

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
(химические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Краснодар – 2026

Работа выполнена на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук
Бузько Владимир Юрьевич
заведующий лабораторией функциональных наноматериалов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Баян Екатерина Михайловна
профессор кафедры общей и неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

кандидат химических наук
Чебышев Константин Александрович
доцент кафедры неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново

Защита состоится «05» ноября 2026 г. в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <https://kubsu.ru>.

Автореферат разослан «__» июля 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (1996), а также Fannin и др. (1999) и Olsen и Thonstad (1999) 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. (2002) и Caizer и Stefanescu (2003). Детализация связи состава и микроструктуры с магнитными и электромагнитными свойствами ферритов представлена в публикациях Shahane и др. (2010), Raghavender и др. (2015), а также в работах Андреева и др. (2016). Изучение фотокаталитических свойств NZFO отражено в исследовании Mohan и др. (2021), и в обзорных статьях Thakur и др. (2021) и Wu и Song (2023), где систематизированы сведения, в частности, о фотокаталитическом применении ферритов. Возможности управления фотокаталитической активностью через вариации метода синтеза показаны в недавней работе Sharafzadeh и др. (2025).

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 Jia и др. (2021), 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 фотодегradации 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 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом электроформования с использованием поливинилового спирта и последующим отжигом для обеспечения воспроизводимой морфологии и фазовой чистоты материалов.

2. Синтез и комплексное исследование волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8; 1$), 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 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

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 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$) 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 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. 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 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 загрязнённых 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 (Текст диссертации, 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 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, получены пористые модификации состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования. Представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения о достоверности и апробации результатов, публикациях автора, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор современного состояния исследований ферритов шпинельного типа переходных металлов. Рассмотрены особенности кристаллической структуры и катионного распределения в системе $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, их влияние на магнитные, оптические и фотокаталитические свойства, а также механизмы фотокаталитических процессов в оксидных полупроводниках. Выполнен сравнительный анализ методов синтеза наноструктурированных ферритов, включая волокнистые структуры. На основании анализа литературы обоснована целесообразность получения волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом электроформования с последующей термической обработкой, а также перспективность их морфологической модификации.

Вторая глава посвящена экспериментальной части работы. Описан двухстадийный синтез волокон никель-цинковых ферритов состава $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8; 1$), включающий электроформование прекурсорных волокон из водных растворов поливинилового спирта и нитратов металлов с последующим отжигом на воздухе при 600°C , обеспечивающим формирование однофазной шпинели. Представлена методика получения пористых волокон состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ введением полимерной дисперсии в формовочный раствор. Описаны методы исследования материалов: термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия диффузного отражения с расчётом ширины запрещённой зоны и энергии Урбаха, вибрационная магнитометрия. Приведены методики исследования кинетики седиментации водных дисперсий, определения фотокаталитической активности при деградации метиленового синего под действием видимого излучения, а также оценки фотокаталитической деструкции гуминовых кислот в проточном режиме и испытаний в установке замкнутого водоснабжения.

В третьей главе приведены результаты комплексного исследования влияния

химического состава и морфологических особенностей волокон системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на их структурные, магнитные, оптические и фотокаталитические свойства.

Формирование структуры и фазовый состав

ТГ/ДСК-анализ прекурсорных волокон позволил установить последовательность термопревращений, завершающихся кристаллизацией шпинельной фазы. Формирование однофазного материала завершается при температуре около 400°C , а отжиг при 600°C обеспечивает его полную кристаллизацию.

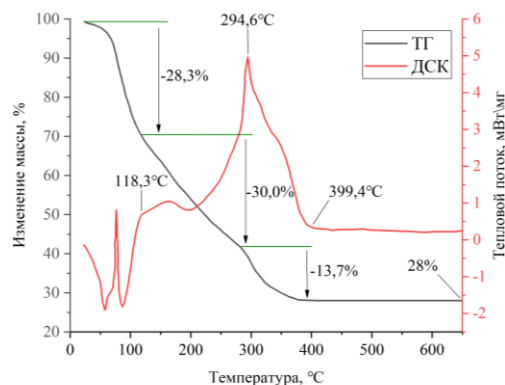


Рисунок 1. ТГ/ДСК-кривые прекурсорных волокон для получения в результате отжига волокон феррита состава $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Рентгенофазовый анализ показал формирование однофазной шпинельной структуры во всём исследованном интервале составов ($0 \leq x \leq 1$) без образования вторичных фаз. Результаты полнопрофильного уточнения структуры методом Ритвельда свидетельствуют о высоком качестве аппроксимации экспериментальных данных (рис. 2А). Установлено, что при увеличении содержания Zn параметр элементарной ячейки возрастает от $8.3414(6) \text{ \AA}$ ($x = 1$) до $8.3904(5) \text{ \AA}$ ($x = 0$), что подтверждается систематическим смещением дифракционных максимумов (рис. 2Б).

