visible light-enabled active photodegradation of rhodamine B / S.A. Jadhav, S.B. Somvanshi, M.V. Khedkar et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – Vol. 31. – P. 11352–11365.
71. Свойства наноразмерного никель-цинкового феррита, полученного различными методами / В.Ю. Бузько, И.И. Шамрай, М.Ю. Рябова [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 41–46.
72. Nazari N. Study of Urbach energy and Kramers–Kronig on Mn and Zn doped $NiFe_2O_4$ ferrite nanopowder for the determination of structural and optical

characteristics / N. Nazari, M.M. Golzan, K. Mabhouti // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14. – P. 6407.

73. Role of oxygen vacancies and cation distribution in controlling magnetic anisotropy of Ni-Zn ferrite nanoparticles / K.-H. Wan, C.-Y. Hu, M.-Y. Song et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – Vol. 1040. – P. 183670.

74. Magnetic and electronic properties of Zn-Ni ferrites: first-principle calculations, mean-field theory, high-temperature series expansions and Monte Carlo study / S. Salmi, R. Masrour, A. Jabar et al. // *Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 547. – P. 111195.

75. Oxygen vacancies at antiphase boundaries in cation-disordered spinel ferrite / Z.-H. Zhang, J. Wang, C. Hu et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2024. – Vol. 226.

76. Structural, magnetic and photoluminescence properties of Zn-Ni ferrites synthesized by hydrothermal method / T.L. Thokoane, T.A. Nhlapo, V.N. Adoons et al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2024. – Vol. 1315. – P. 138906.

77. Faramawy A.M. Optimization of visible photoluminescence emission from Ni-Zn ferrite thin films / A.M. Faramawy, H.M. El-Sayed // *Nano Express*. – 2023. – Vol. 4, № 4. – P. 045007.

78. Advancements in heterojunction, cocatalyst, defect and morphology engineering of semiconductor oxide photocatalysts / G. Wang, S. Lv, Y. Shen et al. // *Journal of Materiomics*. – 2024. – Vol. 10, № 2. – P. 315–338.

79. A co-precipitation synthesized Zn(II)/Ni(II) magnetic heterostructure ferrite for photocatalytic degradation of metronidazole: charge carriers transfer mechanism, kinetics and thermodynamic aspects / S. Sharafzadeh, J. Zolgharnein, A. Nezamzadeh-Ejhi, S. Dermanaki Farahani // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 106. – P. 1429–1442.

80. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – P. 69–96.

81. Nosaka Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis / Y. Nosaka, A.Y. Nosaka // *Chemical Reviews*. – 2017.
82. Hassan S.S. A comprehensive review on the synthesis and applications of zinc ferrite-based nanomaterials for photocatalytic wastewater treatment: advances, challenges, and prospects / S.S. Hassan, M. Javed, T. Akhter // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2026. – Vol. 183, Part 2. – P. 115830.
83. Influence of La³⁺ Substitution on Structure, Morphology and Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite / Y.K. Dasan, B.H. Guan, M.H. Zahari, L.K. Chuan // *PLOS ONE*. – 2017. – Vol. 12, № 1. – e0170075.
84. Catalytic Activity of the Spinel Ferrite Nanocrystals on the Growth of Carbon Nanotubes / R.H. Akbarnejad, V. Daadmehr, F. Shahbaz Tehrani et al. // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2013. – Vol. 26, № 2. – P. 429–434.
85. Infrared spectral evolution, elastic, optical and thermodynamic properties study on mechanically milled Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ spinel ferrite / K.B. Modi, S.J. Shah, N.B. Pujara et al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – Vol. 1049. – P. 250–262.
86. X-Ray and Bulk Magnetic Properties of the Ni-Zn Ferrite System / S.V. Kakatkar et al. // *Physica Status Solidi (b)*. – 1996. – Vol. 198, № 2. – P. 853–860.
87. Henderson C.M.B. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study / C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, D.A. Plant // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 19, № 7. – P. 076214.
88. El-Sayed A.M. Influence of zinc content on some properties of Ni–Zn ferrites / A.M. El-Sayed // *Ceramics International*. – 2002. – Vol. 28, № 4. – P. 363–367.
89. Gul I.H. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by co-precipitation route / I.H. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – Vol. 320, № 3-4. – P. 270–275.

