

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ В УСЛОВИЯХ
РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ ТИПА “ТОПЛИВА”
НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ**

© 2023 г. М. А. Гаврилова^{1, *}, Д. А. Гаврилова¹, И. С. Кондрашкова¹, А. А. Красилин^{1, 2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: amonrud@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 10.03.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Никель-цинковые ферриты, обладающие ярко выраженными ферромагнитными и полупроводниковыми свойствами, могут быть использованы в качестве перспективных магнитоуправляемых фотокатализаторов для очистки водных сред от органических загрязнителей. Величина удельной площади поверхности в значительной степени влияет на фотокаталитические свойства материала, поэтому возможность ее контроля и варьирования на этапе синтеза представляет большой научный и технический интерес. В представленной работе нанокристаллический феррит состава $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ получен в условиях растворного горения с использованием различных видов органического “топлива” в качестве основного фактора, влияющего на формирование удельной площади поверхности, и последующей термической обработкой на воздухе при температуре 500°C в течение 2-х часов. Методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы кристаллическая структура, химический состав и морфология $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$. Значения удельной площади поверхности синтезированных нанопорошков рассчитаны на основании проведенного метода жидкофазной адсорбции из раствора метиленового синего и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Результаты рентгенофазового анализа показали, что происходит формирование однофазного нанокристаллического продукта со структурой шпинели, где средний размер кристаллитов варьируется в пределах 11–23 нм и находится в обратной зависимости от величины удельной площади поверхности, соответственно, после реакции с янтарной кислотой – 39.1 м²/г и с глицином – 20.2 м²/г. Установлено, что выбор “топлива” в значительной степени влияет на формирование нанокристаллов и удельной площади поверхности образцов, а использованный подход позволяет осуществлять контроль ее значений.

Ключевые слова: никель-цинковый феррит, растворное горение, нанокристаллы, жидкофазная адсорбция

DOI: 10.31857/S013266512260090X, **EDN:** SGPCMI

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе наноразмерных ферритов переходных металлов типа шпинели, помимо основного своего прикладного направления в сфере производства электромагнитной керамики [1–3], находят все большее применение в других областях,

таких как изготовление сорбентов, катализаторов и фотокатализаторов благодаря сравнительно высоким значениям удельной площади поверхности ($10\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$) и полупроводниковым свойствам [4–7].

Нанокристаллические никель-цинковые ферриты, в частности феррит состава $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обладают малой шириной запрещенной зоны ($1.4\text{--}1.7\text{ эВ}$) [4, 7], ферромагнитными свойствами: высоким значением магнитной проницаемости и низким числом магнитных потерь [8–11], что делает их перспективными материалами для магнитоуправляемых фотокатализаторов. Особый интерес представляет поиск фотокатализаторов, используемых в видимом диапазоне излучения с целью очистки сточных вод от органических загрязнителей, а также возможность быстрого и безопасного удаления отработавшего материала из среды под действием магнитного поля [4, 12–15]. Известно, что фотокаталитическая активность определяется не только удельной площадью поверхности, но и сильно зависит от особенностей строения поверхности, химического состава и формы частиц, из которых состоит катализатор [7, 14, 16]. Поскольку процессы адсорбции и гетерогенного фотокатализа протекают на поверхности материалов, то их фотокаталитические свойства во многом зависят от удельной площади поверхности и морфологии. Так, в работе [7] наибольшую фотокаталитическую активность демонстрируют образцы никель-цинкового феррита с пористой структурой поверхности и большими значениями $S_{\text{уд}}$. Также в работе показано, что более высокое содержание Ni в составе феррита способствует уменьшению ширины запрещенной зоны и, следовательно, улучшению фотокаталитических свойств [7]. Изменение значений удельной площади поверхности может быть обусловлено различной формой частиц материала, как показано в работе [16], где в качестве фотокатализатора использовали CaTiO_3 . Фотокаталитическая способность различных образцов CaTiO_3 связана с их адсорбционной емкостью и соответствующими значениями $S_{\text{уд}}$, которые зависели от формы частиц, обеспечивающих разную степень контакта поверхности материала с загрязнителем. Изучение влияния этих факторов в комплексе является актуальной задачей, которая во многом решается путем регулирования параметров синтеза.

