

УДК 549.73:66.094.17

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.11

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ 4-НІТРОФЕНОЛУ В ПРИСУТНОСТІ ФЕРИТІВ MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$)

Л. А. ФРОЛОВА

кафедра технології неорганічних речовин та екології, ДВНЗ УДХТУ, Дніпро, УКРАЇНА
e-mail: 19kozak83@gmail.com

АНОТАЦІЯ З розвитком промисловості відбувається збільшення концентрації небезпечних забруднюючих речовин в водних об'єктах, що є результатом скидів таких виробництв, як текстильна, паперово-целюлозна, поліграфічна, металургійна, нафтопереробна, фармацевтичних препаратів. В останні роки передові процеси окислення були визнані ефективним та альтернативним способом очищення стічних вод від органічних домішок. Ферити перехідних металів досліджуються як фотокаталізатори завдяки високій активності, нетоксичності, хімічній стійкості, магнітним, оптичним та електричним властивостям. В роботі розглянуто композиційні ферити MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$), що синтезовані модифікованим методом співосадження. Для характеристики отриманих зразків було використано рентгенофазовий аналіз, вібраційну магнітометрію, електронну парамагнітну резонансну спектроскопію, ультрафіолетову спектроскопію. Фотокаталітичну активність сполук вивчали в реакції розкладання 4-нітрофенолу, який використовували як модельний органічний забруднювач. Для визначення залежності основних властивостей від складу використовували симплекс-реши́тчасте планування експерименту. Встановлено, що отримані наночастинки феритів мають шпінельну структуру. Синтезовані наноферити мають ширину забороненої зони в межах 1,55-2,2 eV. Всі зразки показали високу фотокаталітичну активність (ступінь розкладання 4-НФ складав ~71-91%). Найбільш ефективними каталізаторами були Ni-Zn ферити та Ni-Zn-Mn ферити (ступінь деградації 4-НФ 88-92%). При підвищенні вмісту катіонів мангану більше 66% каталітичні властивості зменшувались. Магнітні властивості, такі як намагніченість насичення та коерцитивна сила, значно змінюються в залежності від концентрації катіонів Mn. Крім того, синтезовані зразки, що вміщують нікель та манган мають високі магнітні властивості, що забезпечує легкість відокремлення від водного розчину під дією зовнішнього магнітного поля.

Ключові слова: ферит нікелю; ферит мангану; ферит цинку; 4-нітрофенол; фотокаталізатор

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-NITROPHENOL IN THE PRESENCE OF FERRITES OF MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$)

L. FROLOVA

Department of Inorganic Materials Technology and Ecology, Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT With the development of industry there is an increase in emissions of hazardous pollutants, which is the result of emissions from industries such as textiles, pulp, printing, metallurgy, refining, pharmaceuticals. In recent years, advanced oxidation processes have been recognized as an effective and alternative way to treat wastewater from organic impurities. Ferrites of transition metals have been studied as photocatalysts due to their high activity, non-toxicity, chemical resistance, magnetic and electrical properties. The article considers composite ferrites MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$) synthesized by the modified method of co-precipitation. X-ray phase analysis, vibration magnetometry, electron paramagnetic resonance spectroscopy and ultraviolet spectroscopy were used to characterize the obtained samples. The photocatalytic activity of the compounds was investigated in the 4-nitrophenol decomposition reaction, which was used as a model organic contaminant. Simplex lattice planning of the experiment was used to determine the dependence of the main properties on the composition. It was found that the obtained ferrite nanoparticles have a spinel structure. The synthesized nanoferrites have a gap band energy in the range of 1.55-2.2 eV. All samples showed high photocatalytic activity (the degree of decomposition of 4-NP was 70-90%). The most effective catalysts were Ni-Zn ferrites and Ni-Zn-Mn ferrites (degree of degradation of 4-NP 88-92%). As the content of manganese cations increased by more than 66%, the catalytic properties decreased. Magnetic properties, such as saturation magnetization and coercive force, vary significantly depending on the concentration of Mn cations. In addition, the synthesized samples containing Nickel and manganese have high magnetic properties, which provides ease of separation from the aqueous solution under the action of an external magnetic field.

Keywords: nickel ferrite; manganese ferrite; zinc ferrite; 4-nitrophenol; photocatalyst

Вступ

З розвитком промисловості відбувається не тільки збільшення викидів небезпечних забруднюючих речовин, що потрапляють у водні об'єкти зі стічними водами, але і їх перелік. Небезпечні забруднювачі, зазвичай, є результатом викидів таких виробництв, як текстильна, паперово-

целюлозна, поліграфічна, металургійна, нафтопереробна, засоби захисту рослин, фарб, фармацевтичних препаратів. Стічні води містять органічні та неорганічні забруднювачі в високих концентраціях. Наявність таких органічних забруднювачів як, синтетичні барвники, бензол та його похідні, ароматичні нітросполуки, феноли є серйозною проблемою через їх токсичну та