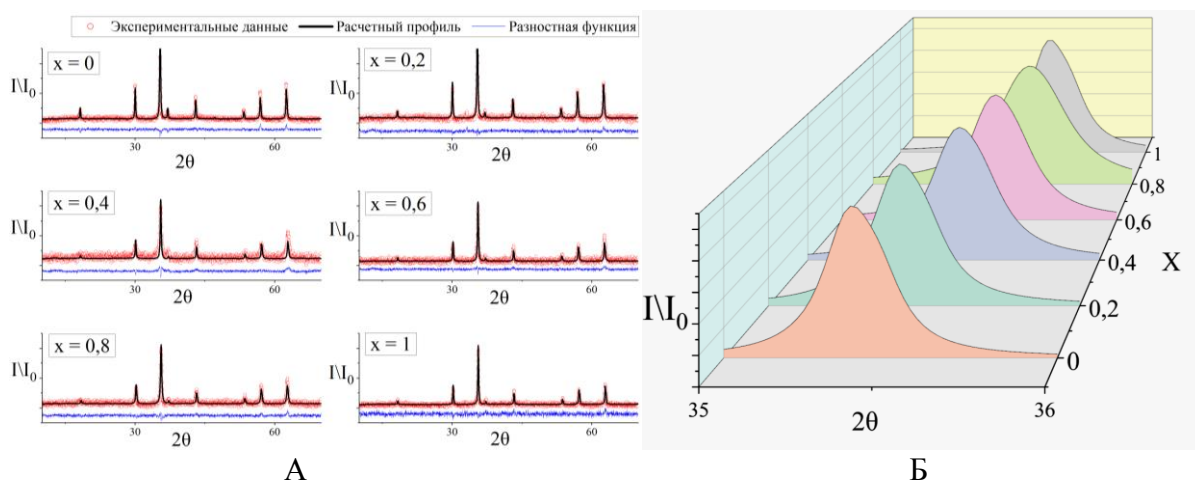


Рисунок 2. А - Дифрактограммы волокон NZFO: экспериментальные данные, расчетные кривые Ритвельда и разностные функции; Б – Положения дифракционного отражения (311) в зависимости от состава волокон NZFO

Морфология и микроструктура синтезированных материалов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что после отжига при 600°C сохраняется непрерывная волокнистая структура, характерная для прекурсорных волокон, полученных методом электроформования (рис. 3). Волокна представляют собой агрегаты нанокристаллитов, соединённых по типу «цепочки зёрен». При увеличении содержания никеля средний диаметр волокон систематически возрастает от 551 нм ($x = 0$) до 790 нм ($x = 1$). Для составов $x = 0.4-0.6$ характерны более выраженная зернистая поверхность и развитая пористость.

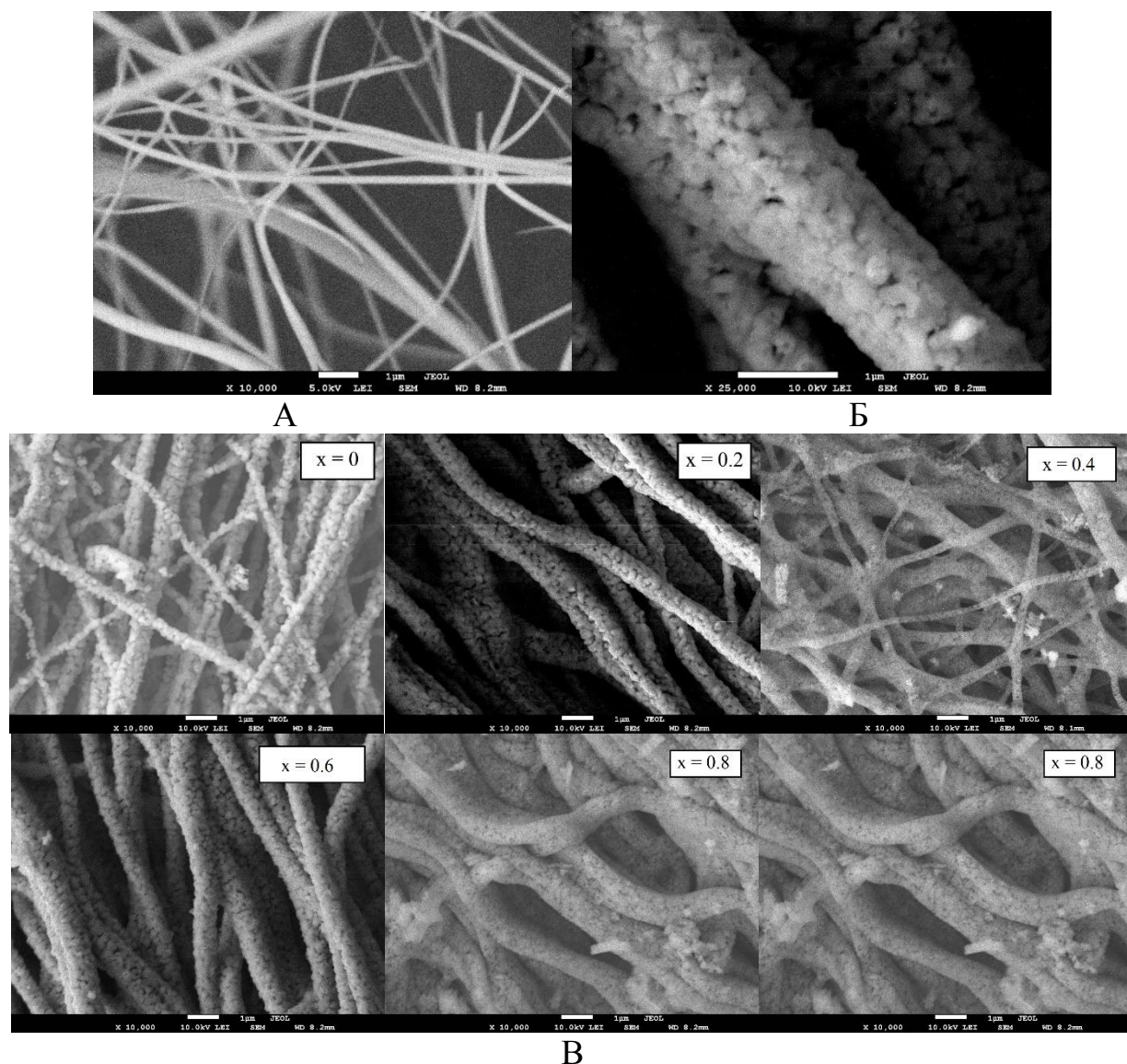


Рисунок 3. А - Микрофотографии прекурсорных волокон; Б - Микрофотографии волокон NZFO (увеличение в 25000 раз); В - Микрофотографии волокон NZFO (увеличение в 10000 раз)

