

УДК 549.731.11:541.128:66.094

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРИТОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ

© 2024 г. Е. В. Томина^{1,2,*}, А. А. Мещерякова², Нгуен Ань Тьен³,
С. А. Титов², Б. В. Сладкопевцев², А. А. Синельников²

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

³Педагогический университет Хошимина, ул. Ан Зыонг-Вьонг, 280, округ 4, район 5, Хошимин, 700000 Вьетнам

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2024 г.

После доработки 12.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Осуществлен синтез наноразмерных NiFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 методом цитратного горения. Нанопорошки охарактеризованы с точки зрения элементного и фазового составов, размера, дисперсии, морфологических особенностей. Установлено, что нанопорошки синтезированных ферритов-шпинелей (средний размер частиц NiFe_2O_4 составляет 38 ± 3 нм, ZnFe_2O_4 — 49 ± 3 нм) являются эффективными катализаторами реакции окисления красителя метиленового синего (степень деструкции 92% для феррита никеля и 95% для феррита цинка). Выявленная зависимость каталитической активности наноразмерных ферритов от типа освещения более ярко проявляется у феррита никеля (увеличение константы скорости в 2.5 раза, степени деструкции — на 31%).

Ключевые слова: феррит никеля, феррит цинка, нанокристаллы, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0002337X24060081, **EDN:** MSLTMM

ВВЕДЕНИЕ

Разработка катализаторов на основе наноразмерных ферритов-шпинелей (MFe_2O_4 , где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$) представляется перспективным направлением в силу доступности и дешевизны в сравнении с катализаторами на основе платиновых и редкоземельных металлов, достаточно простых и масштабируемых методов синтеза, химической и термической устойчивости, высокоразвитой поверхности, высокой намагниченности насыщения и широкой возможности управления их характеристиками [1–6].

Каталитическая активность ферритов-шпинелей востребована в ряде технологий органического синтеза. В [7] подтверждена каталитическая активность марганцево-цинкового феррита в реакции селективного превращения бутанола-1 в альдегид или кетон. В [8] наночастицы феррита меди выступили в качестве эффективного катализатора селективного окисления первичных и вторичных спиртов, а в [9] доказана высокая каталитическая активность наноразмерного Ni-Cu-Zn -феррита в реакциях синтеза производных полигидрохино-

лина при микроволновом облучении с выходом продукта до 97%. Синтезированные методом осаждения образцы феррита кобальта с размером наночастиц 4–5 нм и площадью поверхности по БЭТ $200 \text{ м}^2/\text{г}$ демонстрируют каталитическую активность в реакции окисления CO [10]. Нанокристаллы феррита кобальта, легированные медью и висмутом, зарекомендовали себя как катализаторы восстановления 4-нитрофенола (4-NP) до 4-аминофенола (4-AP), протекающего за секунды [11, 12]. Медно-никелевый феррит в реакции восстановления 4-нитрофенола в водной среде продемонстрировал почти 99%-ную конверсию [13].

Наноразмерные шпинели как полупроводники с запрещенной зоной в районе 2 эВ являются перспективными фотокатализаторами [14–16].

В последнее время наноразмерные ферриты-шпинели активно тестируются в качестве фотокатализаторов передовых окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes (AOPs)) [17–21], которые являются простым, экономически эффективным и экологически безопасным методом удаления почти всех типов токсикантов окружающей среды,

многие из которых не являются биоразлагаемыми: ароматических соединений, нефтепродуктов, хлорпроизводных углеводородов, пестицидов, инсектицидов, красителей, фармпрепаратов. Данные исследования весьма актуальны в силу остро стоящей проблемы защиты водных ресурсов от загрязнения стоками промышленных и сельскохозяйственных производств. Преимуществом наноразмерных ферритов является возможность многократного использования без потери каталитических свойств, что снижает стоимость процесса [22].

Каталитические свойства ферритов-шпинелей $(M_{1-x}Fe_x)_A(M_xFe_{2-x})_B O_4$ в значительной степени зависят от природы ионов M , их окислительно-восстановительных свойств, распределения M^{2+} и Fe^{3+} по тетраэдрическим (А) и октаэдрическим (В) пустотам структуры шпинели. Сравнительный анализ каталитической активности ферритов никеля и цинка, синтезированных одним методом, но относящихся к разным типам шпинелей, позволит судить о каталитической активности Fe^{3+} в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях. Феррит никеля ($NiFe_2O_4$) имеет структуру обратной шпинели, где двухвалентные ионы (Ni^{2+}) занимают октаэдрические позиции, а трехвалентные ионы (Fe^{3+}) занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции [23]. Феррит цинка при комнатной температуре имеет структуру нормальной шпинели, все двухвалентные ионы находятся в тетраэдрических положениях, а все трехвалентные – в октаэдрических [24]. В [22] подтверждается, что в наноразмерных ферритах ионы Zn^{2+} предпочитают занимать тетраэдрические пустоты, тогда как ионы Ni^{2+} имеют выраженную тенденцию располагаться в октаэдрических пустотах. И для цинка, и для никеля устойчивой является степень окисления $2+$, так что для этих металлов маловероятно образование устойчивой окислительно-восстановительной пары по типу Cu^+/Cu^{2+} или Co^{2+}/Co^{3+} , активно участвующей в фотокаталитической реакции [25].