канцерогенну дію [1-3]. В цьому переліку ароматичні нітросполуки є основними забруднювачами, що присутні в промислових і сільськогосподарських стічних водах. Це пояснюється їх розчинністю та стійкістю у воді. Тому видалення нітрофенолів з промислових стічних вод є складним і важливим завданням. Оскільки нітрофеноли є біологічно і хімічно стійкими сполуками, їх важко видалити шляхом природного біохімічного руйнування. Дуже важливим є розвиток новітніх технологій очищення стічних вод. В останні роки передові процеси окислення (ППО) були визнані ефективним та альтернативним способом очищення стічних вод від органічних домішок [4]. Недавні дослідження показують, що ППО з використанням фотокаталізаторів є дуже перспективними, і дають змогу повністю мінералізувати органічні молекули до CO₂ та H₂O [5]. Крім того, ППО призводять до утворення гідроксильних радикалів, які є основними активними окислювачами. В якості каталізаторів традиційно використовують, такі сполуки як, TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, CdS і Fe₂O₃ та SrTiO₃ [6]. В останні роки ферити перехідних металів досліджуються як фотокаталізатори завдяки високій активності, нетоксичності, хімічній стійкості, магнітним, оптичним та електричним властивостям [7].

Проводилися дослідження структурних, оптичних, електричних та магнітних показників шпінельних феритів [8]. Очевидно, що на властивості феритів MeFe₂O₄ (де Me = Mn, Co, Ni, Zn) значно впливає як обрана технологія синтезу, так і параметри його проведення [9]. Розроблені гідрофазні технології отримання дисперсних шпінельних феритів: сольотермальний, криогенний, гідротермальний метод, ультразвуковий, золь-гель, метод співсаджання [10].

Шпінельні структури, що вміщують декілька катіонів було досліджено недостатньо. Саме синтез композиційних феритів призводить до поліпшення їх функціональних властивостей. Розподіл катіонів Ni²⁺, Mn²⁺ та Zn²⁺ по тетраедричних та октаедричних позиціях має суттєвий вплив на функціональні властивості [11].

Мета роботи

Мета даної роботи- дослідити вплив змін складу феритів MFe₂O₄ (M = Ni, Mn, Zn) на оптичні властивості, магнітні властивості та фотокаталітичну активність в реакції розкладання 4-нітрофенолу (4-НФ).

Для кількісного оцінювання впливу катіонів використовували симплексний метод планування експерименту.

Методика проведення експерименту

Ферити мангану, цинку та нікелю були синтезовані з використанням плазмового методу. Ферум(II) сульфат, нікель сульфат, манган сульфат, цинк сульфат, натрій гідроксид використовували аналітичної чистоти.

Рентгенограми зразків були отримані на приладі ДРОН-2.0 при монохроматичному Co-Kα випромінюванні. Визначення магнітних характеристик проводилося за допомогою вібраційного магнітометра. ЕПР-спектри були отримані за допомогою радіоспектрометра Radiopan SE/X-2543.

Вимірювання спектрів дифузного відбиття проводили на спектральному комплексі з реєструючим монохроматором МДР-12 і системою реєстрації фотонів на основі ФЕУ-136. Опромінення зразка проводили галогенною лампою потужністю 150 Вт з діафрагмою. Результати були використані для розрахунку ширини забороненої зони. Ширину забороненої зони визначали використовуючи функцію Кубелки-Мунка.

Досліди каталітичного розкладання проводили у скляній посудині при 25 °С при постійному струмуванні. У якості джерела опромінення була використана УФ-лампа ДКВ9 з ефективним спектральним діапазоном 180-275 нм. Інтенсивність ультрафіолетового випромінювання становила близько 3 мВт/см². Лампа розташовувалася над розчином на відстані 10 см від її поверхні. Зміни початкової оптичної густини контролювали, відбираючи аликвоту розчину через рівні проміжки часу і піддаючи спектроскопічному аналізу. Концентрацію 4-НФ визначали спектрофотометрично за допомогою спектрометра UV 5800 PC в діапазоні 200-900 нм.

Для вивчення впливу катіонного складу на властивості феритів було використано симплекс-решітчастий план, який вимагає мінімальної кількості експериментів для вивчення впливу факторів на вибрані функції відгуку. Молярні концентрації нікелю, марганцю та цинку відповідно були обрані як фактори x₁, x₂, x₃. План експерименту показаний у табл. 1.