Локальная структура и колебательные свойства волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ исследована методами ИК- и КР-спектроскопии. ИК-спектры

всех образцов содержат интенсивную полосу около 550 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям связей Fe-O в тетраэдрических позициях шпинели. При увеличении содержания Ni наблюдается её смещение в высокочастотную область, что сигнализирует об изменении локального окружения кислородных ионов. В КР-спектрах зарегистрированы разрешённые моды шпинели (A_{1g} , E_g , F_{2g}), положения которых систематически зависят от состава. Высокочастотная мода A_{1g} смещается от 641 до 663 см^{-1} при увеличении содержания Ni, что отражает изменение локального структурного состояния шпинели. Наибольшие изменения спектральных характеристик наблюдаются для составов $x = 0.4-0.6$.

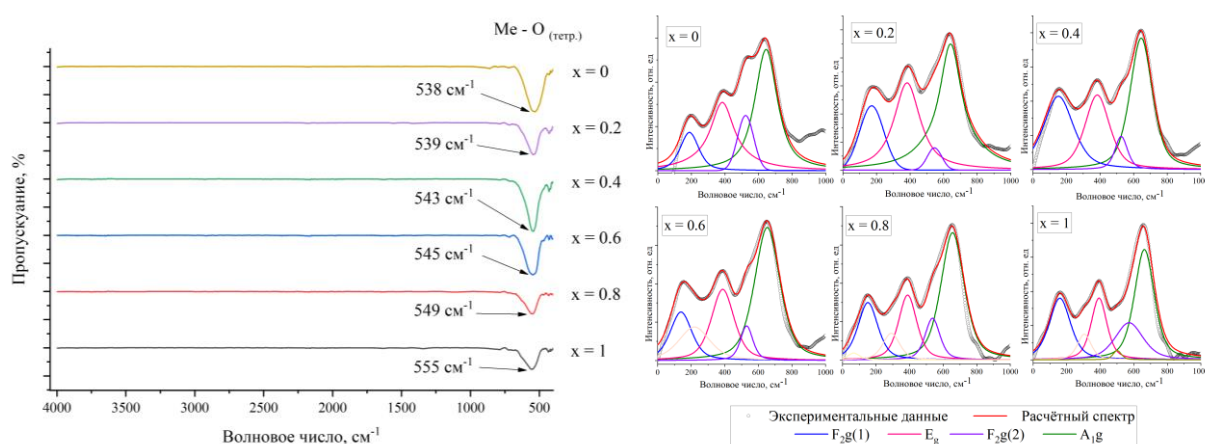


Рисунок 4. ИК- и КР-спектры волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Оптические свойства волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ исследованы методом спектроскопии диффузного отражения (рис.5). Для всех образцов наблюдается край фундаментального поглощения, положение которого зависит от состава и отражает изменение электронной структуры при замещении $Zn^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$. В области $650-1000\text{ нм}$ наблюдаются широкие полосы поглощения, обусловленные электронными переходами ионов Ni^{2+} и Fe^{3+} .

Ширина запрещённой зоны определена по модели Тауца для прямых и непрямых разрешённых переходов. Значения E_g (табл. 1) составляют $1.32-1.61\text{ эВ}$ для непрямых и $1.89-2.21\text{ эВ}$ для прямых переходов. Концентрационная зависимость E_g имеет нелинейный характер с наиболее выраженными изменениями для промежуточных составов. Для оценки степени структурного и электронного разупорядочения определена энергия Урбаха E_u , характеризующая экспоненциальный хвост оптического поглощения. Значения E_u (табл. 1) находятся в диапазоне $0.18-0.26\text{ эВ}$ и достигают

максимума при $x = 0.2-0.4$, что говорит о повышенной плотности локализованных состояний. Минимальное значение E_u наблюдается для $NiFe_2O_4$. Концентрационная зависимость энергии Урбаха качественно согласуется с изменением ширины полос КР-спектров, отражающих локальные искажения шпинельной структуры.

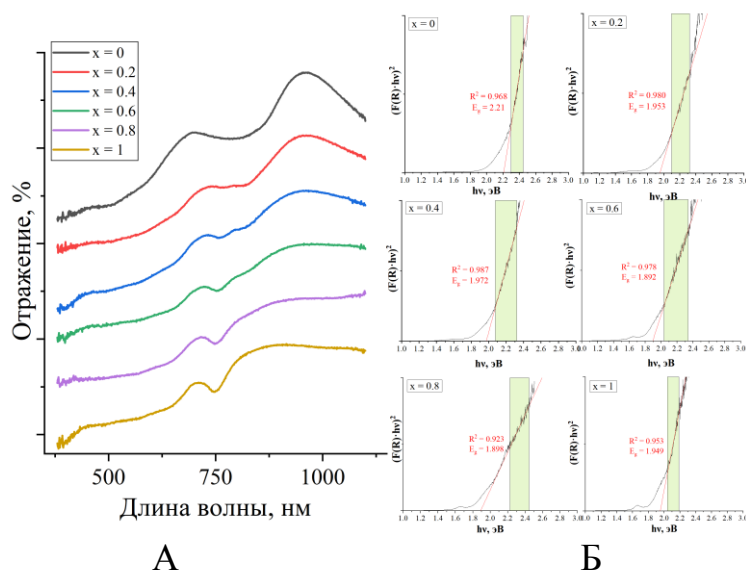


Рисунок 5. А - Спектры диффузного отражения волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, Б - Определение ширины запрещённой зоны прямого разрешённого перехода в волокнах $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ по модели Тауца