90. Effect of Ni²⁺ substitution on structural and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles / Ch. Srinivas et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 382. – P. 15–19.
91. Li X. Low-temperature synthesis and growth of superparamagnetic Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanosized particles / X. Li, G. Wang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321, № 9. – P. 1276–1279.
92. Sintering effect on structural, magnetic and optical properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrite nano particles / Y.B. Kannan, R. Saravanan, N. Srinivasan, I. Ismail // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 423. – P. 217–223.
93. Structural and magnetic properties of nickel–zinc ferrite nanocrystalline magnetic particles prepared by microwave combustion method / H. Parmar, R.V. Upadhyay, S. Rayaprol, V. Siruguri // *Indian Journal of Physics*. – 2014. – Vol. 88, № 12. – P. 1257–1262.
94. Synthesis and characterization of low density porous nickel zinc ferrites / Q. Yu, Y. Su, R. Tursun, J. Zhang // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9, № 23. – P. 13173–13181.
95. Nanosized powders of NiZn ferrite: Synthesis, structure, and magnetism / A.S. Albuquerque, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, M.C.M. Alves // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87, № 9. – P. 4352–4357.
96. Study of structure and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles synthesized via co-precipitation and reverse micro-emulsion technique / M.A. Dar, J. Shah, W.A. Siddiqui et al. // *Applied Nanoscience*. – 2014. – Vol. 4. – P. 675–682.
97. Zahi S. A comparative study of nickel–zinc ferrites by sol–gel route and solid-state reaction / S. Zahi, A.R. Daud, M. Hashim // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 106, № 2-3. – P. 452–456.
98. Development of Ni–Zn nanoferrite core material with improved saturation magnetization and DC resistivity / A.M. Kumar, M.C. Varma, C.L. Dube

et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Vol. 320, № 14. – P. 1995–2000.

99. Danks A.E. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis / A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf // Materials Horizons. – 2016. – Vol. 3. – P. 91–112.

100. Ferrites Obtained by Sol-Gel Method / S.E. Shirsath, D. Wang, S.S. Jadhav et al. // Handbook of Sol-Gel Science and Technology / ed. by L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu. – Cham : Springer, 2018.

101. Soft chemical synthesis and characterization of Ni_{0.65}Zn_{0.25}Fe₂O₄ nanoparticles / B. Parvatheeswara Rao, G.S.N. Rao, A. Mahesh Kumar et al. // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101, № 12. – P. 123902.

102. Byeon S.C. Microstructural optimization of low-temperature-fired Ni–Zn–Cu ferrites using calcination / S.C. Byeon, H.J. Je, K.S. Hong // Japanese Journal of Applied Physics. – 1997. – Vol. 36, № 8R. – P. 5103.

103. Wang H.-W. Crystallization of nanosized Ni–Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method / H.-W. Wang, S.-C. Kung // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 270, № 1-2. – P. 230–236.

104. Zhang M. Solvothermal synthesis and magnetic properties of monodisperse Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ hollow nanospheres / M. Zhang, Q. Liu // High Temperature Materials and Processes. – 2019. – Vol. 38, № 2019. – P. 76–83.

105. Low Z.H. Microstructural, optical and magnetic properties of barium hexaferrite and nickel zinc ferrite synthesized via mechanochemical procedure [Thesis] / Z.H. Low. – 2018.

106. Effect of milling atmosphere on structural and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanocrystalline / A. Hajalilou, M. Hashim, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M.T. Masoudi // Chinese Physics B. – 2015. – Vol. 24, № 4. – P. 048102.

107. Li D. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? / D. Li, Y. Xia // Advanced Materials. – 2004. – Vol. 16.

108. A review of electrospun metal oxide semiconductor-based photocatalysts / F. Guo, L. Hao, L. Feng et al. // iScience. – 2025. – Vol. 28, № 1.