Целью работы является синтез наноразмерных ферритов никеля и цинка и установление их каталитической активности в фотокаталитической реакции окисления тиазинового красителя метиленового синего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ферритов никеля и цинка осуществляли методом цитратного горения по методике [26]. Для исследования фазового состава синтезированных нанопорошков применяли метод рентгеновской

дифрактометрии (дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda = 1.54060$ нм)). Фазы идентифицировали с привлечением базы данных JCPDS [27]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц на основании уширения линий рентгеновской дифракции рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера [28]:

$$\beta = \frac{m\lambda}{D \cos \theta}, \quad (1)$$

где β – физическое уширение, рад; $m = 1$; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; D – диаметр частицы.

Микрофотографии синтезированных образцов шпинелей получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6380LV JEOL, использование системы микроанализа INCA 250 позволило установить количественный элементный состав нанопорошков.

Размер и форму частиц ферритов-шпинелей устанавливали по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss Libra-120). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы ImageJ, версия 1.53k.

Каталитические свойства феррита кобальта исследовали в модельной реакции окисления метиленового синего (МС). МС относится к группе тиазиновых красителей, достаточно устойчив, не поддается биологическому разложению при попадании в воду вследствие стабильной гетероциклической ароматической структуры, негативно воздействует на водные экосистемы. В раствор МС (концентрация 0.03 г/л) добавляли пероксид водорода до концентрации 10%. Значение pH раствора, равное 4.5, поддерживали ацетатным буфером. Затем в серию проб приготовленного раствора объемом 15 мл добавляли по 0.25 г феррита никеля или феррита цинка и, выдержав предварительно в темноте в течение 60 мин для установления сорбционного равновесия, измеряли концентрацию МС через каждые 30 мин после начала реакции. Аналогично проводили контрольные измерения концентраций раствора МС без катализатора. Эксперимент проводили при дневном освещении и при ультрафиолетовом облучении с $\lambda = 270$ нм (УФ-лампы Nuobi, 40 Вт). Концентрацию МС определяли методом фотоколориметрии (фотоколориметр КФК-3-01).

Аналитическая длина волны для красителя составляла 660 нм. Степень деструкции красителя рассчитывали по формуле

$$W = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где W — степень деструкции в %, C_0 — концентрация красителя в начальный момент времени, C_τ — концентрация красителя в данный момент времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1а), все рефлексy на дифрактограмме порошка NiFe_2O_4 относятся к фазе феррита никеля, идентифицируется единичный рефлекс незначительной интенсивности, относящийся к оксиду железа Fe_2O_3 , который практически не будет негативно сказываться на каталитической активности нанопорошка в силу наличия Fe^{3+} . Феррит цинка, согласно данным РФА (рис. 1б), представляет собой однофазный образец.

Средний размер ОКР частиц NiFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 , рассчитанный с использованием формулы Дебая—Шеррера, составляет 31 ± 2 и 32 ± 2 нм соответственно.

Для синтезированных шпинелей, согласно данным РЭМ, характерна высокопористая микроструктура с развитой поверхностью (рис 2). Образование развитой пористой структуры связано с обильным выделением газообразных продуктов (прежде всего CO , CO_2) в ходе окислительно-восстановительного процесса горения, что свойственно нанопорошкам, получаемым методом цитратного горения. Поверхность феррита никеля имеет “кораллоподобную” структуру, вытянутые кристаллиты проявляют ярко выраженную агломерацию (рис. 2а). На микрофотографии феррита цинка (рис. 2б) видно, что он образует достаточно крупные агрегаты пластинчатых кристаллитов.

Методом энергодисперсионного анализа в синтезированных порошках ферритов никеля и цинка подтверждено присутствие элементов Ni, Fe, O и Zn, Fe, O соответственно в атомном соотношении приблизительно 1 : 2 : 4 (рис. 3).

По данным ПЭМ, порошок феррита никеля (рис. 4) представлен наночастицами преимущественно сферической формы, некоторые частицы имеют огранку, выражена агломерация. Преобладающее число наночастиц имеют размер в интервале от 20 до 60 нм, присутствуют отдельные частицы диаметром

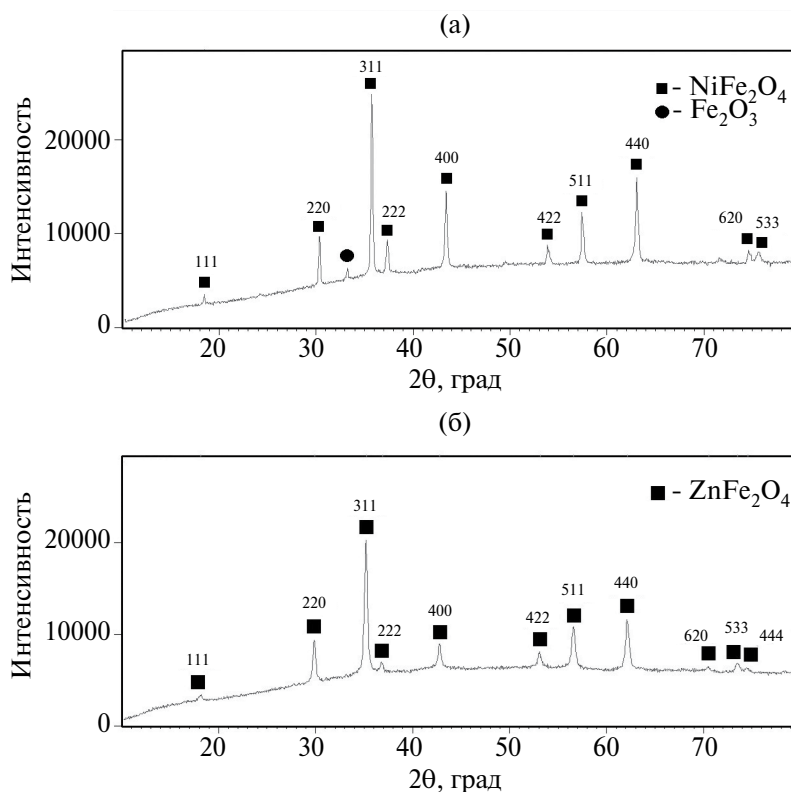


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NiFe_2O_4 (а) и ZnFe_2O_4 (б), синтезированных цитратным методом (карточки JCPDS № 54-0964 и № 82-1042.)