Таблиця 1 – Матриця планування решітки симплекс {3,3}

№	Формула	Ni	Mn	Zn	y
1	NiFe ₂ O ₄	1.00	0	0	y ₁
2	Ni _{0.67} Mn _{0.33} Fe ₂ O ₄	0.667	0.33	0	y ₁₂₂
3	Ni _{0.33} Mn _{0.67} Fe ₂ O ₄	0.333	0.667	0	y ₁₁₂
4	MnFe ₂ O ₄	0	1.00	0	y ₂
5	Mn _{0.67} Zn _{0.33} Fe ₂ O ₄	0	0.667	0.33	y ₂₂₃
6	Mn _{0.33} Zn _{0.67} Fe ₂ O ₄	0	0.333	0.667	y ₂₃₃
7	ZnFe ₂ O ₄	0	0	1.00	y ₃
8	Ni _{0.3} 3Zn _{0.67} Fe ₂ O ₄	0.33	0	0.667	y ₁₃₃
9	Ni _{0.67} Zn _{0.33} Fe ₂ O ₄	0.667	0	0.333	y ₁₁₃
10	Ni _{0.33} Zn _{0.33} Mn _{0.33} Fe ₂ O ₄	0.333	0.333	0.333	y ₁₂₃

Розрахунок коефіцієнтів у рівнянні регресії та перевірку його адекватності проводили за допомогою програми STATISTICA 12.

Ступінь розкладання розраховували за рахунок зменшення концентрації 4-НФ у водному розчині за формулою:

$$\%X = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100\%}{C_0} \quad (1)$$

де C_0 - початкова концентрація 4-НФ в розчині, моль/л, C_t - концентрація 4-НФ в розчині в момент часу t , моль/л.

Результати та їх обговорення

Рентгенівські дифрактограми фериту нікелю, фериту марганцю і фериту цинку мають індексовані піки (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) і (440), як показано на рис. 1. Індексовані піки відповідають типовій фазі шпінелі, яка добре узгоджується з картками JCPDS № 22-1086, 10-0325, 88-1965. Рентгенограми показують зменшення інтенсивності та розширення піків, зі збільшенням концентрації марганю. Слабке дифузне розсіювання на малих кутах свідчить про присутність в досліджених зразках поряд з кристалічними фазами невеликої кількості речовини в аморфному стані.

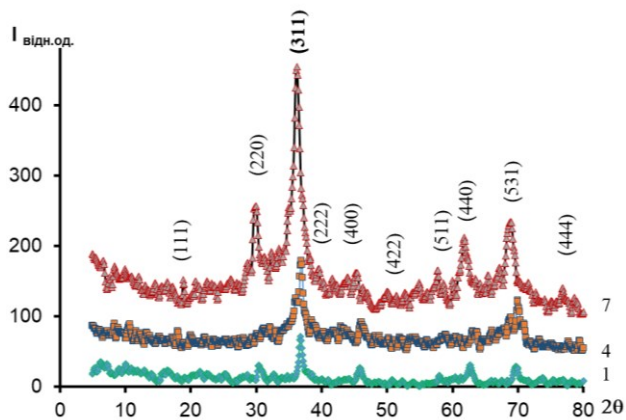


Рис. 1 – Рентгенограми феритів (зразки 1,4,7)

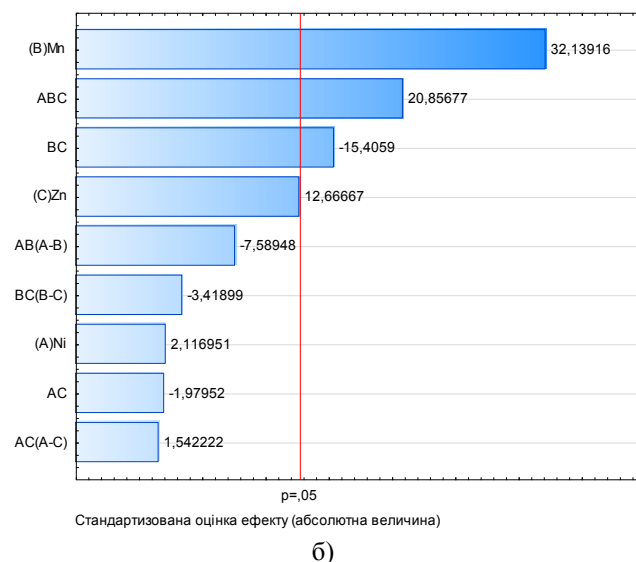
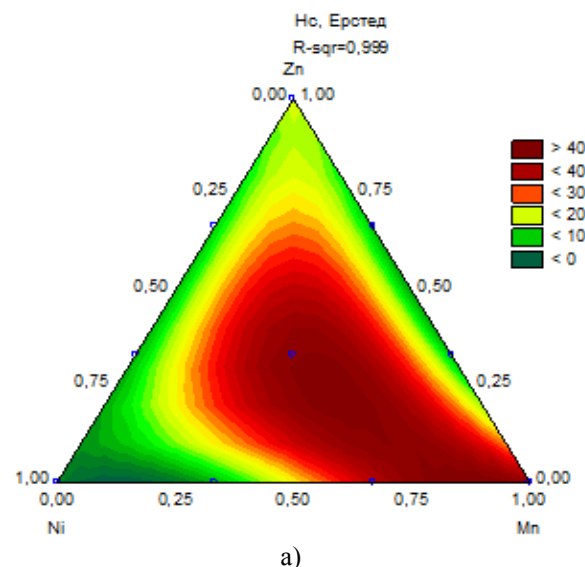
Крім того, на рентгенограмі зразку 7 спостерігаються слабкі піки, які свідчать про вміст у дослідженій пробі невеликої кількості гематиту α - Fe_2O_3 .