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

x	$E_g(\text{прям.}), \text{эВ}$	$E_u, \text{эВ}$
0	2.21 ± 0.04	0.25 ± 0.01
0.2	1.95 ± 0.03	0.26 ± 0.02
0.4	1.97 ± 0.03	0.24 ± 0.01
0.6	1.89 ± 0.02	0.24 ± 0.01
0.8	1.90 ± 0.03	0.24 ± 0.01
1	1.95 ± 0.03	0.18 ± 0.01

Магнитные свойства волокон исследованы по петлям гистерезиса, зарегистрированным при комнатной температуре в полях до 4000 Э. Все образцы демонстрируют ферромагнитное поведение с выходом на насыщение (рис. 6), что позволило определить значения намагниченности насыщения (M_S), остаточной намагниченности (M_R) и коэрцитивной силы (H_C). Концентрационная зависимость M_S имеет выраженный нелинейный характер: от 2.86 эме/г для $ZnFe_2O_4$ до максимума 59.7 эме/г при $x = 0.6$ с последующим снижением до 35 эме/г для $NiFe_2O_4$. Экспериментальные значения магнитного момента существенно отклоняются от расчётов по идеальной модели Нееля, наиболее заметно для составов $x = 0.4-0.6$, что указывает на изменение локального структурного состояния шпинели и характера магнитных взаимодействий. При $x \geq 0.8$ наблюдается снижение M_S и увеличение H_C до 106-108 Э, что свидетельствует об усилении магнитной анизотропии.

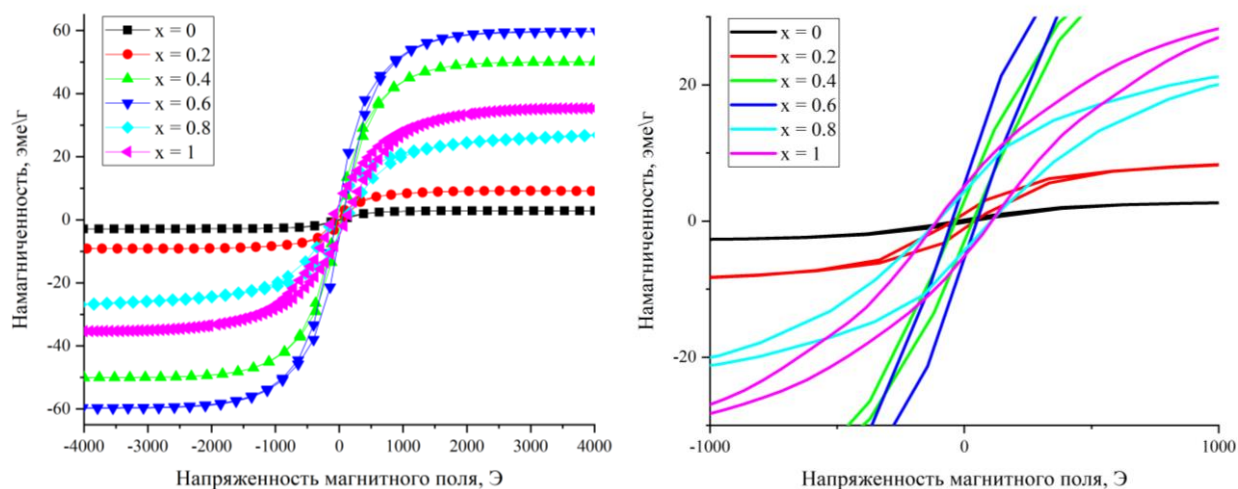


Рисунок 6. Петли магнитного гистерезиса волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при комнатной температуре

Фотокаталитическая активность волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ исследована в реакциях деградации метиленового синего (рис.7) и гуминовых веществ (рис.8) под действием видимого излучения. Контрольные эксперименты показали, что вклад фотолиза не превышает 2–13%, подтверждая каталитическую природу процесса. Для всех составов установлена выраженная концентрационная зависимость фотокаталитической активности с максимумом при $x = 0.4-0.6$. Повышенная активность при облучении в области 500-535 нм по сравнению с 440 нм для ряда составов указывает на вклад дефектных состояний в процессы фотоактивации. Полученные результаты качественно согласуются с данными структурного, спектроскопического и магнитного анализа, свидетельствующими об особенностях электронной и локальной структуры волокон в области составов $x = 0.4-0.6$.