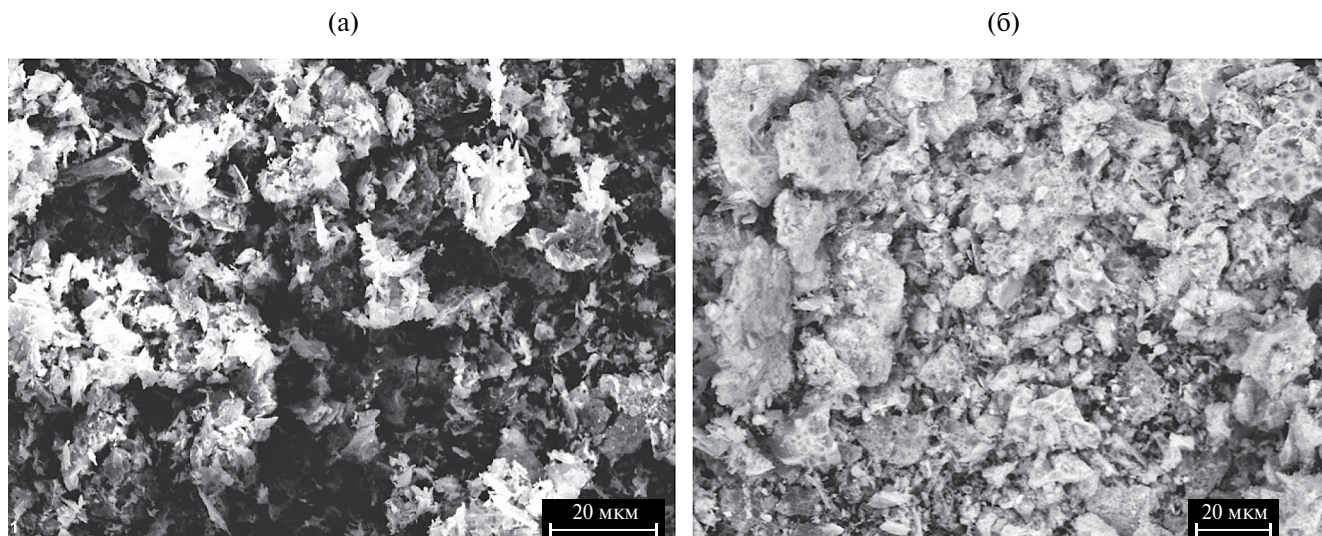


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов NiFe_2O_4 (а) и ZnFe_2O_4 (б).

90–100 нм, средний размер составляет 38 ± 3 нм. Расчетные значения ОКР, по данным РФА, в целом коррелируют с результатами ПЭМ. Синтезированный образец феррита цинка представлен частицами, имеющими отчетливо различимые грани, размером преимущественно менее 60 нм, присутствуют отдельные частицы до 90 нм с умеренной агломерацией. Для феррита цинка дисперсия по размерам

основной фракции частиц составляет 30–60 нм, средний размер частиц – 49 ± 3 нм.

Экспериментально показано, что синтезированные методом цитратного горения нанопорошки ферритов никеля и цинка выступают достаточно эффективными катализаторами реакции окисления МС (рис. 5).

Так, концентрация МС в присутствии феррита цинка через 1 ч после начала реакции уменьшается в 6 раз, через 2 ч – в 10 раз. При этом в отсутствие катализатора после 2 ч реакции концентрация красителя уменьшается только на 47% (рис. 5а). Для феррита никеля каталитическая активность выражена несколько слабее: через 60 мин концентрация МС становится меньше в 5 раз, через 2 ч – в 6 раз, то есть значимое замедление в сравнении с ферритом цинка наблюдается на развитом этапе процесса.

Кинетические кривые окислительной деструкции МС соответствуют псевдопервому порядку реакции. Оценка констант скоростей проводилась путем линеаризации кинетических зависимостей в логарифмических координатах (рис. 5б). Константа скорости окислительной деструкции МС в присутствии ZnFe_2O_4 составила 0.0207 мин^{-1} , в присутствии NiFe_2O_4 – 0.0150 мин^{-1} , что сопоставимо, например, с данными [29, 30]. Стоит отметить, что в случае феррита никеля [29] данные получены для менее концентрированного раствора МС (0.02 г/л) при значительно большей мощности УФ-излучения (120 Вт). В отсутствие катализатора константа скорости реакции была на порядок меньше и составила 0.0044 мин^{-1} .