Діаграми «властивості-склад» були зображені за допомогою ізоліній згідно вихідних даних, що наведені в табл. 2. Функціями відгуку були коерцитивна сила (H_c), Ерстед; намагніченість насичення (M_s), А м²/кг; Х4НФ - ступінь розкладання 4-нітрофенолу, %, E – ширина забороненої зони, eВ.

Магнітні характеристики матеріалу є найважливішими властивостями, які визначаються шляхом запису кривих намагнічування при кімнатній температурі. Значення намагніченості насичення (M_s) і коерцитивної сили (H_c), визначені з кривих намагнічування, приведені в табл. 2. З рис. 2(а,б) видно, що коерцитивна сила для всіх зразків має невеликі значення. Крім того, намагніченість насичення $MnFe_2O_4$ набагато вище, ніж в інших зразках (рис.3(а)).

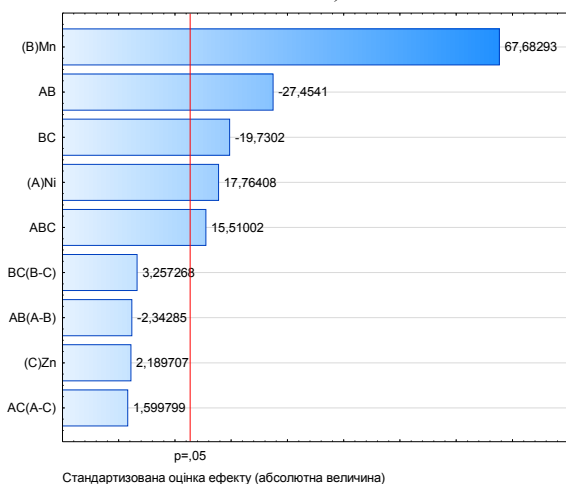
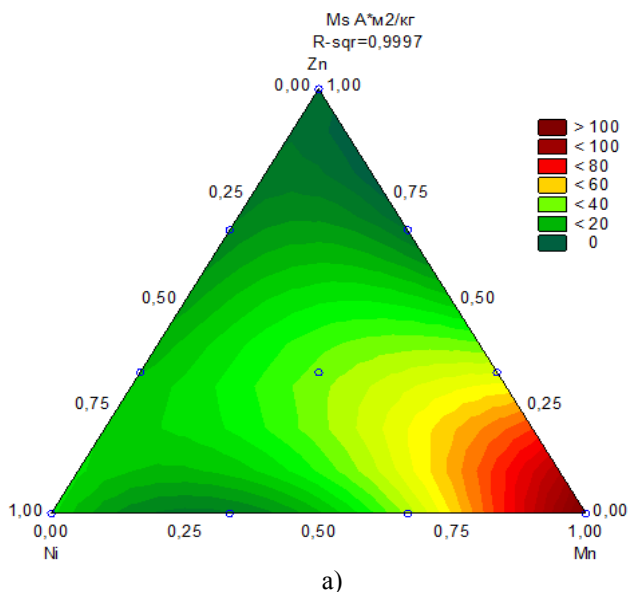
Таблиця 2 – Результати проведення експерименту

N	Ni	Mn	Zn	H_c , Ерстед	M_s , Ам ² /кг	IR, відн.од	Х4НФ, %	E, eВ
1	1	0	0	2	26,05	2429	88,02	1,92
2	0,667	0,333	0	8	7,35	2282	90,63	1,7
3	0,333	0,667	0	38	41,69	2327	79,53	1,8
4	0	1	0	41	111	2322	88,58	1,55
5	0	0,667	0,333	8	47,7	2851	71,08	1,71
6	0	0,333	0,667	8	3,75	2439	88,9	1,82
7	0	0	1	19	3,93	3008	83,49	2,2
8	0,333	0	0,667	9	7,7	3692	88,78	1,88
9	0,667	0	0,333	7	19	3824	89,32	1,82
10	0,3333	0,3333	0,3333	44	37,8	2103	89,5	1,7



$$H_c = 2,75 \cdot x_1 + 41,75 \cdot x_2 + 19,0 \cdot x_3 - 12,943 \cdot x_1 \cdot x_3 - 100,73 \cdot x_1 \cdot x_3 + 957,54 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 114,403 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 23,101 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) - 51,213 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

Рис. 2 – Залежність коерцитивної сили від складу (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)



$$Ms = 25,23 \cdot x_1 + 111,0 \cdot x_2 + 3,11 \cdot x_3 - 196,275 \cdot x_1 \cdot x_2 - 141,05 \cdot x_2 \cdot x_3 + 778,534 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 38,369 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 26,365 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 53,344 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