109. Electrospun Antibacterial Nanomaterials for Wound Dressings Applications / A. Gul, I. Gallus, A. Tegginamath et al. // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11, № 9. – Art. 908.
110. Chitosan-Based Electrospun Membranes: Effects of Solution Viscosity, Coagulant and Crosslinker / A. Dodero, E. Brunengo, M. Alloisio et al. // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – Vol. 235. – P. 115976.
111. Effect of Electrospinning Processing Variables on Polyacrylonitrile Nanoyarns / A. Levitt, R. Vallett, G. Dion, C. Schauer // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – Vol. 135, № 23. – P. 46404.
112. Nezarati R.M. Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology / R.M. Nezarati, M.B. Eifert, E. Cosgriff-Hernandez // *Tissue Engineering. Part C: Methods*. – 2013. – Vol. 19, № 10. – P. 810–819.
113. Baykara T. Coaxial Electrospinning of PVA/Nigella Seed Oil Nanofibers: Processing and Morphological Characterization / T. Baykara, G. Taylan // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – Vol. 265. – P. 115012.
114. Effect of Electrospinning Solution Parameters on the Properties of Nonwoven Fibrous Material Based on Polyhydroxybutyrate / A.A. Olkhov, O.V. Staroverova, E.L. Kuherenko, A.L. Iordanskii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1431. – P. 012029.
115. Angamma C.J. Analysis of the Effects of Solution Conductivity on Electrospinning Process and Fiber Morphology / C.J. Angamma, S.H. Jayaram // *IEEE Transactions on Industry Applications*. – 2011. – Vol. 47, № 3. – P. 1109–1117.
116. Revealing Key Parameters to Minimize the Diameter of Polypropylene Fibers Produced in the Melt Electrospinning Process / J. Daenicke, M. Lämmlein, F. Steinhübl, D.W. Schubert // *e-Polymers*. – 2019. – Vol. 19, № 1. – P. 330–340.
117. The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles / J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42, № 1. – P. 261–272.

118. Geng X. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution / X. Geng, O.-H. Kwon, J. Jang // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26, № 27. – P. 5427–5432.
119. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model / C.J. Thompson, G.G. Chase, A.L. Yarin, D.H. Reneker // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48, № 23. – P. 6913–6922.
120. Beachley V. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length / V. Beachley, X. Wen // *Materials Science and Engineering: C*. – 2009. – Vol. 29, № 3. – P. 663–668.
121. Jabur A.R. Effects of Ambient Temperature and Needle to Collector Distance on PVA Nanofibers Diameter Obtained From Electrospinning Technique / A.R. Jabur, L.K. Abbas, S.M. Muhi Aldain // *Engineering and Technology Journal*. – 2017. – Vol. 35, № 4A. – P. 340–347.
122. Zhang S. Chapter 8 – Electronetting / S. Zhang, H. Liu, N. Tang, J. Yu, B. Ding // *Electrospinning: Nanofabrication and Applications* / ed. by B. Ding, X. Wang, J. Yu. – Norwich : William Andrew Publishing, 2019. – P. 249–282.
123. The effect of temperature and humidity on electrospinning / S. De Vrieze, T. Van Camp, A. Nelvig et al. // *Journal of Materials Science*. – 2009. – Vol. 44, № 5. – P. 1357–1362.
124. Wire-in-tube structure fabricated by single capillary electrospinning via nanoscale Kirkendall effect: the case of nickel–zinc ferrite / J. Fu, J. Zhang, Y. Peng et al. // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5, № 24. – P. 12551–12557.
125. Fabrication of electrospun Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers using polyvinyl pyrrolidone precursors and electromagnetic wave absorption performance improvement / K.-H. Na, K.-P. Jang, S.-W. Kim, W.-Y. Choi // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – Art. 4247.
126. A review of chitosan-based electrospun nanofibers for food packaging: from fabrication to function and modeling insights / J. Yang, H. Wang, L. Lou, Z. Meng // *Nanomaterials*. – 2025. – Vol. 15. – Art. 1274.