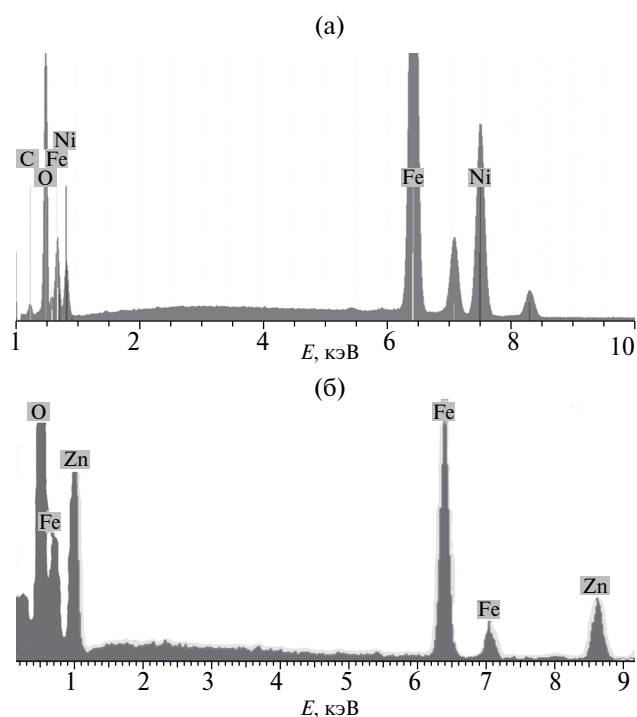


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры образцов NiFe_2O_4 (а) и ZnFe_2O_4 (б).

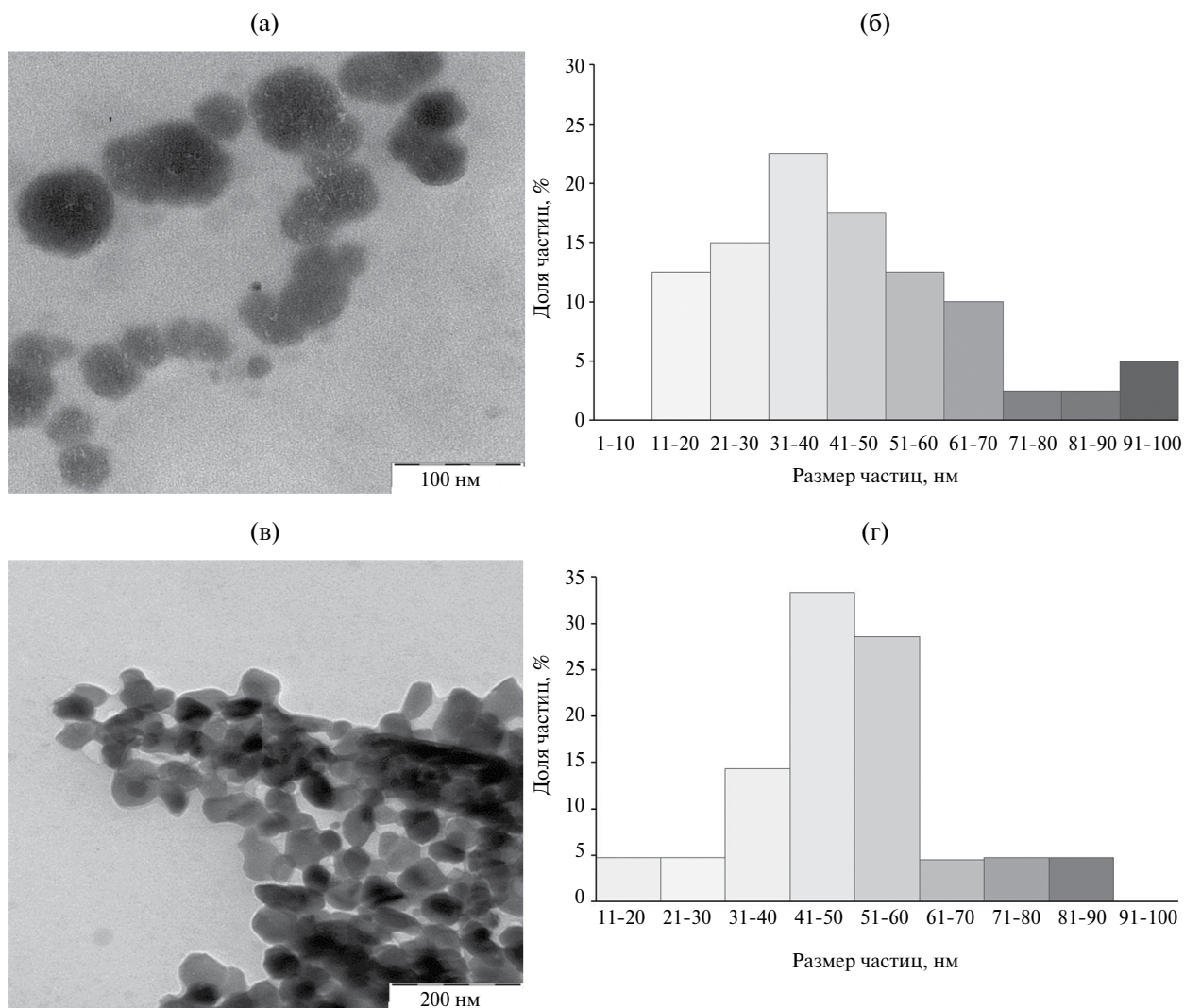
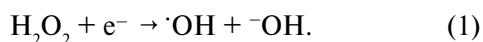


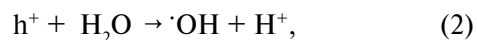
Рис. 4. ПЭМ-изображения (а, в) и гистограммы распределения частиц по размерам (б, г) образцов NiFe₂O₄ и ZnFe₂O₄ соответственно.