Нанокристаллы ферритов различного состава, в том числе никель-цинковые, можно получать различными методами растворной химии: гидротермальным [15, 17], золь-гель [18], гидротермально-микроволновой обработкой [14, 19], соосаждением [11] и другими методами [3, 4, 20]. Однако, данные методы либо не позволяют получать однофазные продукты за счет примесей осадителя, “старения осадка”, взаимодействия частиц с растворителем, либо не дают узкого распределения частиц по размерам из-за их агрегации и полидисперсности, и требуют больших временных и технологических затрат. Одним из наиболее распространенных способов получения нанокристаллических порошков сложных оксидов, в том числе на основе ферритов различного состава, является метод растворного горения за счет возможности осуществления контроля структуры, размеров кристаллитов и их морфологии, а также простоты аппаратного оформления, низких энергозатрат и быстроты проведения процесса [1, 3, 21–23]. Кроме того, за счет практически полного выгорания органического “топлива” конечный продукт не загрязнен промежуточными соединениями, малая продолжительность и волнообразный характер процесса горения препятствуют рекристаллизации формирующихся наночастиц, а равномерное распределение компонентов по всему объему реакционной смеси обеспечивает более однородное распределение кристаллитов по размерам. Известно, что величина удельной площади поверхности находится в обратной зависимости от среднего размера частиц, и эти характеристики оказывают существенное влияние на функциональные свойства фотокаталитических материалов [7, 16, 24]. Ключевыми факторами, влияющими на формирование продуктов с высокой удельной площадью поверхности в условиях растворного горения, являются

температура в зоне реакции горения, продолжительность процесса, выделяемые в ходе него теплота и количество газообразных продуктов, а также устойчивость металл-органических комплексов [22, 25], которые напрямую зависят от выбора органического “топлива”. Уменьшение удельной площади поверхности и рост размеров кристаллитов происходит за счет рекристаллизации с увеличением температуры в зоне реакции и продолжительности процесса горения. Количество газов, образующихся в ходе реакции горения, напрямую зависит от молекулярной массы и мольной доли используемого органического “топлива” в реакционной смеси, выбор которого может привести к образованию различной морфологии поверхности, что сильно влияет на значения $S_{уд}$ и адсорбционные свойства конечного продукта [22].

Данная работа посвящена изучению формирования нанокристаллов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ в условиях растворного горения с использованием различных видов органического “топлива”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанопорошков $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ в качестве исходных реагентов использовали в стехиометрических соотношениях $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“х. ч.”), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”) и различные восстановители: аскорбиновая – $C_6H_8O_6$, лимонная – $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, винная – $C_4H_6O_6$, янтарная – $C_4H_6O_4$, аминокусусная (далее глицин) – H_2NCH_2COOH кислоты и мочевины – $(NH_2)_2CO$ категории “х. ч.”. Массы навесок нитратов металлов и органического “топлива” в реакционной смеси были рассчитаны аналогично уравнениям химических реакций, представленным в статьях [21, 26]. Мольное количество восстановителя по отношению к окислителю (R/N), в качестве которого выступали нитрат-группы, определяли исходя из стехиометрии Red/Ox-реакций по формуле (1):

$$R/N = \frac{\nu(R)}{\sum \nu(NO_3^-)}, \quad (1)$$

где $\nu(R)$ – мольное количество восстановителя, $\sum \nu(NO_3^-)$ – общее мольное количество нитрат-групп в солях. В соответствии с формулой (1), стехиометрическое соотношение R/N для аскорбиновой кислоты (*Asc*) составило 0.25, для лимонной (*Cit*), винной (*Tart*), янтарной кислот (*Suc*) – 0.3, 0.5, 0.8, для мочевины (*Ur*) и глицина (*Gly*) – 0.8 и 0.6.