127. Effective needleless electrospinning for the production of tubular scaffolds / A. Klapstova, P. Honzikova, M. Dasek et al. // *ACS Applied Engineering Materials*. – 2024. – Vol. 2, № 2. – P. 492–500.
128. Yalcinkaya B. A guide for industrial needleless electrospinning of synthetic and hybrid nanofibers / B. Yalcinkaya, M. Buzgo // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – Art. 3019.
129. Rosenthal T. Needleless electrospinning for high throughput production of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte nanofibers / T. Rosenthal, J.M. Weller, C.K. Chan // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58, № 37. – P. 17399–17405.
130. Electrospinning of high-performance nanofibres: state of the art and insights into the path forward / J.R.P. Forgie, F. Leclinche, E. Dréan et al. // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13. – Art. 12476.
131. Arced multi-nozzle electrospinning spinneret for high-throughput production of nanofibers / J. Jiang, G. Zheng, X. Wang et al. // *Micromachines*. – 2020. – Vol. 11. – Art. 27.
132. Needle-Based Vs Needle-Less Electrospinning [Электронный ресурс] // *Nanoscience.com*. – 2024. – 22 Nov. – URL: <https://www.nanoscience.com/techniques/electrospinning/needle-based-vs-needle-less-electrospinning/> (дата обращения: 23.08.2025).
133. Electrospun Cu–Co ferrite nanofibers: synthesis, structure, optical and magnetic properties, and anti-cancer activity / F. Alahmari, F.A. Khan, H. Sözeri et al. // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14, № 11. – P. 7540–7550.
134. Magnetic Properties and Unusual Morphologies of Barium Ferrites Prepared by Electrospinning and Sol-Gel Auto-Combustion Method / G. Liu, R. Fan, Y. Karen et al. // *Materials Science Forum*. – 2015. – Vol. 815. – P. 141–146.
135. Multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_4$ Core-Shell Nanofibers and Their Magnetoelectric Coupling / S. Xie, F. Ma, Y. Liu, J. Li // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3, № 8. – P. 3152–3158.

136. Studies on Ultrafast PhotocARRIER Recombination Mechanisms of the Rh-Doped BaTiO₃ Photocatalyst / Z. Lv, H. Kuang, G. Ma et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2024. – Vol. 128, № 29. – P. 12239–12248.
137. Electrospun ZnFe₂O₄/Al:ZnFe₂O₄ nanofibers for degradation of RhB via visible light photocatalysis and photo-Fenton processes / M.A. Musa, D. Xu, F. Sun et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – Vol. 33, № 4. – P. 2375–2385.
138. Electrospinning synthesis and photocatalytic property of CaFe₂O₄/MgFe₂O₄ heterostructure for degradation of tetracycline / M. Li, H.-Y. Bai, Z.-L. Da et al. // *Crystal Research and Technology*. – 2015. – Vol. 50, № 3. – P. 254–261.
139. NiFe₂O₄ Nanofibers: Morphology, Lithium Storage and Photocatalytic Properties / T. Dong, Y. Liu, D. Liu, P. Yang // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 18, № 4. – P. 2758–2765.
140. EL-Rafei A.M. Electrospun magnetically separable calcium ferrite nanofibers for photocatalytic water purification / A.M. EL-Rafei, A.S. El-Kalliny, T.A. Gad-Allah // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 428. – P. 92–98.
141. Electrospun ZnFe₂O₄ nanotubes and nanobelts: Morphology evolution, formation mechanism and Fenton-like photocatalytic activities / R. Shi, Y. Zhang, X. Wang et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – Vol. 207. – P. 114–122.
142. A facile electrospinning and direct annealing method for the fabrication of multi-porous ZnFe₂O₄ nanotubes with enhanced photocatalytic activity / J. Yan, S. Gao, C. Wang et al. // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 184. – P. 43–46.
143. Efficient photocatalytic degradation of acid fuchsin in aqueous solution using separate porous tetragonal-CuFe₂O₄ nanotubes / P. Jing, J. Li, L. Pan et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – Vol. 284. – P. 163–170.