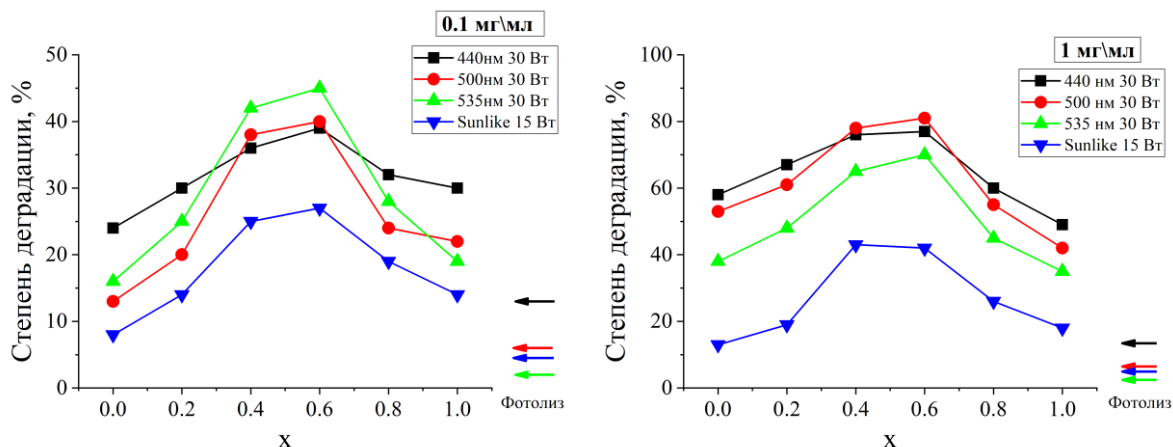


Рисунок 7. Зависимость степени фотокаталитической деградации метиленового синего от содержания никеля x в волокнах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

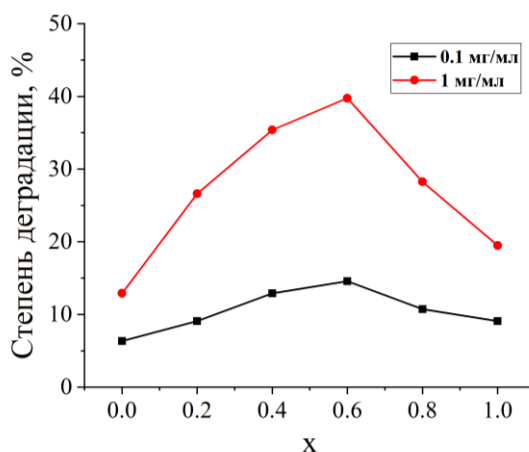


Рисунок 8. Зависимость степени фотокаталитической деградации гуминовых веществ от содержания никеля x в волокнах $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

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

Комплексный анализ системы $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ показал, что составы $x = 0.4-0.6$ характеризуются максимальной намагниченностью насыщения, наиболее выраженными изменениями спектров комбинационного рассеяния и повышенной фотокаталитической активностью. Поэтому для дальнейшей модификации выбран состав $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$.

Термогравиметрический анализ (рис.9А) выявил дополнительный экзотермический эффект при 340°C , связанный с формированием пористой структуры. Рентгенофазовый анализ (рис.9Б) подтвердил сохранение однофазной шпинельной структуры после модификации.

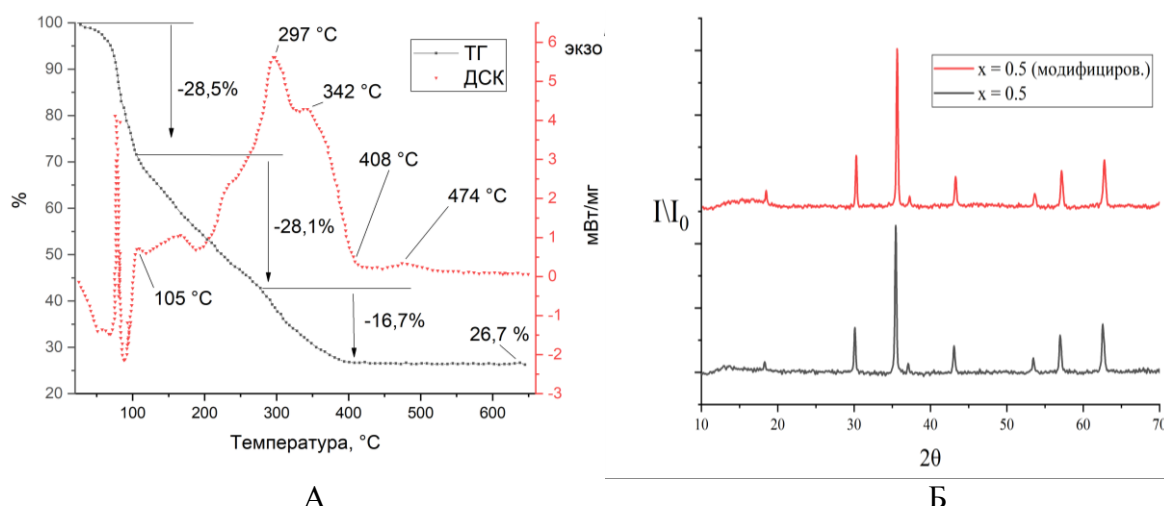


Рисунок 9. А - Термогравиметрические и дифференциальные термические кривые синтеза модифицированных волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$; Б - Сравнение рентгеновских дифрактограмм исходных и модифицированных волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

СЭМ-исследование (рис.10) показало формирование равномерно распределённых поверхностных пор диаметром 52 ± 4 нм. В режиме вторичных

электронов поры визуализируются как углубления рельефа, а отсутствие контраста в режиме обратнорассеянных электронов подтверждает отсутствие отдельных фаз.