Степень деструкции красителя без катализатора через 2.5 ч реакции составила 47%. Введение в систему наноразмерного катализатора NiFe₂O₄ увеличивает степень деструкции МС до 92%, в случае ZnFe₂O₄ степень деструкции возрастает до 95% (рис. 6).

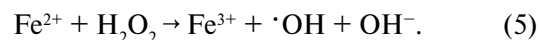
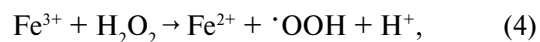
При освещении ферритов происходит генерация свободных электронов (e⁻) в зоне проводимости и дырок (h⁺) в валентной зоне. Фотогенерированный электрон может взаимодействовать с молекулой пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов:



Фотогенерированная дырка h⁺ может реагировать с водой или гидроксильным ионом с образованием гидроксильных радикалов:



Авторы [31] связывают формирование свободных гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$ с активностью ионов Fe²⁺, а образование пергидроксильных радикалов $\cdot\text{OOH}$ — преимущественно с активностью Fe³⁺. Тетраэдрические центры Fe³⁺ вследствие электроноакцепторных свойств способствуют (реакция (4)) образованию активных центров Fe²⁺ (реакция (5)):



Согласно [18, 22, 31], ионы Fe³⁺ восстанавливаются до степени окисления 2+ гидропероксильным радикалом или супероксидным радикалом:

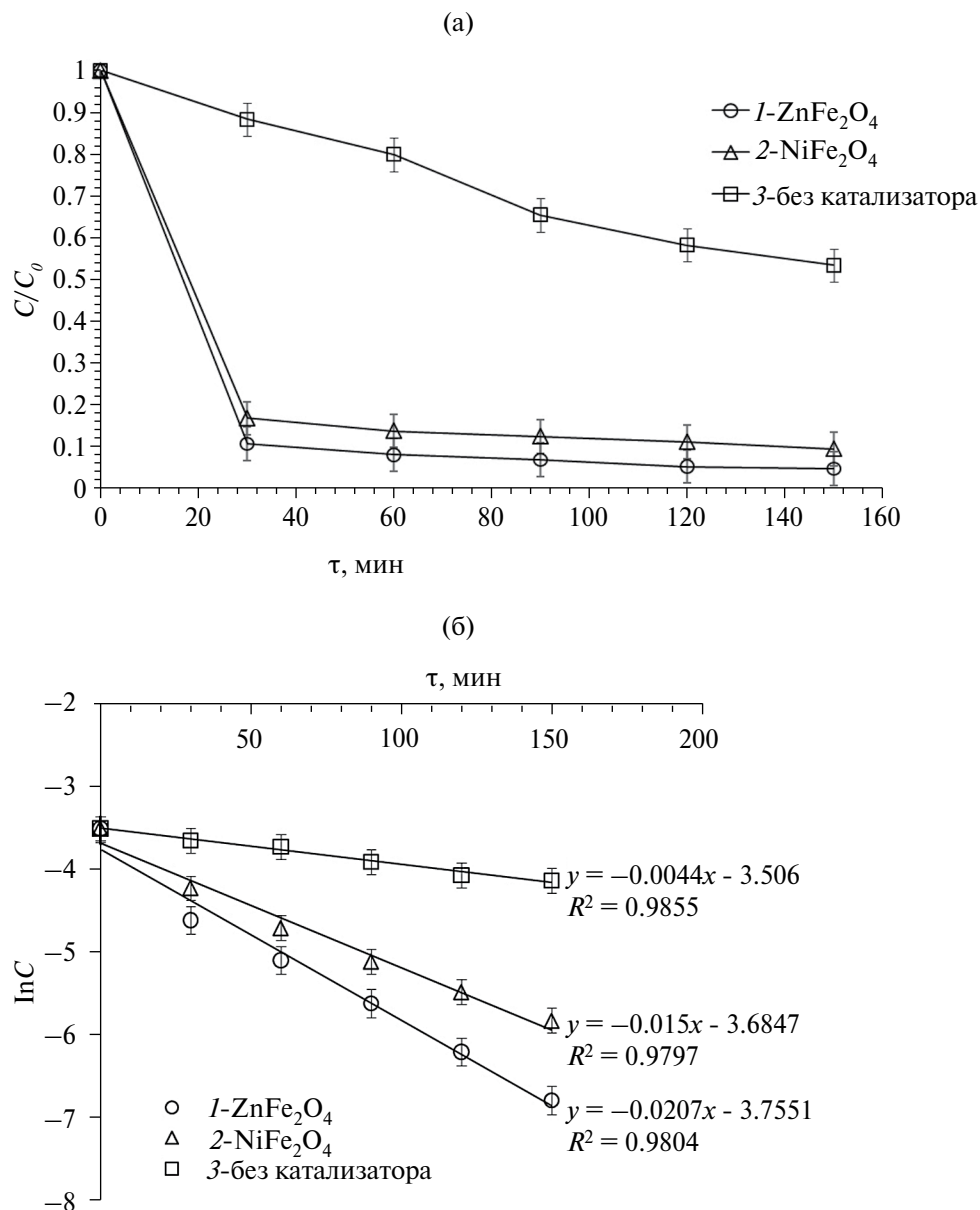
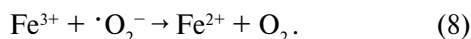
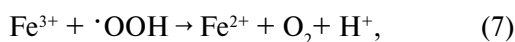
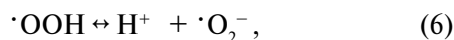
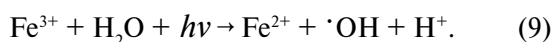


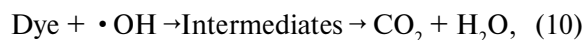
Рис. 5. Кинетические кривые окислительной деструкции МС в координатах C/C_0 – τ (а) и $\ln C$ – τ (б): 1 – в присутствии ZnFe₂O₄, 2 – в присутствии NiFe₂O₄, 3 – без катализатора.