144. Highly Efficient, Low-Cost, and Magnetically Recoverable FePt–Ag Nanocatalysts: Towards Green Reduction of Organic Dyes / Y. Liu, Y. Zhang, Q. Kou et al. // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8, № 5. – Art. 329.
145. Magnetic nanocomposites for environmental remediation / J. Zhu, S. Wei, M. Chen et al. // *Advanced Powder Technology*. – 2013. – Vol. 24, № 2. – P. 459–467.
146. Spinel ferrites as gas sensors / S. Kaur, S. Jaidka, A. Gupta et al. // *Spinel Ferrite Materials* / ed. by G.K. Bhargava, P. Sharma, S.E. Shirsath, S. Kumar, S. Bhardwaj. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2025. – P. 227–251.
147. Durga Prasad P. Enhanced magnetic properties of highly crystalline cobalt ferrite fibers and their application as gas sensors / P. Durga Prasad, J. Hemalatha // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 484. – P. 225–233.
148. Costa S.O. Ni-Zn ferrites as supercapacitors and gas sensors synthesized using precursor-combustion method / S.O. Costa, V.M.S. Verenkar // *Materials Research Bulletin*. – 2024. – Vol. 176.
149. Potential of Nanospinel Ferrites in Energy Storage Applications Through Supercapacitors / K. Gupta et al. // *Recent Advances in Functional Materials. Volume 2* / ed. by M. Kumar, A.K. Singh, S. Sharma, D. Kumar. – Singapore : Springer, 2025. – P. 123–135.
150. Abdulwahab K.O. Ferrites and ferrite-based composites for energy conversion and storage applications / K.O. Abdulwahab, M.M. Khan, J.R. Jennings // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2024. – Vol. 49, № 5. – P. 807–855.
151. A Review of Nanofiber Electrodes and the In Situ Exsolution of Nanoparticles for Solid Oxide Cells / J. Lach, M. Gogacz, P. Winiarz et al. // *Materials*. – 2025. – Vol. 18, № 6. – Art. 1272.
152. Hydrogen production via photocatalytic water splitting using spinel ferrite-based photocatalysts: Recent and future perspectives / Y. Mohammed, H.Y. Hafeez, J. Mohammed et al. // *Next Energy*. – 2024. – Vol. 4. – Art. 100145.

153. Mass production of high-quality nanofibers via constructing pre-Taylor cones with high curvature on needleless electrospinning / J. Xiong, Y. Liu, A. Li et al. // *Materials & Design*. – 2021. – Vol. 197. – Art. 109247.

154. High-throughput production of kilogram-scale nanofibers by Kármán vortex solution blow spinning / Z. Li, Z. Cui, L. Zhao et al. // *Science Advances*. – 2022. – Vol. 8, № 28. – Art. eabn3690.

155. Патент № 2802465 С1 Российская Федерация, МПК D04H 3/00. Устройство для электроформования нетканого материала : № 2022133312 : заявл. 19.12.2022 : опубл. 29.08.2023 / Р. П. Якупов, В. Ю. Бузько, С. Н. Иванов, В. Т. Панюшкин ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет".

156. Получение композитных микро- и нановолокон на основе наноразмерного магнетита методом электроформования / Р.П. Якупов, В.Ю. Бузько, С.Н. Иванов, М.В. Папезжук // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2024. – Т. 26, № 3. – С. 547–557.

157. Thermal Pyrolysis of Poly(vinyl alcohol) and Its Major Products / J.-L. Shie, Y.-H. Chen, C.-Y. Chang et al. // *Energy & Fuels*. – 2002. – Vol. 16, № 1. – P. 109–118.

158. The HighScore suite / T. Degen, M. Sadki, E. Bron et al. // *Powder Diffraction*. – 2014. – Vol. 29, Suppl. S2. – P. S13–S18.

159. Döbelin N. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / N. Döbelin, R. Kleeberg // *Journal of Applied Crystallography*. – 2015. – Vol. 48, № 5. – P. 1573–1580.

160. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis / J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise et al. // *Nature Methods*. – 2012. – Vol. 9, № 7. – P. 676–682.

161. Программа для обработки спектров Рамановского рассеяния с высоким флуоресцентным фоном : № 2024683683 : заявл. 24.09.2024 : опубл. 14.10.2024 / А.А. Полушин, А.С. Шереметьева, Р.П. Якупов [и др.] ; заявитель

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина».

162. Yust B.G. A Comparison of Methods for Determining Optical Properties of Thin Samples / B.G. Yust, D.K. Sardar, A. Tsin // Proceedings of SPIE. – 2010. – Vol. 7562. – Art. 75620C.