К рассчитанным навескам нитратов металлов и использованного органического “топлива” добавляли минимально необходимое количество дистиллированной воды, достаточное для их полного растворения, при интенсивном перемешивании. Полученные растворы выпаривали до гелеобразного состояния с последующим самовоспламенением и волнообразным горением, сопровождающимся обильным выделением газообразных продуктов реакции. За счет этого образовывались сухие пенообразные структуры, которые измельчали до порошкообразного состояния и прокаливали в течение 2-х часов в муфельной печи при $T = 500^\circ C$ в воздушной атмосфере с целью удаления остатков органики.

Проведены исследования морфологии и элементного состава полученных порошков методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH, оснащенного приставкой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA x-act. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых образцов проводили на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения Rigaku SmartLab 3 (CuK_{α} , 40 кВ, 44 мА) расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием

Таблица 1. Приготовление растворов МС с различной концентрацией

Объем раствора МС, мл	Концентрация раствора МС $\times 10^4$, моль/л				
	C	C/2	C/4	C/6	C/12
20	3.00	1.50	0.75	0.50	0.25

пакета программ Rigaku SmartLab Studio II и базы данных ICDD PDF-2. Средний размер кристаллитов по всем кристаллографическим направлениям был рассчитан на основании уширения линий рентгеновской дифракции по формуле Шеррера [27]. Распределение кристаллитов по размерам получали методом полнопрофильного анализа (WPPM, Whole Powder Pattern Modelling) для рефлекса (311) с максимальной интенсивностью.

В представленной работе основными критериями для выбора потенциально эффективного фотокатализатора на основе нанокристаллического $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ и дальнейшей проверки его фотокаталитических свойств служили величина $S_{уд}$ и обуславливающая ее морфология порошка, которые способствуют более полной адсорбции загрязнителя на поверхности материала и повышению его фотокаталитической активности.

Удельную площадь поверхности образцов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ измеряли методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и жидкофазной адсорбции из раствора красителя метиленового синего (МС). Адсорбционно-структурный анализ проводили с помощью прибора Micromeritics ASAP 2020 на примере образца, полученного в реакции с аскорбиновой кислотой, для которого значение удельной площади поверхности рассчитано на основании модели БЭТ. Для применения метода жидкофазной адсорбции готовили 5 водных растворов МС различной концентрации, значения приведены в табл. 1. Для полученных чистых растворов красителя измеряли оптическую плотность в максимуме оптического поглощения при длине волны 665 нм [28] на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. На основании полученных данных строили калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от исходной концентрации МС $D = f(C_0)$.

К каждому раствору красителя добавляли 0.08 г $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, после чего суспензии подвергали воздействию ультразвуковой обработки в течение 30 мин для измельчения агломератов. Далее вновь измеряли оптическую плотность отфильтрованных растворов МС при 665 нм, спустя сутки адсорбции. После адсорбции с помощью калибровочного графика пересчитывали концентрацию красителя, и затем строили изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$, где C – равновесная концентрация красителя в растворе. Величину адсорбции Γ рассчитывали по формуле (2):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 , C – концентрации раствора МС до и после суток адсорбции соответственно, V – объем раствора красителя, m – масса адсорбента ($Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$).

По опытным данным рассчитана величина C/Γ и построена зависимость $C/\Gamma = f(C)$, линейный характер ($y = a + bx$) которой свидетельствует о применимости уравнения Ленгмюра (3):

$$\Gamma_{л} = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{kC + 1}, \quad (3)$$

где Γ_l , Γ_∞ – адсорбция Ленгмюра и предельная адсорбции соответственно, k – коэффициент в уравнении Ленгмюра. Коэффициенты Γ_∞ и k найдены из уравнения прямой $C/\Gamma = f(C)$ по формулам (4) и (5):

$$\Gamma_\infty = \frac{1}{b}, \quad (4)$$

$$k = \frac{1}{\Gamma_\infty a}. \quad (5)$$

Величина удельной площади поверхности каждого образца вычислена на основании построенных изотерм адсорбции Ленгмюра в соответствии с формулой (6):

$$S_{уд} = S_0 \Gamma_\infty N_A, \quad (6)$$

где $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности адсорбента, S_0 – площадь, занимаемая молекулой МС в насыщенном адсорбционном слое (принята за 0.65 нм^2) [29], N_A – число Авогадро.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В представленной работе успешно синтезировано соединение $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ методом растворного горения с использованием различных видов органических “топлив”. При синтезе используемые компоненты образуют металл-органические комплексы, которые при нагревании поэтапно разлагаются с обильным выделением тепла и газообразных продуктов: CO_2 , N_2 , $H_2O_{(пар)}$. Совокупность данных процессов оказывает непосредственное влияние на качественный и количественный состав образующихся продуктов. Таким образом, одним из рычагов воздействия на него является варьирование вида органического “топлива”.