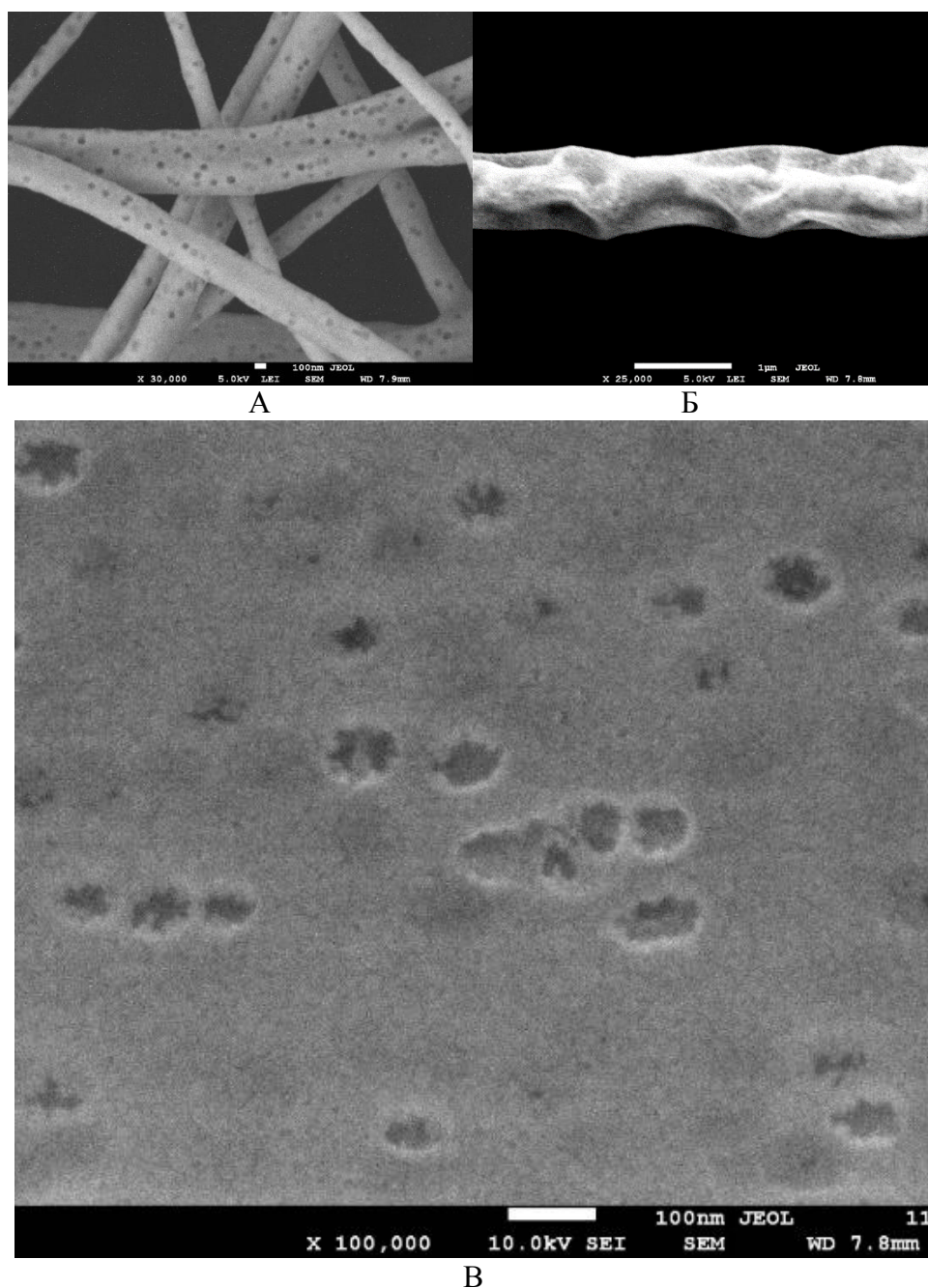


Рисунок 10. СЭМ-изображения волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: А - модифицированные волокна ($\times 30000$); Б - немодифицированные волокна ($\times 25000$); В - фрагмент поверхности модифицированного волокна ($\times 100000$)

По данным комбинационного рассеяния (рис. 11А) после модификации наблюдаются смещение мод A_{1g} и $F_{2g}(2)$ в высокочастотную область и увеличение их полуширины, что интерпретируется как изменение локального структурного состояния приповерхностного слоя. По данным спектроскопии

диффузного отражения (рис. 11Б) ширина запрещённой зоны изменяется незначительно ($E_{g\text{прям.}}$ 1.97 $\rightarrow$ 1.92 эВ), тогда как энергия Урбаха возрастает с 0.21 до 0.24 эВ, указывая на увеличение плотности локализованных состояний.

