

Лекція 6. «Зелений синтез» магнітних наночастинок шпінельної структури

Шпінельні ферити із загальною формулою AB_2O_4 мають захоплюючі магнітні та електричні властивості завдяки їх тепловій та хімічній стійкості.

Ферит нікелю ($NiFe_2O_4$) – один з найважливіших шпінельних феритів зі зворотною структурою шпінелі, що демонструє феримагнетизм, що бере свій початок від магнітного моменту з'єднувальних антипаралельних спінів іонів металів (Ni^{2+} і Fe^{3+}). У [1] створено простий метод автогоріння за допомогою альбуміну для синтезу частинок нанокристалічного фериту нікелю ($NiFe_2O_4$). Яєчний білок (альбумін), який використовується в процесі «зеленого» синтезу, відіграє роль палива в процесі автогоріння. Яєчний білок і подвійну дистильовану воду змішували у співвідношенні 3:1 для утворення гомогенного розчину шляхом енергійного перемішування при кімнатній температурі протягом 1 год. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ у мольному співвідношенні 1:2 повільно додавали до гомогенного розчину яєчного білка і енергійно перемішували при кімнатній температурі протягом 4 год. Потім змішаний розчин нагрівали на плиті при 80 °С протягом декількох годин, поки не був отриманий висушений прекурсор. Потім синтезований порошок прожарювали в муфельній печі при 600 °С протягом 3 год. Результати порошкової та ІЧ-спектроскопії вказували на те, що синтезовані наночастинок є однофазними та свідчать про кубічну структуру шпінелі з розміром частинок від 23 до 47 нм. Діелектричні властивості підготовлених зразків вимірювали двопробним методом для різних частот від 100 Гц до 1 МГц. Діелектрична константа і втрата частинки зменшуються зі збільшенням частоти прикладеного сигналу, тоді як змінна електропровідність збільшується зі збільшенням частоти.

У дослідженні [2] розроблено «зелений» метод синтезу магнітних наночастинок $CuFe_2O_4$ з використанням екстракту *Azadirachta indica*. Підготовлені наночастинок із середнім розміром 19,7 нм використовувались як ефективний каталізатор для окиснення різних арилових алканів при помірних умовах, що не містять розчинників, а саме прямого окиснення толуолу для отримання бажаної бензойної кислоти в м'яких, «зелених» та екологічно чистих умовах. Основними перевагами цього методу є проста підготовка, гетерогенна каталітична система, що підлягає переробленню, і

доброякісні умови реакції з хорошими виходами з високою селективністю по відношенню до кислоти (42-87%).

У роботі [3] синтезований нанорозмірний CoFe_2O_4 методом автоматичного горіння з використанням *Aloe vera*. Водні розчини $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та екстрагований розчин *Aloe vera* безперервно перемішували протягом 30 хв. Потім розчин поміщали на мішалку на 1 год. при кімнатній температурі, щоб отримати чисту гомогенну суміш. Екстракт рослинного листа діє як відновник і гелеутворювач, а нітрати в прекурсорах виконували роль окисників. Розчин поміщали в муфельну піч при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год. Розчин випаровувався і перетворювався на золу. Отриманий твердий порошок промивали етанолом і висушували в печі при $100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год. На мікрофотографіях FE-SEM було показано утворення бутоноподібної структури і отриманий розмір частинок становив приблизно 50-65 нм. Дослідження магнітних властивостей, а саме: намагніченість насичення, перемагнічене намагнічування та коерцитивність були вивчені з циклу М-Н і було встановлено, що вони складають: 72,23 emu/g, 31,29 emu/g, 1519 Oe відповідно. Крім того, масивна діелектрична константа, низькі діелектричні втрати та змінна провідність наночастинок CoFe_2O_4 залежали від частоти (100 Гц – 1 МГц), способу приготування та розміру зерна.

У дослідженні [4] наночастинки цинкового фериту ZnFe_2O_4 готували «зеленим» методом з використанням соку *Limonia acidissima* (деревне яблуко). Наночастинки ZnFe_2O_4 отримували, беручи $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ і $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ у співвідношенні 1:2 в 5 мл соку *Limonia acidissima* (відновник) і в 45 мл деіонізованої води. Реакційну суміш перемішували протягом 60 хв., щоб отримати гомогенний розчин. Потім розчин опромінювали у побутовій мікрохвильовій печі (2,54 ГГц при 900 Вт) протягом 15 хв. Отриманий продукт прожарювали при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 4 год. X-променева дифракція підтвердила утворення кубічної шпінельної кристалічної структури наночастинок ZnFe_2O_4 із середнім розміром кристалітів 20 нм. Дослідження магнітних властивостей показує високу намагніченість насичення підготовлених наночастинок ZnFe_2O_4 . Наночастинки ZnFe_2O_4 показали ефективну фотодеградацію для барвника блакитного Еванса та метиленового синього при опроміненні видимим світлом. Крім того, антибактеріальну активність підготовлених наночастинок

досліджували методом дифузії агарових лунок як проти грам-позитивних, так і грам-негативних бактеріальних штамів.