При освещении возможно образование дополнительных гидроксильных радикалов по реакции



Радикалы-окислители вступают во взаимодействие с молекулами красителя и окисляют их в общем виде по следующим схемам:



Структурная формула МС позволяет предположить наличие ряда активных центров, которые могут участвовать во взаимодействии с образующимися активными окислителями: диметиламиногруппы, гетероатомы азота и серы и π -система гетероцикла. В случае катионной формы красителя, используемой в данном исследовании, локализация избыточного заряда происходит с наиболь-

шей вероятностью на атоме азота в ненасыщенной диметиламиногруппе $=N(CH_3)_2$ и в меньшей степени — вблизи гетероатомов азота и серы [32].

При смене видимого света на УФ-излучение наблюдается рост констант скоростей окисления и степеней деструкции МС. При естественном освещении константы скорости окислительной деструкции МС в присутствии ферритов цинка и никеля составляют 0.0178 и 0.0063 мин⁻¹, а степени деструкции — 85 и 61% соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что константы скорости реакции при УФ- и естественном освещении в присутствии феррита цинка достаточно близки, тогда как для феррита никеля константа возрастает практически в 2.5 раза при переходе от видимого света к УФ, степень деструкции при этом увеличивается на 31%. Можно предположить, что это связано с меньшей шириной запрещенной зоны $NiFe_2O_4$ (1.6 эВ) в сравнении с $ZnFe_2O_4$ (1.9 эВ) [33] и интенсификацией реакций (1)–(3) за счет значительного увеличения фотогенерированных электронов и дырок. Для феррита цинка, видимо, больший вклад в образование активных гидроксильных радикалов вносит взаимодействие H_2O_2 с ионами Fe^{2+} , образовавшимися по реакциям (7), (8), поскольку для $ZnFe_2O_4$ характерна структура нормальной шпинели, когда ионы Fe^{3+} предпочтительно занимают октаэдрические позиции, тогда как для $NiFe_2O_4$ со структурой обратной шпинели значительная часть ионов Fe^{3+} находится в тетраэдрических позициях.

Несмотря на несколько больший размер частиц феррита цинка по сравнению с частицами феррита никеля, степень деструкции красителя и константа

скорости реакции окисления при использовании в качестве катализатора $ZnFe_2O_4$ (95% и 0.0207 мин⁻¹) несколько выше, нежели в случае $NiFe_2O_4$ (92% и 0.0150 мин⁻¹). Аналогичный факт большей константы скорости окисления МС в присутствии феррита цинка как катализатора в сравнении с ферритом никеля установлен в [25] при дисперсии размеров частиц обоих ферритов в интервале 15–30 нм. Авторы делают вывод об отсутствии линейной корреляции между размером частиц, площадью удельной поверхности ферритов и скоростью каталитической реакции. Это подтверждается и данными [34], где для $MgFe_2O_4$ в случае образца феррита с большим размером кристаллитов и меньшими размерами пор характерна значительно большая константа скорости фотокаталитической реакции окисления красителя МС.

Авторами [35] на примере ряда шпинелей установлена линейная зависимость константы скорости реакции минерализации щавелевой кислоты от плотности поверхностных гидроксильных групп на катализаторе, образование которых связывают с первоначальным возникновением поверхностных комплексов на активных центрах Fe^{3+} . Согласно [18], октаэдрические катионы более активны в каталитических процессах по сравнению с тетраэдрическими, поэтому распределение ионов Fe^{3+} по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям также влияет на каталитическую активность ферритов цинка и никеля. Несколько бо́льшая каталитическая активность феррита цинка может быть связана и с возможно более выраженной комбинацией фотогенерированных пар e^-/h^+ у

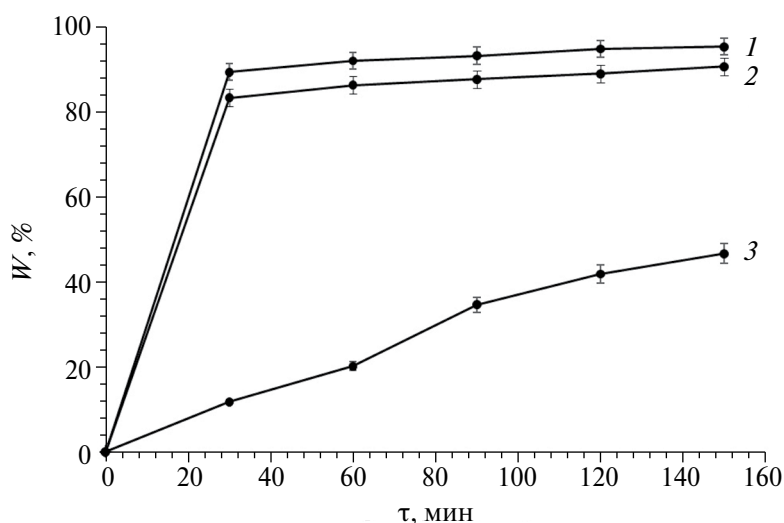


Рис. 6. Степень деструкции красителя метиленового синего в присутствии феррита цинка (1), в присутствии феррита никеля (2), без катализатора (3).