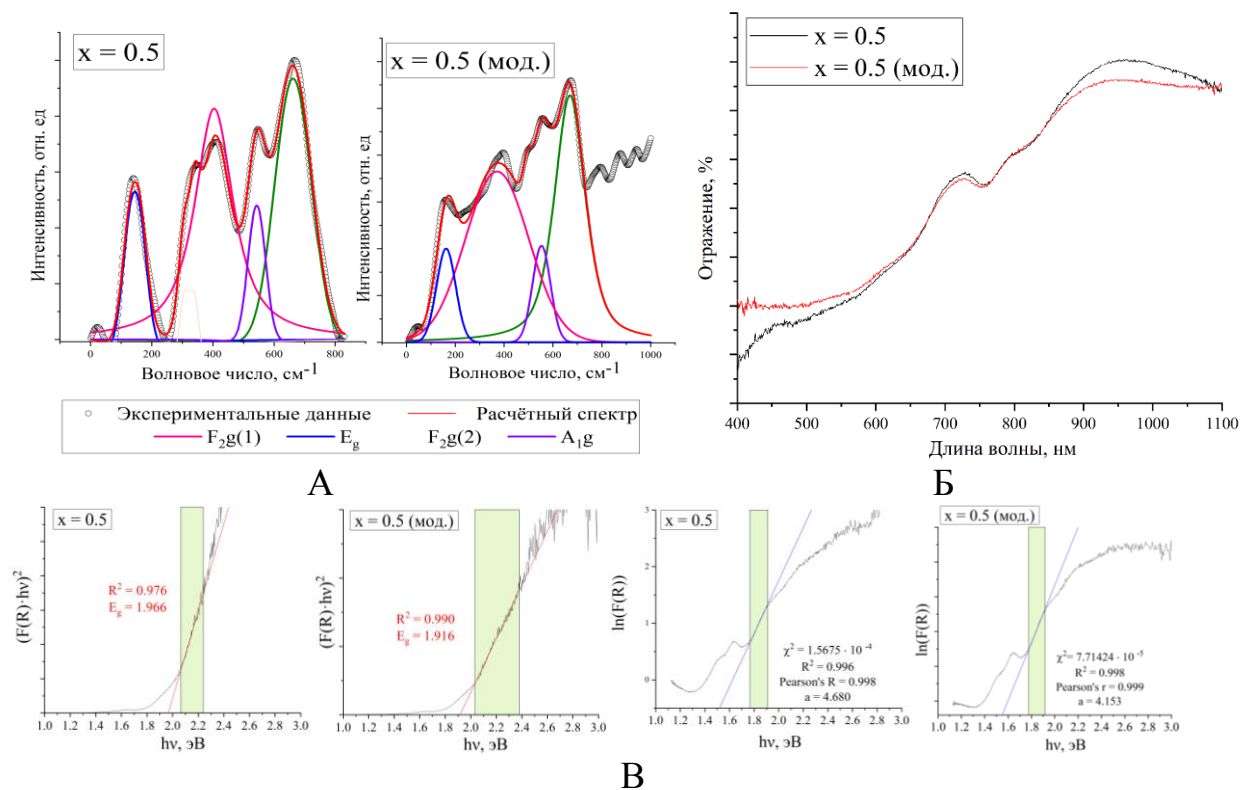


Рисунок 11. А - КР-спектры исходных и модифицированных волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; Б - Диффузные спектры отражения волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; Определение ширины запрещённой зоны прямого разрешённого перехода в волокнах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ по модели Тауца

Магнитные измерения (рис.13А) показали незначительное снижение намагниченности насыщения (с 65.3 до 63.3 эме/г) при одновременном увеличении остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, что может говорить об изменении магнитного состояния поверхностного слоя после формирования пористой структуры.

Фотокаталитические исследования (рис. 13Б) в реакции разложения метиленового синего под действием видимого света показали повышение эффективности пористых волокон по сравнению с немодифицированными образцами.

Апробация материала проведена при фотокаталитической деструкции гуминовых кислот в проточном режиме и в установке замкнутого водоснабжения для коммерческого выращивания рыб. Сравнительные испытания с контрольной установкой показали снижение концентрации

нитрит-ионов при использовании фотокаталитического модуля на основе волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, что подтверждает перспективность разработанного материала для очистки природных и технологических вод.

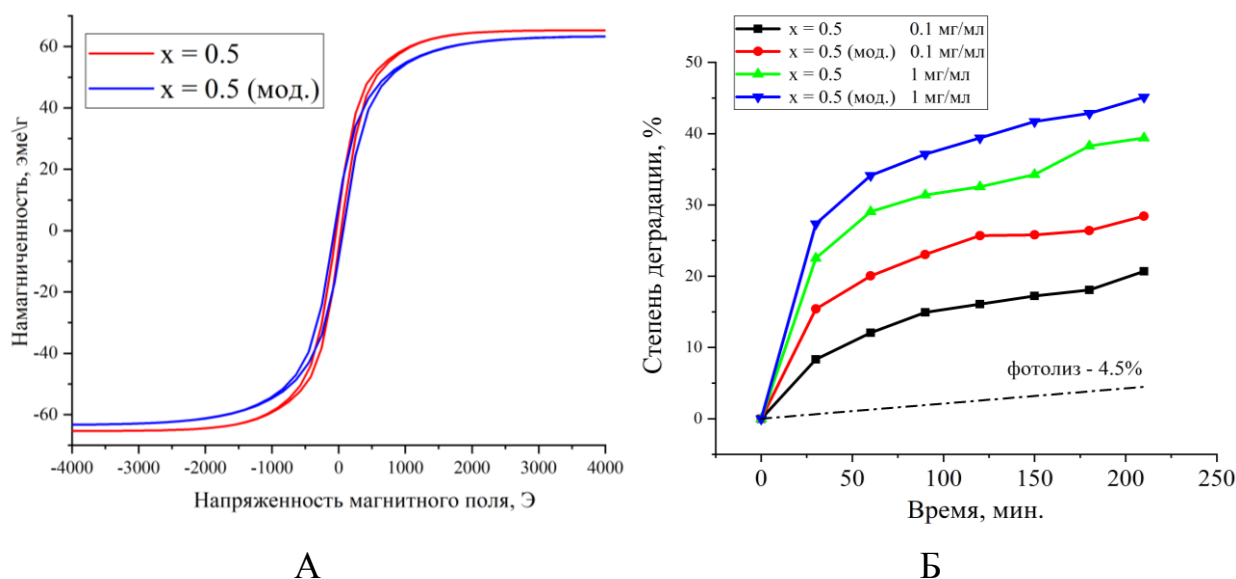


Рисунок 13. А - Магнитные свойства исходных и модифицированных волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; Б - Зависимость степени фотодегградации метиленового синего от времени облучения видимым светом в присутствии волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с наличием и отсутствием пористой структуры при различных концентрациях дисперсии фотокатализатора

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе выполнено комплексное исследование волокон системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$), полученных методом безыгольного электроформования. Установлены закономерности влияния состава и морфологии на их структурные, магнитные, оптические и фотокаталитические свойства.