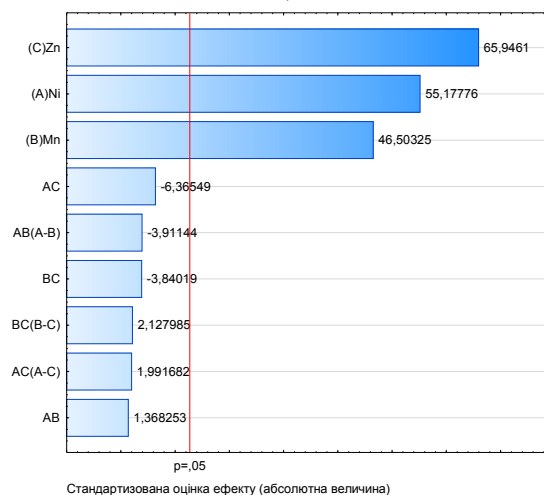
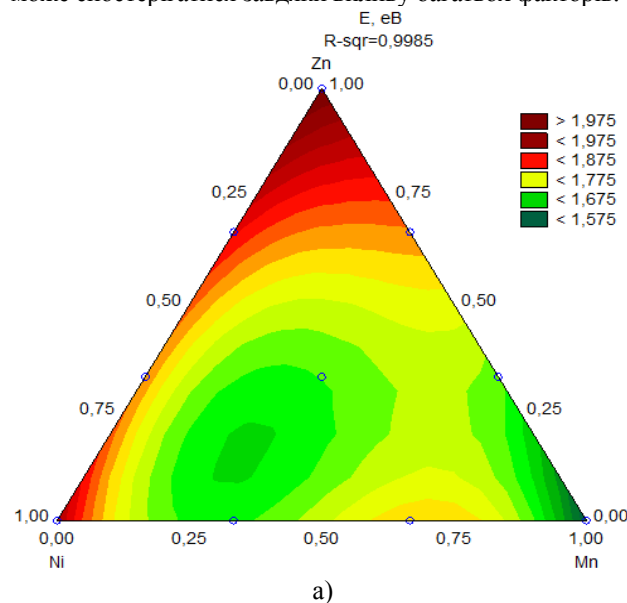
Рис. 3 – Залежність намагніченості насичення від складу (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Значущість факторів оцінювали, аналізуючи діаграму Парето, що показана на рис. 2(б) для всіх факторів. На рисунках показані відповідні складові рівняння, що спричиняють значний вплив у системі, який може бути позитивним чи негативним. Рівень значущості коефіцієнтів дотримувався такого порядку зменшення: $x_2 > x_3 \cdot x_2 \cdot x_1 > x_2 \cdot x_3 > x_3$. Позитивні знаки коефіцієнтів x_2 , x_1 вказують на те, що зі збільшенням цих доданків, також збільшується значення коерцитивної сили. Навпаки, негативні сигнали коефіцієнтів при $x_1 \cdot x_2$ та $x_2 \cdot x_3$ вказують на те, що збільшення обох доданків у системі призводить до зменшення функції відгуку. З іншого боку, коефіцієнти при деяких змінних не надають істотного впливу на математичну модель.

Аналіз діаграми Парето для намагніченості насичення показує, що найбільш впливовим фактором є концентрація катіонів мангану. Коефіцієнти при змінних $x_1 \cdot x_2$ та $x_2 \cdot x_3$ мають від'ємне значення, що вказує на зменшення Ms в подвійних складах Mn-Ni, Mn-Zn (рис. 3(б)).

Для оцінки оптичних властивостей феритів були отримані спектри дифузного відбиття. Всі 10 зразків показали інтенсивну смугу поглинання в УФ області електромагнітного спектру. Ширина забороненої зони, розрахована для $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ становила відповідно 1,92 еВ, 1,59 еВ, 2,2 еВ.

Ширина забороненої зони феритів показана у табл. 2. Вона збільшується зі збільшенням вмісту Zn (рис. 4). Значна зміна значень ширини забороненої зони може спостерігатися завдяки впливу багатьох факторів.