По данным рентгеноспектрального микроанализа, состав всех синтезированных образцов близок к стехиометрическому (рис. 1).

Согласно данным рентгенофазового анализа, со всеми восстановителями был синтезирован однофазный кристаллический феррит как и в более ранней проделанной работе [26]. Дальнейшая термообработка не повлияла на фазовый состав образцов: получены однофазные нанокристаллы $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ структуры шпинели с кубической сингонией ($Fd3m$), соответствующие карточке ICSD #192882 (рис. 2). Изменение картины рентгеновской дифракции связано с процессом кристаллизации и изменением средних размеров частиц.

Средние размеры частиц (D), рассчитанные на основании уширения линий рентгеновской дифракции однофазных $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, варьировались в пределах нескольких десятков нанометров: $17 \pm 3 \text{ нм}$ для образца с участием в реакции аскорбиновой кислоты, $22 \pm 1 \text{ нм}$ – лимонной, $20 \pm 3 \text{ нм}$ – винной, $12 \pm 2 \text{ нм}$ – янтарной кислот, $11 \pm 1 \text{ нм}$ – мочевины, $23 \pm 1 \text{ нм}$ – глицина (рис. 3).

Для всей линейки образцов степень кристалличности α изменяется практически симбатно среднему размеру частиц. При этом наибольшие значения α , равные 89.1%, 88.4%, соответствуют образцам, полученным с использованием лимонной кислоты и глицина, а минимальная 66.0% – продукту реакции с мочевиной (рис. 3). Полученные результаты объясняются различием в интенсивности, продолжительности процесса и температуре горения в зависимости от выбранного органического “топлива”.

Распределение кристаллитов по размерам для образцов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ сопоставимо с рассчитанными средними размерами кристаллитов (рис. 4), а переход к более узкому распределению свидетельствует об увеличении степени однородности кристаллитов по размерам. При более интенсивном горении и высокой температуре в зоне реакции кристаллиты спекаются хаотично, что приводит к росту их средних размеров и широкому распределению.

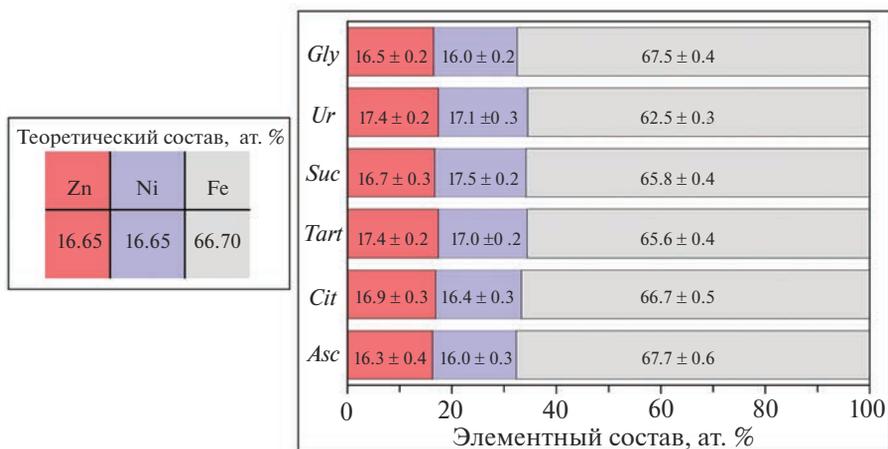


Рис. 1. Элементный состав образцов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, синтезированных методом растворного горения с различными видами органического “топлива”.