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 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ для которого была проведена морфологическая модификация волокон с формированием равномерной пористой структуры. Установлено, что формирование поверхностной пористости в волокнах $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

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 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в качестве магнитоуправляемых фотокатализаторов для очистки водных сред, что подтверждает прикладной потенциал материалов, свойства которых определяются установленными закономерностями.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Публикации в рецензируемых научных журналах и изданиях,

рекомендованных ВАК РФ

1. S.N. Ivanin, V.Yu. Buz'ko, **R.P. Yakupov**, I.V. Yablonsky, I.V. Sukhno / Synthesis of Nanostructured Fibers of Nickel-Zinc Ferrite and Study of Their Photocatalytic Activity // Russian Journal of General Chemistry. –2024–Vol.94, No.3.–P.608-615.
2. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, С.Н. Иванин, М.В. Папезжук / Получение композитных микро- и нановолокон на основе наноразмерного магнетита методом электроформования // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2024–Т.26, №3. –С.547-557.
3. S. N. Ivanin, V. Yu. Buz'ko, **R. P. Yakupov**, I. V. Sukhno / Studying the Photocatalytic Activity of a Nanosized Powder and Fibers Based on Nickel–Zinc Ferrite // Russian Journal of Inorganic Chemistry. –2024. –Vol.69, No.5.–P.683-689.
4. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно, С.Н. Иванин / Влияние состава на свойства электроформованных волокон никель-цинковых ферритов // Неорганические материалы. – 2026–Т.62. №3-4. С.347-356.

Патенты на изобретение, базу данных, программу ЭВМ

5. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, С.Н. Иванин, В.Т. Панюшкин / Устройство для электроформования нетканого материала : пат. № 2802465 С1 Рос. Федерация: МПК D04Н 3/00: №2022133312: заявл. 19.12.2022: опубл. 29.08.2023; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет».
6. В.Ю. Бузько, С.Н. Иванин, М.Е. Соколов, **Р.П. Якупов**, М.В. Папезжук, Д.Е. Воробьев / База данных по седиментационным характеристикам нанопорошковых полупроводниковых оксидных материалов: №2024620087: заявл. 26.12.2023: опубл. 10.01.2024; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет».
7. Полушин, А.С. Шереметьева, **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько., И.В. Сухно / Программа для обработки спектров Рамановского рассеяния с высоким флуоресцентным фоном: №2024683683: заявл. 24.09.2024: опубл. 14.10.2024; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина».

Тезисы докладов на конференциях

8. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, С.Н. Иванин, В.Т. Панюшкин / Магнитоактивные волокна на основе $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и Fe_3O_4 , полученные методом электроформования // Спектроскопия координационных соединений: Сборник научных трудов XIX Международной конференции, Туапсе, 18-23 сентября 2022 г.–Краснодар: Кубанский государственный университет, 2022.–С.24.

9. **Р.П. Якупов**, И.В. Яблонский, Ю.Е. Герасименко, В.Ю. Бузько / Фотокаталитическая деградация гуминовых кислот с использованием волокон феррита никеля, полученных методом электроформования// Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы : Сборник трудов открытой школы-конференции стран СНГ, Уфа, 30 сентября – 4 октября 2024 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2024.–С.348-350.
10. В.Ю. Бузько, **Р.П. Якупов**, С.Н. Иванин / Влияние природы комплексообразователя на свойства наноразмерных ферритов при пирохимических синтезах// Спектроскопия координационных соединений: Тезисы докладов XX Международной конференции, Туапсе, 29 сентября–5 октября 2024 года. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2024. – С.155.
11. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, И.В. Яблонский, Ю.Е. Герасименко / Возможности получения нановолокон методом электроформования из водных растворов // Спектроскопия координационных соединений : Тезисы докладов XX Международной конференции, Туапсе, 29 сентября–5 октября 2024 года. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2024.–С.152.
12. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно / Фотокаталитическая активность волокон никель-цинковых ферритов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXXV Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 165-летию со дня рожд. Н.С. Курнакова, Екатеринбург, 22-25 апр. 2025г./ Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2025. С.231.
13. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно / Управление кристаллизацией и морфологией волокон $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$: роль полимерной дисперсии в формировании пористой структуры// Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения:Тезисы докладов XIII Международной научной конференции и II Всероссийской молодежной школы по химической термодинамике, Иваново, 15-19 сентября 2025 г. – Иваново: АО "Ивановский издательский дом", 2025. С.122-123
14. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно / Влияние состава на магнитные свойства электроформованных волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ // Международный симпозиум «Актуальные проблемы функциональных материалов» посвящённый 95-летию высшего образования в Ставропольском крае и 80-летию профессора Синельникова Бориса Михайловича, Ставрополь, 16-20 июня 2025г. Ставрополь, Северо-Кавказский федеральный университет, 2025, С.139.
15. **Р.П. Якупов**, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно / Фотокаталитическая активность волокон никель-цинковых ферритов // XXI Международная Научно-Практическая Конференция «Новые Полимерные Композиционные Материалы», п.Эльбрус, 6-11 июля 2025 г. Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2025, С.335.