Ципрофлоксацин (CIP) є антибіотиком, який широко використовується для лікування інфекцій. Він здебільшого виводиться в неметаболізованій формі і потрапляє у воду через скидання стічних вод. Метою досліджень [5] є синтез $ZnFe_2O_4@CMC$ та вивчення його ефективності у видаленні CIP під час фотокаталітичного процесу. Автори успішно синтезували нанобіокомпозит $ZnFe_2O_4@CMC$ гідротермальним методом (CMC – карбоксиметилцелюлоза). Спочатку $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ у співвідношенні 2:1 розчиняли у 100 мл деіонізованої води. Потім до розчину додавали 0,5 г CMC і енергійно перемішували при кімнатній температурі. Згодом протягом години поступово додавали 6 г NaOH для отримання суспензії з рН=12. Через 30 хв. отримували суспензію темно-коричневого кольору і поміщали її в духовку при 160 °C на 20 год. Отриманий осад кілька разів промивали дистильованою водою та етанолом. Потім осад сушили при 60 °C протягом 2 год. Фотокаталітичну активність $ZnFe_2O_4@CMC$ оцінювали шляхом дослідження ефекту часу реакції (20-120 хв.), початкової концентрації CIP (5-30 мг/л), рН (3-11), дози фотокаталізатора (0,1-0,5 г). Оптимальними умовами максимальної ефективності видалення в синтетичних (87%) та реальних (79%) зразках були: рН=7, початкова концентрація CIP – 5 мг/л, доза фотокаталізатора – 0,3 г та час опромінення – 100 хв. Кінетичні дослідження показали, що фотокаталітична деградація CIP супроводжується кінетикою псевдо першого порядку. Новий магнітний нанобіокомпозит $ZnFe_2O_4@CMC$ продемонстрував хорошу хімічну стабільність та повторне використання після п'яти циклів.

У роботі [6] повідомлено про «зелений» синтез суперпарамагнітних наночастинок магнієвого фериту $MgFe_2O_4$ з використанням трагакант-гелю золь-гель методом без застосування будь-яких органічних хімікатів. 0,2 г трагакант-гелю додавали до 40 мл деіонізованої води і перемішували протягом 80 хв. при 70 °C до отримання прозорого гелевого розчину. Після цього 1 ммоль $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і 2 ммоль $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ додавали до цього розчину і поміщали на піщану баню при 75 °C при безперервному перемішуванні до утворення сухого гелю, який далі прожарювали при 600 °C протягом 4 год. Цей метод має безліч переваг: нетоксичний, економічний, менш трудомісткий та екологічно чистий підхід до синтезу

наночастинок MgFe_2O_4 . Магнітний аналіз показав, що MgFe_2O_4 мав суперпарамагнітну поведінку з намагніченістю насичення 14 emu/g при кімнатній температурі. Даний каталізатор проявляє високу фотокаталітичну активність для видалення малахітового зеленого барвника (98%) при опроміненні видимим світлом. Каталізатор може бути легко відновлений простим магнітним розділенням і може бути перероблений шість разів без істотних втрат фотокаталітичної активності.

У [7] нікель-мідні феритові наночастилки $[\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4 (x = 0, 0,5, 1)]$ готували методом горіння, використовуючи екстракт *Aloe barbadensis* як «зелений» відновник. 6,04 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 7,27 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 40,4 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у різних склянках з 50 мл подвійної дистильованої води та змішували все разом за допомогою магнітної мішалки. Далі готовий розчин змішували з 50 мл екстракту *Aloe barbadensis* і поміщали на плиту при 100 °C при рівномірному перемішуванні і випарювали до отримання високов'язкого гелю. Отриманий гель нагрівали до 180-200 °C. Після реакції автогоріння отримували темно-коричневий порошок, який прожарювали при 800 °C протягом 2 год. і охолоджували до кімнатної температури. X-променеві дифрактограми показали, що всі композиції з кубічною структурою шпінелі та розміром кристаліту 52 нм зменшувались до 29 нм після додавання нікелю в мідний ферит та до 35,85 нм для нікелевого фериту. Виміри намагніченості, отримані при кімнатній температурі, виявили м'яку феромагнітну поведінку та намагніченість насичення, значення коерцитивності зросло із заміщенням нікелю. Було проведено дослідження антибактеріальної активності проти *Escherichia coli*, *Klebsilla pneumonia*, *Staphylococcus aureus* та *Bacillus subtilis* за допомогою дифузійного методу. Результати показали підвищену активність при додаванні нікелю до мідного фериту.