В зависимости от выбранного восстановителя формируется различная морфология поверхности образцов за счет разного количества выделяющихся газообразных веществ в процессе горения. Микрофотографии СЭМ продуктов растворного горения показали, что при использовании глицина в качестве восстановителя формируется развитая губкообразная поверхность, обусловленная интенсивным процессом горения и обильным выделением CO_2 , $H_2O_{(пар)}$ и N_2 (рис. 5). Для образцов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, полученных с другими восстановителями, где процесс горения проходил менее интенсивно, наблюдается схожая между собой картина морфологии поверхности. При этом образуются менее пористые спеченные частицы, отличающиеся по размерам. Однако по микрофотографиям невозможно судить о размере кристаллитов и величине удельной площади поверхности, так как при данном увеличении видны агломераты и общая картина поверхности, которая связана с количеством и интенсивностью выделяющихся газообразных продуктов.

На основании экспериментальных данных жидкофазной адсорбции для образцов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ построены изотермы адсорбции Ленгмюра и рассчитаны значения удельной площади поверхности в растворе красителя МС (рис. 6). Установлено, что рост величины адсорбции и $S_{уд}$ происходит симбатно. При этом наибольшие значения удельной площади поверхности 39.1 и 29.6 m^2/g характерны для образцов, полученных в реакции с янтарной кислотой и мочевиной, им же соответствуют одни из наименьших средних размеров частиц 12 ± 2 и 11 ± 1 нм. Образцу, синтезированному с глицином соответствуют максимальный средний размер частиц и наименьшая удельная площадь поверхности, равная 20.2 m^2/g . Предположительно рассчитанные значения связаны с интенсивностью процесса горения и выделением большого количества газообразных веществ, которые оказывают негативное влияние на формирование $S_{уд}$, так как высокая температура в зоне реакции способствует спеканию частиц, а их взаимное пространственное расположение блокирует доступ к поверхности.

На примере образца, синтезированного с аскорбиновой кислотой, удельная площадь поверхности составила 22.7 и 26.6 m^2/g по данным низкотемпературной адсорб-