феррита никеля вследствие меньшей ширины за-
прещенной зоны последнего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом цитратного горения синтезированы
нанопорошки ферритов никеля и цинка со струк-
турой шпинели (данные РФА) с высокоразвитой
пористой поверхностью (данные РЭМ) со сред-
ним размером частиц 38 ± 3 и 49 ± 3 нм (данные
ПЭМ) соответственно. Установлена высокая ката-
литическая активность нанодисперсных NiFe_2O_4 и
 ZnFe_2O_4 в фентоноподобной реакции окисления
красителя МС. Степень окислительной деструк-
ции МС без катализатора составляет 47%, в при-
сутствии наноразмерных катализаторов NiFe_2O_4
и ZnFe_2O_4 увеличивается до 92% и 95% соответ-
ственно. Выявлена зависимость каталитической
активности ферритов-шпинелей от типа освеще-
ния реакционной системы, которая наиболее ярко
выражена у феррита никеля.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований частично получены
на оборудовании Центра коллективного пользова-
ния научным оборудованием Воронежского госу-
дарственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда № 23-23-00122,
<https://rscf.ru/project/23-23-00122/>.

(The study was supported by a grant from the
Russian Science Foundation № 23-23-00122,
<https://rscf.ru/project/23-23-00122/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта ин-
тересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manova E., Tsoncheva T., Paneva D., Mitov I., Tenchev K., Petrov L. Mechanochemically Synthesized Nano-Dimensional Iron–Cobalt Spinel Oxides as Catalysts for Methanol Decomposition // *Appl. Catal., A: Gen.* 2004. V. 277. № 1. P. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.002>
2. Kefeni K.K., Msagati A.M., Mamba B.B. Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications in Electronic Device // *Mater. Sci. Eng., B.* 2017. V. 215. P. 37–55. <https://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>
3. Petrova E., Kotsikau D., Pankov V., Fahmi A. Influence of Synthesis Methods on Structural and Magnetic Characteristics of Mg–Zn–Ferrite Nanopowders // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 473. P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.128>
4. Somnath S., Indu S., Kotnala R.K., Singh M., Kumar A., Dhiman P., Singh V.P., Verma K., Kumar G. Structural Magnetic and Mössbauer Studies of Nd-Doped Mg–Mn Ferrite Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 444. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.017>
5. Rao K.S., Nayakulu S.V.R., Varma M.C., Choudary G.S.V.R.K., Rao K.H. Controlled Phase Evolution and the Occurrence of Single Domain CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by PVA Assisted Sol-Gel Method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 451. № 1. P. 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>
6. Mittova I.Ya., Perov N.S., Tomina E.V., Pan'kov V.V., Sladkoyevtsev B.V. Multiferroic Nanocrystals and Diluted Magnetic Semiconductors a Base for Designing Magnetic Materials // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 13. P. 22–48. <https://doi.org/10.1134/S0020168521130033>
7. Winiarska K., Klimkiewicz R., Tylus W., Sobianowska-Turek A., Winiarski J., Szczygieł B., Szczygieł I. Study of the Catalytic Activity and Surface Properties of Manganese–Zinc Ferrite Prepared from Used Batteries // *J. Chem.* 2019. V. 2019. P. 5430904. <https://doi.org/10.1155/2019/5430904>
8. Ali Ramazania, Saeid Taghavi Fardooda, Zahra Hosseinzadeha, Fariba Sadrib, Sang Woo Jooc. Green Synthesis of Magnetic Copper Ferrite Nanoparticles Using Tragacanth Gumas a Biotemplate and Their Catalytic Activity for the Oxidation of Alcohols // *Iranian J. Catal.* 2017. V. 7. № 3. P. 181–185.
9. Saeid Taghavi Fardood, Ali Ramazani, Zahra Golfar, Sang Woo Joo. Green Synthesis of Ni–Cu–Zn Ferrite Nanoparticles Using Tragacanth Gum and their Use as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Polyhydroquinoline Derivatives // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. V. 31. P. e3823. <https://doi.org/10.1002/aoc.3823>
10. Thomas J., Thomas N., Girgsdies F., Beherns M., Huang X., Sudheesh V.D., Sebastiane V. Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Constant pH Co-Precipitation and their High Catalytic Activity in CO Oxidation // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 7356–7363. <https://doi.org/10.1039/c7nj00558j>
11. Sumathi S., Lakshmi Priya V. Structural, Magnetic, Electrical and Catalytic Activity of Copper and Bismuth Co-Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 2795–2802. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5860-z>