У дослідженні [8] синтезувались наночастилки кобальтового фериту та наночастилки кобальтового фериту, легованого сріблом, $\text{Ag}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4 (x = 0, 0,005, 0,01, 0,02)$, методом золь-гель автогоріння за допомогою хімічного та «зеленого» (рис. 12) синтезу, використовуючи екстракт насіння тульси (*Ocimum sanctum*) і зубчики часнику (*Allium sativum*). X-променева дифрактограма підтверджує, що підготовлені зразки є кристалічними і мають кубічну шпінельну (зворотну) структуру. Магнітні вимірювання при кімнатній температурі показують, що значення намагніченості насиченості для зразків, отриманих із застосуванням

екстракту насіння тульси (49,72 ету/г) та хімічним синтезом (49,95 ету/г), значно вищі, ніж ті, що отримані за допомогою екстракту часнику (28,89 ету/г). Досліджено антибактеріальну активність усіх підготовлених зразків проти грам-позитивних та грам-негативних штамів. Зразки мали хорошу антибактеріальну активність: вони були ефективнішими проти грам-позитивного бактеріального штаму, ніж для грам-негативного бактеріального штаму, в основному через різницю в їх клітинній стінці.



Рис. 12. Схема «зеленого» синтезу Ag-допованих наночастинок CoFe_2O_4 [8].

Atrak et al. [9] синтезували шпінельні ферити $\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,5, 1, 1,5$) за допомогою «зеленого» золь-гель методу з використанням трагакантного гелю. 0,2 г трагакантного гелю розчиняли в 40 мл деіонізованої води при 75 °C і перемішували до утворення прозорого гелевого розчину. Далі пропорційні кількості $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ додавали до розчину гелю при перемішуванні і контейнер ставили на піщану баню, температуру якої підтримували на рівні 80 °C при постійному перемішуванні протягом 10 год. до досягнення гірчичного кольору. Отриманий продукт прожарювали при 700 °C протягом 4 год. для отримання нанокристалічних частинок. Спостерігається, що розмір кристаліту зменшується зі збільшенням

концентрації Al^{3+} . Дослідження енергетичного розриву оптичних смуг у зразках показують, що значення ширини забороненої зони збільшується з 2,55 до 2,67 еВ за рахунок збільшення дозування Al^{3+} . Фотокаталітичну активність оцінювали при деградації барвника прямого синього 129 (DB129) як модельну реакцію забруднення навколишнього середовища при опроміненні видимим світлом. Виходячи з результатів, існує пряма кореляція між фотокаталітичною активністю та кількістю Al: каталізатор з $x = 1,5$ ілюструє кращу деградацію (94%), ніж каталізатор з $x = 1$ (88%) і $x = 0,5$ (79%).

Автори [10] методом спалювання готували наноструктуровані Zn-доповані кобальтові ферити $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (де x становить від 0,0 до 0,6 з кроком 0,2), використовуючи сир як «зелене» паливо. Нітрати металів $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ і $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ розчиняли у 2,5 мл сиру і безперервно перемішували протягом 30 хв. до отримання однорідної суміші. Суміш витримували в попередньо розігрітій до 500 °С муфельній печі протягом 5 хв. Отриманий порошок прожарювали при 650 °С протягом 5 год. З X-променевих дифрактограм видно, що ці наноматеріали мають середній розмір кристалітів у діапазоні ~12-21 нм із зворотною кубічною шпінельною структурою. Вібраційні режими розтягування тетраедричної (582 cm^{-1}) та октаедричної (385 cm^{-1}) ділянок (метало-кисневі зв'язки) були підтверджені ІЧ-спектрами. Дослідження фотодеградації отриманих наночастинок оцінювали для деградації барвників конго червоний і блакитний Еванс при опроміненні видимим світлом. Чисті $CoFe_2O_4$ та Zn-доповані наночастинок $CoFe_2O_4$ (рис. 13) обстежувались як на грам-позитивні (*Staphylococcus aureus*), так і на грам-негативні (*Salmonella typhi*) бактерії для антибактеріальних досліджень. Грам-негативна бактерія *Salmonella typhi* проявляє високу антибактеріальну активність із зоною інгібування Zn-допованого $CoFe_2O_4$ (22 мм), порівняно з чистим $CoFe_2O_4$ (16 мм). Отримані наночастинок придатні для оптоелектронних, фотокаталітичних та фармацевтичних застосувань.