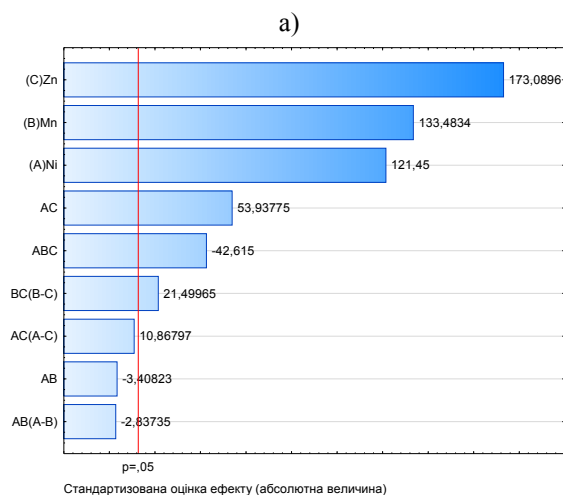
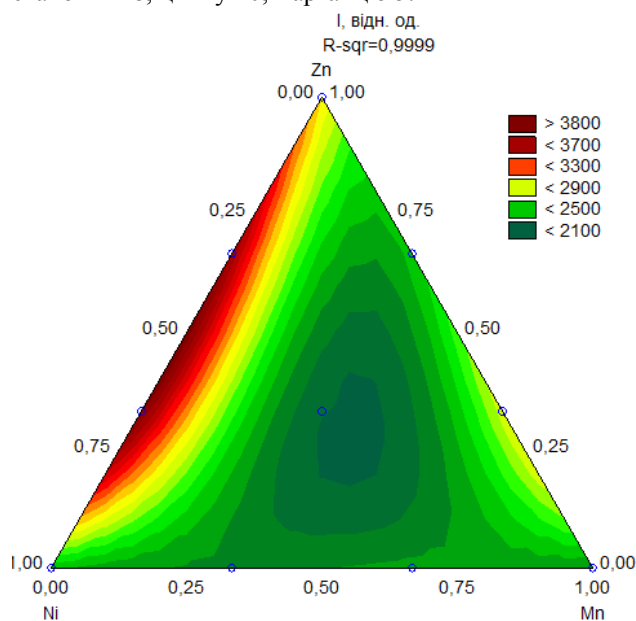


$$Eg = 1,927 \cdot x_1 + 1,55 \cdot x_2 + 2,0 \cdot x_3 - 0,512 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,061 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,742 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,506 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) - 0,2411 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 0,254 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

Рис. 4 – Залежність ширини забороненої зони від складу (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Співставлення діаграм залежностей ширини забороненої зони від складу та інтенсивності піку ЕПР спектру дає змогу визначити, який з факторів є найвпливовішим.

Результати обробки спектрів електронного парамагнітного резонансу фотокаталізаторів показані на рис. 5(а,б). В якості критерію оцінювання були обрано показник інтенсивності піку ЕПР спектра. Іони Zn^{2+} з повністю заповненою d орбітальною вносять значний вклад в сигнал ЕПР спектра у випадку збудженого стану. Залежність інтенсивності піку від кількостей електронів на останній орбіталі чітко простежується. Для нікелю кількість d електронів становить 8, цинку 10, марганцю 5.



$$IR = 2429,0 \cdot x_1 + 2312,0 \cdot x_2 + 2998,0 \cdot x_3 - 297,148 \cdot x_1 \cdot x_2 + 4702,60 \cdot x_1 \cdot x_3 - 26086,36 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 566,67 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 2170,55 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 4321,11 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

Рис. 5 – Залежність інтенсивності піку на ЕПР спектрі від складу феритів (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Дослідження фотокаталітичної активності феритів показали, що ступінь розкладання 4-НФ в присутності феритових фотокаталізаторів складав 71-91 % (60 хв обробки при УФ-випромінюванні). Кінетика розкладання 4-НФ у присутності феритів представлена на рис. 6. Водний розчин 4-НФ характеризується наявністю піку поглинання при 317 нм. При розкладанні відбувається послідовне згладжування піку, що свідчить про утворення CO_2 та H_2O (рис. 6).