163. Mađuła P. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra / P. Mađuła, M. Pacia, W. Macyk // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 9, № 23. – P. 6814–6817.

164. Measuring, processing, and analyzing hysteresis data / G.A. Paterson, X. Zhao, M. Jackson, D. Heslop // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2018. – Vol. 19, № 7. – Art. e2018GC007620.

165. Painter P.C. Hydrogen bonding in polymer blends. 2. Theory / P.C. Painter, Y. Park, M.M. Coleman // Macromolecules. – 1988. – Vol. 21, № 1. – P. 66–72.

166. Bianchi E. Intrinsic viscosity of poly(vinyl alcohol) in aqueous salt solutions / E. Bianchi, G. Conio, A. Ciferri // The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – Vol. 71, № 13. – P. 4563–4564.

167. Complexation properties of water-soluble poly(vinyl alcohol) (PVA)-based acidic chelating polymers / J. Muller, X. Ding, A. Geneste et al. // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 255. – Art. 117747.

168. Al-Hussama A.M. Synthesis and Characterization of some Metalions (II) Complexes of Poly vinyl alcohol and Studied some Physical Properties / A.M. Al-Hussama, A. Al-Sharabib, S.K.S. Abdullha // Journal of Albaydha University for Research. – 2019. – Vol. 1, № 1. – P. 79–86.

169. Hydrolysis of Metal Ions / ed. by P.L. Brown, C. Ekberg. – Weinheim : Wiley-VCH, 2016.

170. Wachs I.E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts / I.E. Wachs // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 27, № 3-4. – P. 437–455.
171. El-Masry M.M. Cobalt, nickel and zinc spinel ferrites with high transmittance and UV-blocking for advanced optical applications / M.M. El-Masry, M.M. Arman // *Scientific Reports*. – 2025. – Vol. 15. – Art. 16636.
172. Raman spectroscopy of spinel ferrites / S. Kumar, K. Kumari, A. Kumar et al. // *Ferrite Nanostructured Magnetic Materials* / ed. by J.P. Singh, K.H. Chae, R.C. Srivastava, O.F. Caltun. – Woodhead Publishing, 2023. – P. 537–555.
173. Raman spectroscopy in pure and doped zinc ferrites nanoparticles / B. Albini, S. Restelli, M. Ambrosetti et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2023. – Vol. 34. – Art. 1030.
174. Влияние состава на свойства электроформованных волокон никель-цинковых ферритов / Р.П. Якупов, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно, С.Н. Иванин // *Неорганические материалы*. – Принята к печати. – Планируется к опубликованию в № 3–4, 2026.
175. Domain size correlated magnetic properties and electrical impedance of size dependent nickel ferrite nanoparticles / R.B. Kamble, V. Varade, K.P. Ramesh, V. Prasad // *AIP Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 1. – Art. 017119.
176. Life on the Urbach Edge / E. Ugur, M. Ledinský, T.G. Allen et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2022. – Vol. 13, № 33. – P. 7702–7711.
177. O'Handley R.C. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications* / R.C. O'Handley. – New York : Wiley, 1999.
178. Investigations of surface spin canting in Ni-Zn nanoferrite and its development as magnetic core for microwave applications / A. Mahesh Kumar, K. Srinivasa Rao, M. Chaitanya Varma, K.H. Rao // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 471. – P. 262–266.
179. Nosaka Y. Understanding Hydroxyl Radical ($\bullet\text{OH}$) Generation Processes in Photocatalysis / Y. Nosaka, A. Nosaka // *ACS Energy Letters*. – 2016. – Vol. 1, № 2. – P. 356–359.

180. A high-speed method to obtain Ni-Zn ferrite nanoparticles by microwave hydrotalcite decomposition for magnetic applications / A. Lahlahi-Attalhaoui, J.G. Cuadra, S. Porcar et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 1004. – Art. 175846.

181. Study of the Effect of the Acid–Base Surface Properties of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄ Oxides on their Gas Sensitivity to Ethanol Vapor / S.S. Karpova, V.A. Moshnikov, A.I. Maksimov et al. // *Semiconductors*. – 2013. – Vol. 47, № 8. – P. 1026–1030.