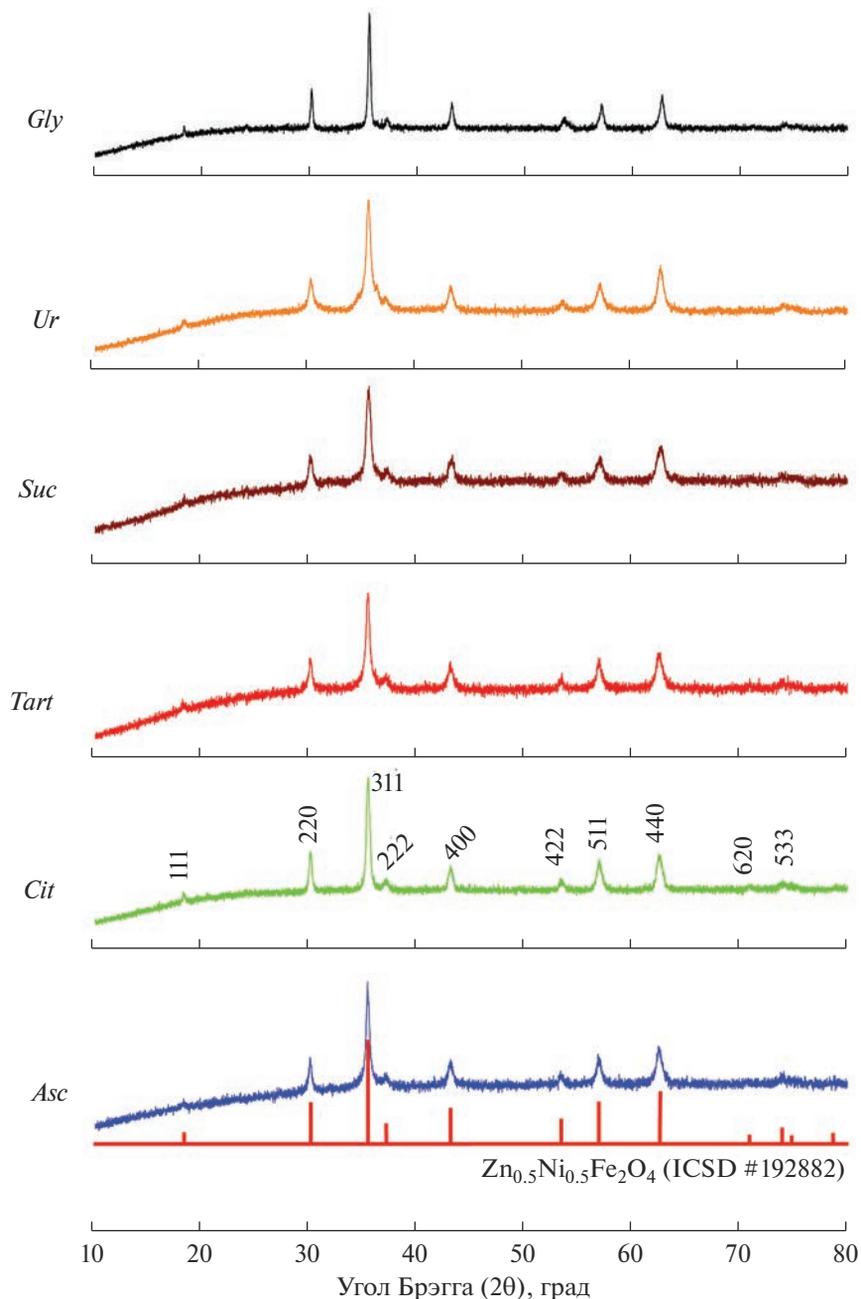


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, полученных с различными восстановителями.

ции—десорбции азота и жидкофазной адсорбции МС из раствора соответственно. Несмотря на различие использованных подходов определения $S_{уд}$, получены близкие значения.

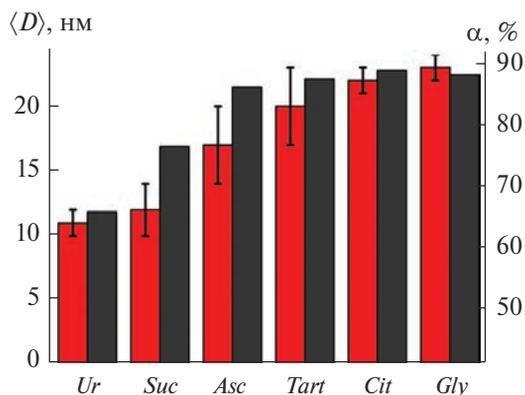


Рис. 3. Средний по всем кристаллографическим направлениям размер кристаллитов и степень кристалличности образцов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$.

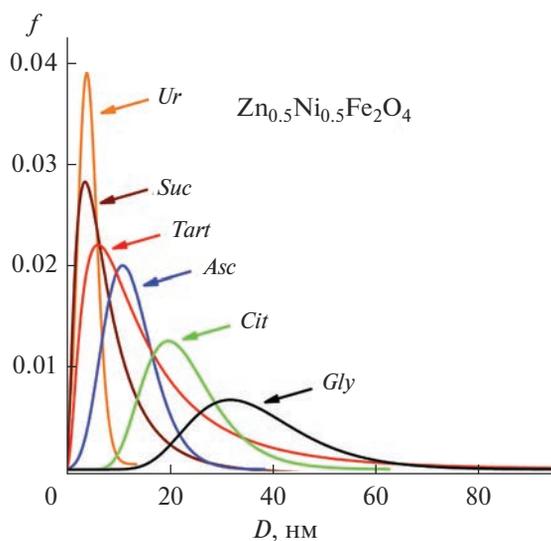


Рис. 4. Распределение кристаллов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ по размерам вдоль направления (311) в зависимости от выбранного органического “топлива”.