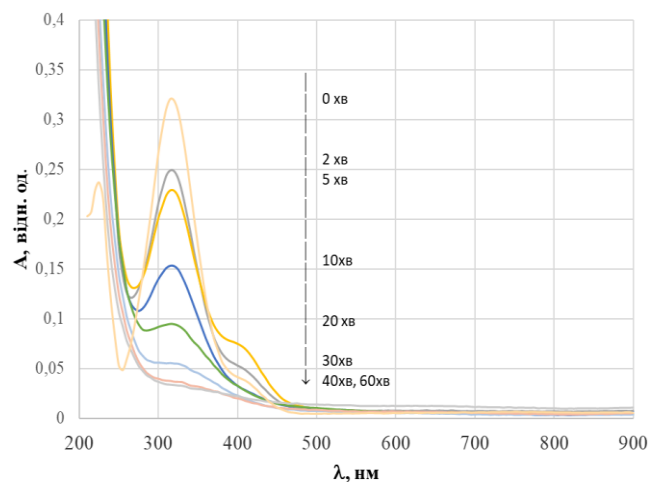


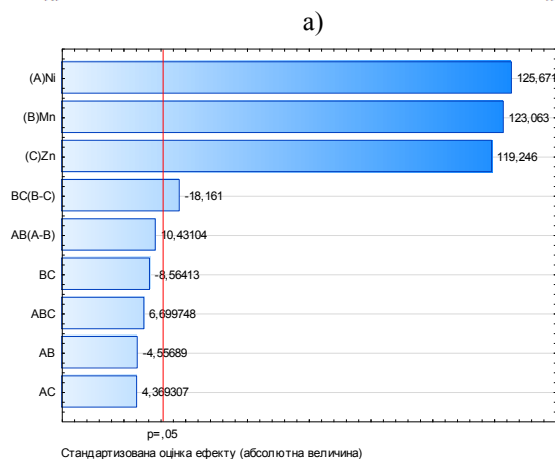
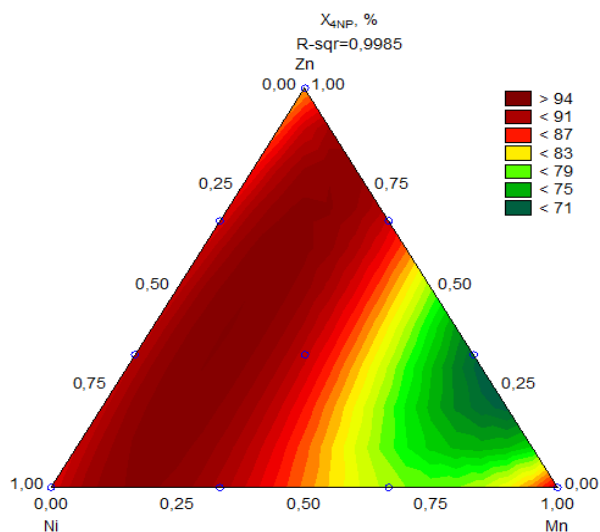
Рис. 6 – Спектри поглинання розчинів 4-НФ в присутності фотокаталізатора $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Mn_{0.33}Fe_2O_4$

З рис. 7 видно, що фотокаталітична активність феритів значна для всіх складів, що вміщують катіони нікелю та цинку. Чітко відокремлюється трапеція, що вміщує катіони нікелю, цинку та марганю до 66%. Подальше збільшення кількості марганю зменшує каталітичну активність зразків.

Висновок

Для використання в якості фотокаталізаторів ферити MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$) були синтезовані комбінованим методом співосадження і подальшої плазмової обробки.

Закономірності зміни властивостей феритів були вивчені симплекс-решітчастим методом планування експерименту. Отримані дисперсні ферити були охарактеризовані за допомогою рентгенофазового аналізу, ЕПР спектроскопії, УФ спектроскопії, вібраційної магнітометрії. Було встановлено роль катіону в процесі розкладання 4-НФ. Всі зразки показали високу фотокаталітичну активність (ступінь розкладання 4-НФ складав 71-91%). Найбільш ефективними каталізаторами були $Ni-Zn$ ферити та $Ni-Zn-Mn$ ферити (ступінь деградації 4-НФ 88-92%). При підвищенні вмісту катіонів марганю більше 66% каталітичні властивості зменшувались.



б)

$$X_{NP} = 88,158 \cdot x_1 + 88,58 \cdot x_2 + 83,651 \cdot x_3 - 14,674 \cdot x_1 \cdot x_2 + 14,159 \cdot x_1 \cdot x_3 - 27,579 \cdot x_2 \cdot x_3 + 157,272 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 75,356 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) - 131,200 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

Рис. 7 – Залежність ступеню розкладання 4-НФ від складу (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Крім того, синтезовані зразки, що вміщують нікель та манган мають високі магнітні властивості, що забезпечує легкість відокремлення від водного розчину під дією зовнішнього магнітного поля. Інтенсивність піку ЕПР спектру та ступінь деградації 4-НФ корелюють.

Список літератури

1. Kovacic P., Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology*. 2014. 8. P. 810-824. doi: 10.1002/jat.2980.
2. Ismail M. et al. Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. *Current Pharmaceutical Design*. 2019. 34. P. 3645-3663. doi: 10.2174/1381612825666191021142026.
3. Buckley J. P. et al. Prenatal exposure to environmental phenols and childhood fat mass in the Mount Sinai

- Children's Environmental Health Study. *Environment international*. 2016. 91. P. 350-356. doi: 10.1016/j.envint.2016.03.019.
4. Kanakaraju D., Glass B. D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*. 2018. 219. P. 189-207. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
5. Othman I., Abu Haija M., Banat F. Catalytic Properties of Phosphate-Coated CuFe₂O₄ Nanoparticles for Phenol Degradation. *Journal of Nanomaterials*. 2019. 2019. doi: 10.1155/2019/3698326.
6. Zhu D., Qixing Z. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2019. 12. P. 100255. doi: 10.1016/j.enmm.2019.100255.
7. Singh P., et al. Systematic review on applicability of magnetic iron oxides-integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. *Materials Today Chemistry*. 2019. 14. P. 100186. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.08.005.
8. Gusain R., et al. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*. 2019. 272. P. 102009. doi: 10.1016/j.cis.2019.102009.
9. Kharisov B. et al. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. 12. 7. P. 1234-1246. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.10.049.
10. Hajalilou A. et al. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. *Applied Physics A*. 2016. 122. 7. P. 680. doi: 10.1007/s00339-016-0217-2.
11. Lafta S. Effect of pH on structural, magnetic and FMR properties of hydrothermally prepared nano Ni ferrite. *Open Chemistry*. 2017. 15. 1. P. 53-60. doi: 10.1515/chem-2017-0007.