182. Understanding the near-surface chemical and electronic properties of nickel ferrite thin films by XPS and REELS spectroscopies / J. Gil-Monsalve, M.A. Martinez-Puente, E. Martinez-Guerra et al. // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51, № 30, Part A. – P. 63372–63379.

183. База данных по седиментационным характеристикам нанопорошковых полупроводниковых оксидных материалов : № 2024620087 : заявл. 26.12.2023 : опубл. 10.01.2024 / В.Ю. Бузько, С.Н. Иванин, М.Е. Соколов, Р.П. Якупов ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет».

184. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater / P.O. Oladoye, T.O. Ajiboye, E.O. Omotola, O.J. Oyewola // *Results in Engineering*. – 2022. – Vol. 16. – Art. 100678.

185. Humic acid rejection and flux decline with negatively charged membranes of different spacer arm lengths and charge groups / J. Shao, L. Zhao, X. Chen, Y. He // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 435. – P. 38–45.

186. Synthesis of Nanostructured Fibers of Nickel-Zinc Ferrite and Study of Their Photocatalytic Activity / S.N. Ivanin, V.Yu. Buz'ko, R.P. Yakupov, I.V. Sukhno // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2024. – Vol. 94, № 3. – P. 608–615.

187. Impact of annealing temperature on structural, optical, and Mössbauer properties of nanocrystalline NiFe₂O₄ / H. Mund, P. Prajapat, S. Dhaka et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021. – Vol. 32. – P. 1–11.


188. Studying the Photocatalytic Activity of a Nanosized Powder and Fibers Based on Nickel–Zinc Ferrite / S.N. Ivanin, V.Yu. Buz'ko, R.P. Yakupov, I.V. Sukhno // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 69, № 5. – P. 683–689.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт об использовании результатов диссертационного исследования

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИННОВАЦИОННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР АКВАКУЛЬТУРЫ

УТВЕРЖДАЮ:

Заведующий «Инновационно-технологического центра аквакультуры»
Максим Екатерина Александровна
«12» февраля 2026г.
Максим



АКТ

об использовании результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности Неорганическая химия 1.4.1 «Влияние состава на структуру, оптические, магнитные и фотокаталитические свойства волокон никель-цинковых ферритов» Якупова Романа Павловича

Данный акт составлен о том, что комиссия в составе:

Максим Екатерины Александровны, заведующего «Инновационно-технологического центра аквакультуры», кандидата биологических наук;
Юрина Дениса Анатольевича, рыбоведа «Инновационно-технологического центра аквакультуры», кандидата сельскохозяйственных наук;
Еганян Екатерины Сергеевны, научного сотрудника «Инновационно-технологического центра аквакультуры», кандидата биологических наук.

рассмотрела диссертационную работу Якупова Романа Павловича и подтверждает, что полученные в ходе исследования научные результаты были использованы в деятельности инновационно-технологического центра аквакультуры КубГАУ.

В частности, результаты, связанные с разработкой и исследованием волокнистых наноструктурированных никель-цинковых ферритов, обладающих фотокаталитической активностью в видимой области спектра и

возможностью магнитной сепарации, были применены при проведении работ по снижению концентрации нитрит-ионов в водных средах, используемых в системах аквакультуры.

Использование разработанных материалов и подходов позволило повысить эффективность процессов фотокаталитического окисления азотсодержащих соединений; обеспечить возможность быстрого извлечения фотокатализатора из водной среды с применением внешнего магнитного поля; сократить технологические потери материала и упростить процедуру его регенерации и повторного использования.

Полученные результаты имеют практическую значимость для задач очистки воды в установках замкнутого водоснабжения и могут быть рекомендованы для дальнейшего внедрения в системах аквакультуры.

Настоящий акт выдан для представления в диссертационный совет.


Члены комиссии:

Максим Екатерины Александровны, заведующего
«Инновационно-технологического центра
аквакультуры», кандидата биологических наук




подпись

Юрина Дениса Анатольевича, рыбоведа
«Инновационно-технологического центра
аквакультуры», кандидата сельскохозяйственных
наук



подпись

Еганян Екатерины Сергеевны, научного сотрудника
«Инновационно-технологического центра
аквакультуры», кандидата биологических наук



подпись