12. *Kiran V.S., Sumathi S.* Comparison of Catalytic Activity of Bismuth Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Combustion and Co-Precipitation method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 421. P. 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.068>
13. *Anantharamaiah P.N., Mondala S., Manasa K.S., Saha S., Maya Pai M.* Enhancing the Catalytic Activity of Recyclable Nanocrystalline NiFe_2O_4 by Replacing Ni by Cu // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 1220–1226. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.276>
14. *Hammouche J., Gaidi M., Columbus S., Omari M.* Enhanced Photocatalytic Performance of Zinc Ferrite Nanocomposites for Degrading Methylene Blue: Effect of Nickel Doping Concentration // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2021. V. 31. P. 3496–3504. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-01960-z>
15. *Kefeni K.K., Mamba B.B.* Photocatalytic Application of Spinel Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites in Wastewater Treatment: Review // *Sustainable Mater. Technol.* 2020. V. 23. P. e00140 <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
16. *Suresh R., Rajendran S., Kumar P.S., Vo D.-V.N., Cornejo-Ponce L.* Recent Advancements of Spinel Ferrite Based Binary Nanocomposite Photocatalysts in Wastewater Treatment // *Chemosphere.* 2021. V. 274. P. 129734. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129734>
17. *Tamer S. Saleh, Ahmad K. Badawi, Reda S. Salama, Mohamed Mokhtar M.* Mostafa Design and Development of Novel Composites Containing Nickel Ferrites Supported on Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes and Its Application in Water Remediation // *Materials.* 2023. V. 16. №6. P. 2170. <https://doi.org/10.3390/ma16062170>
18. *Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz B. F., Gargula R.* Spinel Cobalt(II) Ferrite-Chromites as Catalysts for H_2O_2 Decomposition: Synthesis, Morphology, Cation Distribution and Antistructure Model of Active Centers Formation // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 27517–27530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>
19. *Zekić E., Vuković Ž., Halkijev I.* Application of Nanotechnology in Wastewater Treatment // *Građevinar.* 2018. V. 70. № 04. P. 315–323. <https://doi.org/10.14256/JCE.2165.2017>
20. *Abdelbasir S. M., Shalan A. E.* An Overview of Nanomaterials for Industrial Wastewater Treatment // *Korean J. Chem. Eng.* 2019. V. 36. P. 1209–1225. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0306-y>
21. *Yang J., Hou B., Wang J., Tian B., Bi J., Wang N., Li X., Huang X.* Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. 424. <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
22. *Mondal N.J., Sonkar R., Boro B., Ghosh M.P., Chowdhury D.* Nanocrystalline Ni–Zn Spinel Ferrites: Size-Dependent Physical, Photocatalytic and Antioxidant Properties // *Nanoscale Adv.* 2023. V. 5. P. 5460. <https://doi.org/10.1039/D3NA00446E>
23. *Atashkar B., Rostami A., Rostami A., Zolfigol M.A.* NiFe_2O_4 as a Magnetically Recoverable Nanocatalyst for Odourless C–S Bond Formation via the Cleavage of C–O Bond in the Presence of S_8 under Mild and Green Conditions // *Appl. Organomet. Chem.* 2019. V. 33. № 3. P. e4691. <https://doi.org/10.1002/aoc.4691>
24. *Башикиров Ш.Ш., Либерман В.Б., Синяевский В.И.* Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1978. 182 с.
25. *Sharma R., Bansal S., Singhal S.* Tailoring the Photo-Fenton Activity of Spinelferrites (MFe_2O_4) by Incorporating Different Cations ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ and Co) in the Structure // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 6006–6018. <https://doi.org/10.1039/c4ra13692f>
26. *Томина Е.В., Куркин Н.А., Дорошенко А.В.* Синтез наноразмерного феррита кобальта и его каталитические свойства в фентоноподобных процессах // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 7. С. 727–732. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22070132>
27. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.
28. *Brandon D., Kaplan U.* Microstructure of Materials. Research and Control Methods. West Sussex: Wiley, 1999. P. 384.
29. *Ding C., Zhao H., Zhu X., Liu X.* Preparation of Cotton Linters' Aerogel-Based $\text{C/NiFe}_2\text{O}_4$ Photocatalyst for Efficient Degradation of Methylene Blue // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 12. P. 2021. <https://doi.org/10.3390/nano12122021>
30. *Anchieta C.G., Severo E.C., Rigo C., Mazutti M.A., Kuhn R.C., Muller E.I., Flores E.M.M., Moreira R.F.P.M., Foletto E.L.* Rapid and Facile Preparation of Zinc Ferrite (ZnFe_2O_4) Oxide by Microwave-Solvothermal Technique and its Catalytic Activity in Heterogeneous Photo-Fenton Reaction // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 160. P. 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.016>
31. *Maldonado A.C.M., Winkler E.L., Raineri M., Córdova A.T., Rodríguez L.M., Troiani H.E., Piscioti M.M., Mansilla M.V., Tobia D., Nadal M.S., Torres T.E., Biasi E.D., Ramos C.A., Goya G.F., Zysler R. D., Lima E.* Free-Radical Formation by the Peroxidase-Like Catalytic Activity of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{and Mn}$) Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 33. P. 20617–20627. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05371>

32. Овчинников О.В., Воробьева Р.П., Евлев А.Б., Квашина Н.В., Латышев А.Н., Утехин А.Н., Черных С.В., Смирнов М.С. Антистоксова люминесценция микрокристаллов твердых растворов $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ с адсорбированными молекулами органических красителей // Журн. прикл. спектроскопии. 2006. Т. 73. № 5. С. 592–596.
33. Ameta R., Solanki M.S., Benjamin S., Ameta S.C. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Chapter 6 – Photocatalysis. Wiley, 2018. P. 135–175.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
34. Лебедев Л.А., Теневич М.И., Попков В.И. Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков MgFe_2O_4 // Конденс. среды и межфаз. границы. 2022. Т. 24. № 4. С. 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>
35. Zhang F., Wei C., Wu K., Zhou H., Hu Y., Preis S. Mechanistic Evaluation of Ferrite AFe_2O_4 (A = Co, Ni, Cu, and Zn) Catalytic Performance in Oxalic Acid Ozonation // Appl. Catal., A: Gen. 2017. V. 547. P. 60–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.025>