Таким образом, метод растворного горения позволяет получать материалы с удельной площадью поверхности от 20.2 до 39.1 м²/г, которая значительно превышает удельную площадь поверхности веществ, полученных другими методами растворной химии. Так, в работе [19] методом растворного горения в сочетании с микроволновой обработкой получен образец $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ с $S_{уд}$ равной 14.5 м²/г. С помощью золь-гель метода при синтезе феррита была достигнута удельная площадь поверхности 12 м²/г после сушки и 19 м²/г после прокаливания при 300°C [18]. В статье [21] методом глицин-нитратного горения синтезирован феррит состава $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ с наи-

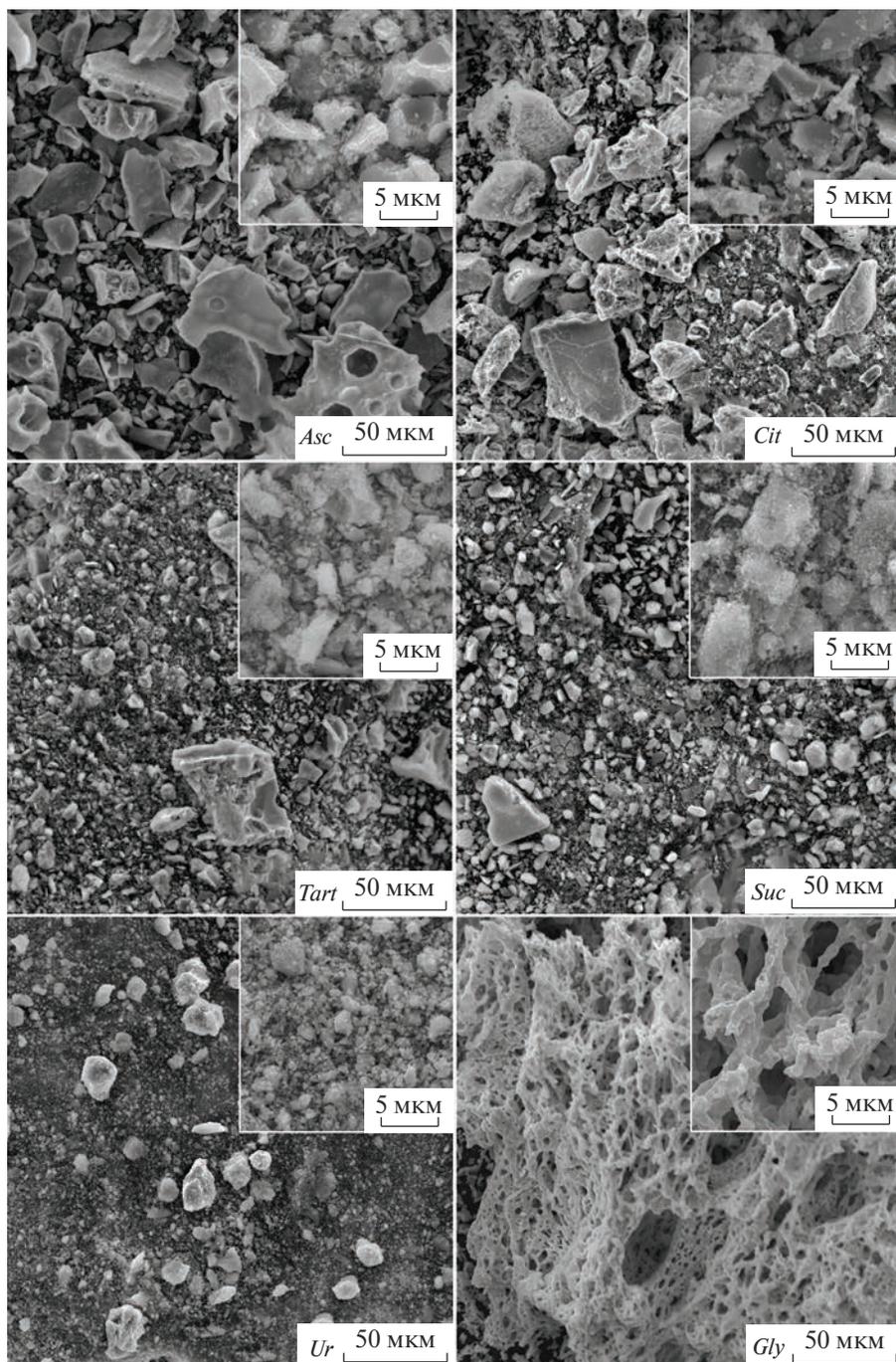


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ образцов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, полученных с использованием различных восстановителей.