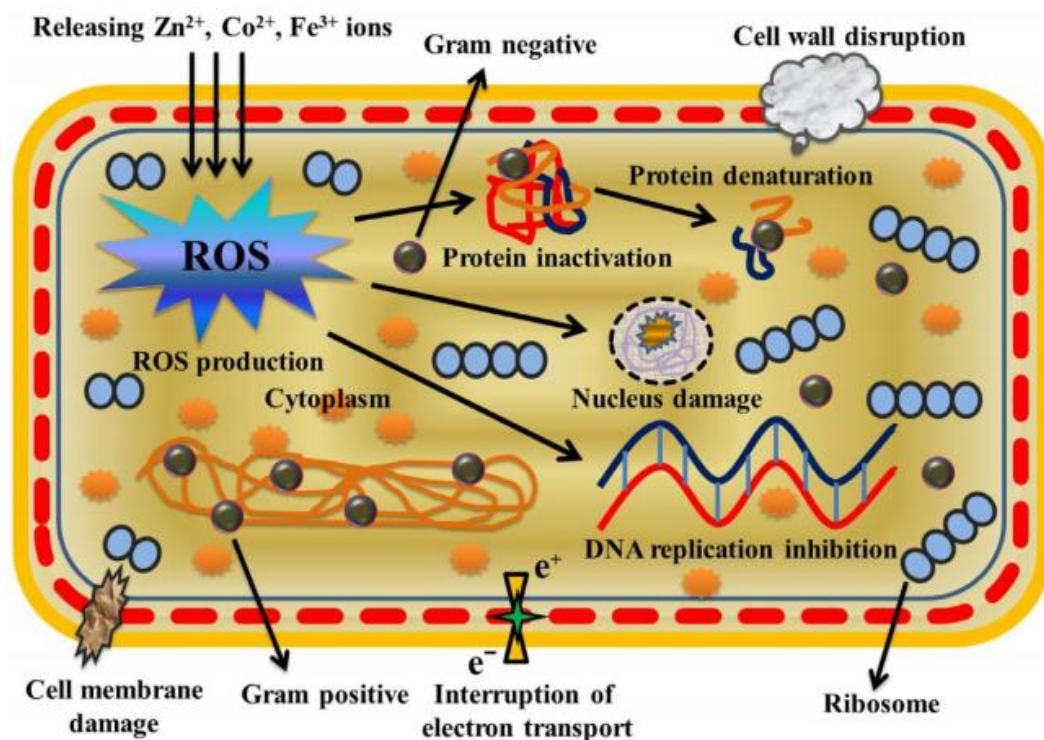


Рис. 13. Можливий механізм реакції антибактеріальної активності Zn-допованих наночастинок кобальтових феритів $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ [10].

Автори [11] магнітні наночастинок $MgFeCrO_4$ отримали у шпінельній структурі методом «зеленого» золь-гель синтезу. Трагакант-гель використовували для забезпечення комфортного, природного та недорогого золь-гель-методу, який не містить ПАР та органічних розчинників. Розчин, що містив 40 мл деіонізованої води та 0,2 г трагакантного гелю, додавали в ємність 100 мл і перемішували при 70 °C протягом 80 хв. для отримання однорідного гелевого розчину. Потім по 1 ммоль кожного з прекурсорів ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) додавали до розчину гелю при енергійному перемішуванні і контейнер переносили на піщану баню. Далі реакційну суміш нагрівали до 75 °C і перемішували протягом 10 год. В результаті була отримана смола коричневого кольору, яку прожарювали на повітрі протягом 4 год. при температурі 600 °C для отримання магнітних наночастинок $MgFeCrO_4$. X-променеві дифрактограми підтвердили утворення шпінельних кубічних магнітних наночастинок $MgFeCrO_4$. Вивчено унікальну фотокаталітичну активність магнітних наночастинок $MgFeCrO_4$ для швидкої деградації барвника прямого чорного 122 (DB122) у водному розчині при опроміненні видимим світлом. Фотокаталітична активність нанокаталізатора $MgFeCrO_4$ досягається завдяки синергетичному ефекту