References (transliterated)

1. Kovacic P., Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology*, 2014, 8, pp. 810-824, doi: 10.1002/jat.2980.
2. Ismail M. et al. Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. *Current Pharmaceutical Design*, 2019, 34, pp. 3645-3663, doi: 10.2174/1381612825666191021142026.
3. Buckley J. P. et al. Prenatal exposure to environmental phenols and childhood fat mass in the Mount Sinai Children's Environmental Health Study. *Environment international*, 2016, 91, pp. 350-356, doi: 10.1016/j.envint.2016.03.019.
4. Kanakaraju D., Glass B. D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*, 2018, 219, pp. 189-207, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
5. Othman I., Abu Haija M., Banat F. Catalytic Properties of Phosphate-Coated CuFe₂O₄ Nanoparticles for Phenol Degradation. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/3698326.
6. Zhu D., Qixing Z. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water

- treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019, 12, pp. 100255, doi: 10.1016/j.enmm.2019.100255.
- Singh P., et al. Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. *Materials Today Chemistry*, 2019, 14, pp. 100186, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.08.005.
 - Gusain R., et al. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*, 2019, 272, pp. 102009, doi: 10.1016/j.cis.2019.102009.
 - Kharisov B. et. al. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12, 7, pp. 1234-1246, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.10.049.
 - Hajalilou A. et al. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. *Applied Physics A*, 2016, 122, 7, pp. 680, doi: 10.1007/s00339-016-0217-2.
 - Lafta S. Effect of pH on structural, magnetic and FMR properties of hydrothermally prepared nano Ni ferrite. *Open Chemistry*, 2017, 15, 1, pp. 53-60, doi: 10.1515/chem-2017-0007.

Відомості про авторів (About authors)

Фролова Лілія Анатоліївна - кандидат технічних наук, доцент, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; e-mail: 19kozak83@gmail.com

Liliya Frolova – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor, Affiliation, Department of inorganic substances technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine; e-mail: 19kozak83@gmail.com

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Фролова Л. А. Дослідження фотокаталітичної деградації 4-нітрофенолу в присутності феритів складу MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$). *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 73-79. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.11.

Please cite this article as:

Frolova L. Investigation of photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in the presence of ferrites of MFe_2O_4 composition ($M = Ni, Mn, Zn$). *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 73-79, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.11.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Фролова Л. А. Исследование фотокаталитической деградации 4-нитрофенола в присутствии ферритов состава MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$). *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 73-79. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.11.

АННОТАЦІЯ С розвитком промисловості происходит увеличение концентрации опасных загрязняющих веществ в водных объектах, в результате выбросов таких производств, как текстильная, бумажно-целлюлозная, полиграфическая, металлургическая, нефтеперерабатывающая, фармацевтических препаратов. В последние годы передовые процессы окисления были признаны эффективным и альтернативным способом очистки сточных вод от органических примесей. Ферриты переходных металлов исследуются как фотокатализаторы благодаря высокой активности, нетоксичности, химической стойкости, магнитным, оптическим и электрическим свойствам. В работе рассмотрены композиционные ферриты MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$), синтезированные модифицированным методом соосаждения. Для характеристики полученных образцов были использованы рентгенофазовый анализ, вибрационная магнитометрия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ультрафиолетовая спектроскопия. Фотокаталитическую активность соединений изучали в реакции разложения 4 нитрофенола, который использовали как модельный органический загрязнитель. Для определения зависимости основных свойств от состава использовали симплекс-решетчатое планирование эксперимента. Установлено, что полученные наночастицы ферритов имеют ипсинельной структуру. Синтезированные наноферриты имеют энергию запрещенной зоны в пределах 1,55-2,2 эВ. Все образцы показали высокую фотокаталитическую активность (степень разложения 4-НФ составляла 70-90%). Наиболее эффективными катализаторами были Ni-Zn ферриты и Ni-Zn-Mn ферриты (степень деградации 4-НФ 88-92%). При повышении содержания катионов марганца более 66% каталитические свойства уменьшались. Магнитные свойства, такие как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, значительно изменяются в зависимости от концентрации катионов Mn. Кроме того, синтезированные образцы, содержащие никель и марганец, имеют высокие магнитные свойства, что обеспечивает легкость отделения их от водного раствора под действием внешнего магнитного поля.

Ключевые слова: феррит никеля; феррит марганца; феррит цинка; 4 нитрофенол; фотокатализатор

Надійшла (received) 24.08.2020