серед елементів Mg, Fe, Cr у структурі шпінелі. Цей нанокаталізатор є гетерогенним каталізатором (нерозчинним у воді) і стабільним під час фотодеградації. Результати показали, що 96% барвника DB122 були деградовані лише за 60 с. Кінетика деградації DB122 узгоджується з кінетичною моделлю псевдо першого порядку. Магнітні наночастинки MgFeCrO_4 демонструють відмінну повторність використання для деградації барвника DB122, оскільки фотокаталізатор не проявляв значного зниження своєї активності навіть після чотирьох застосувань. Синтезовані магнітні наночастинки MgFeCrO_4 мають багатообіцяючий потенціал до використання у електричних та оптичних системах, косметології, екології та інших широко поширених програмах.

Література

- [1] P.A. Udhaya, M. Meena, Albumen Assisted Green Synthesis of NiFe_2O_4 Nanoparticles and Their Physico-Chemical Properties, *Mater. Today Proc.* 9 (2019) 528–534. doi:10.1016/J.MATPR.2018.10.372.
- [2] A. Al-Hunaiti, N. Al-Said, L. Halawani, M.A. Haija, R. Baqaien, D. Taher, Synthesis of magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles as green catalyst for toluene oxidation under solvent-free conditions, *Arab. J. Chem.* (2020). doi:10.1016/j.arabjc.2020.01.017.
- [3] K.L. Routray, S. Saha, D. Behera, Green synthesis approach for nano sized CoFe_2O_4 through aloe vera mediated sol-gel auto combustion method for high frequency devices, *Mater. Chem. Phys.* 224 (2019) 29–35. doi:10.1016/J.MATCHEMPYS.2018.11.073.
- [4] M. Madhukara Naik, H.S. Bhojya Naik, G. Nagaraju, M. Vinuth, H. Raja Naika, K. Vinu, Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles in Limonia acidissima juice: Characterization and their application as photocatalytic and antibacterial activities, *Microchem. J.* 146 (2019) 1227–1235. doi:10.1016/j.microc.2019.02.059.
- [5] M. Malakootian, A. Nasiri, A. Asadipour, E. Kargar, Facile and green synthesis of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{CMC}$ as a new magnetic nanophotocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous media, *Process Saf. Environ. Prot.* 129 (2019) 138–151. doi:10.1016/j.psep.2019.06.022.
- [6] V.F. Saeid Taghavi Fardood*, Farzaneh Moradnia, Miad Mostafaei, Zolfa Afshari, S. Ganjkanlu, Biosynthesis of MgFe_2O_4 magnetic nanoparticles

and their application in photodegradation of malachite green dye and kinetic study, *Nanochem Res.* 4 (2019) 86–93. doi:10.22036/ncr.2019.01.010.

- [7] B. Gayathri Manju, P. Raji, Green Synthesis of Nickel–Copper Mixed Ferrite Nanoparticles: Structural, Optical, Magnetic, Electrochemical and Antibacterial Studies, *J. Electron. Mater.* 48 (2019) 7710–7720. doi:10.1007/s11664-019-07603-x.
- [8] P. Mahajan, A. Sharma, B. Kaur, N. Goyal, S. Gautam, Green synthesized (*Ocimum sanctum* and *Allium sativum*) Ag-doped cobalt ferrite nanoparticles for antibacterial application, *Vacuum.* 161 (2019) 389–397. doi:10.1016/j.vacuum.2018.12.021.
- [9] K. Atrak, A. Ramazani, S. Taghavi Fardood, Eco-friendly synthesis of $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Al_xFe_{2-x}O_4$ magnetic nanoparticles and study of their photocatalytic activity for degradation of direct blue 129 dye, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 382 (2019) 111942. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.111942.
- [10] M. Madhukara Naik, H.S. Bhojya Naik, G. Nagaraju, M. Vinuth, K. Vinu, R. Viswanath, Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies, *Nano-Structures and Nano-Objects.* 19 (2019) 100322. doi:10.1016/j.nanoso.2019.100322.
- [11] F. Moradnia, S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, V.K. Gupta, Green synthesis of recyclable $MgFeCrO_4$ spinel nanoparticles for rapid photodegradation of direct black 122 dye, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 392 (2020) 112433. doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112433.