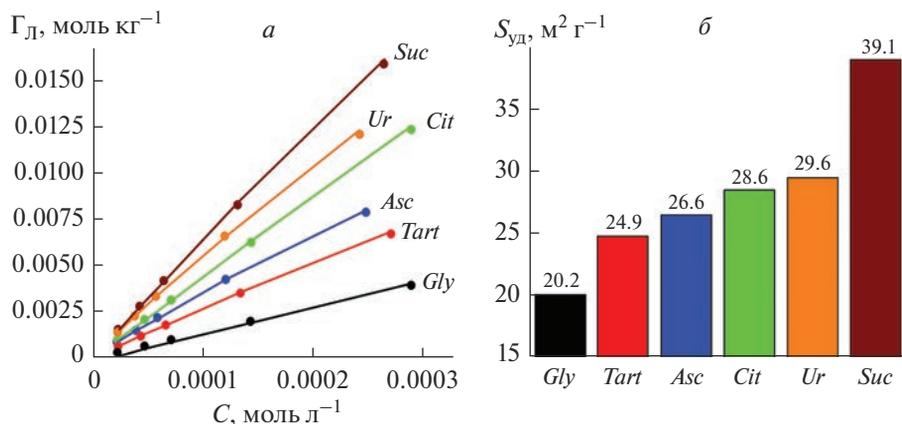


Рис. 6. Изотермы адсорбции МС в растворе на поверхности образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (а), удельная площадь поверхности $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (б).

большей удельной площадью поверхности $36.2 \text{ м}^2/\text{г}$, характерной для данного способа получения. В представленной работе получен образец $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с большой $S_{уд}$ за счет использования янтарной кислоты. Согласно данным литературы [4, 7, 13, 30, 31] и на основании экспериментальной оценки удельной площади поверхности, образец состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученный с использованием янтарной кислоты, является интересным объектом для дальнейшего исследования фотокаталитических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом растворного горения получен ряд нанокристаллических однофазных образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ со структурой шпинели при использовании различных восстановителей. При использовании в химической реакции мочевины и янтарной кислоты получены частицы с наименьшими средними размерами $\sim 12 \text{ нм}$, наиболее крупные ($\sim 23 \text{ нм}$) формируются с глицином и лимонной кислотой, на которые приходятся максимальные степени кристалличности 88.4 и 89.1%. Развитая поверхность и различная форма агломератов частиц конечных продуктов обусловлены количеством выделяющихся газообразных веществ и температурой в зоне реакции горения, зависящих от выбора органического “топлива”. Выявлено, что средние размеры частиц и величина удельной площади поверхности меняются обратно пропорционально при использовании различных восстановителей, где наибольшее значение $S_{уд} = 39.1 \text{ м}^2/\text{г}$ соответствует образцу, синтезированному в реакции с янтарной кислотой, и значительно выше, чем у нанокристаллов, полученных другими методами синтеза.

На основании проведенной работы наиболее перспективным материалом для исследования фотокаталитической активности является образец состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученный с использованием янтарной кислоты в реакции растворного горения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martinson K.D., Kozyritskaya S.S., Pantelev I.B., Popkov V.I.* Low coercivity microwave ceramics based on LiZnMn ferrite synthesized via glycine-nitrate combustion // *Nanosystems Physics Chemistry Mathematics*. 2019. V. 10. № 3. P. 313–317.
2. *Klumdong P., Hassadee A., Pankaew P.* Effect of nickel ferrite addition on characteristics of nanostructured nickel ferrite/hydroxyapatite ceramic // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 17. P. 1752–1760.
3. *Hajarpour S., Honarbakhsh Raouf A., Gheisari K.* Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium–zinc soft ferrites synthesized by glycine–nitrate combustion process // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. V. 363. P. 21–25.
4. *Ombaka L.M., Dillert R., Robben L., Bahnemann D.W.* Evaluating carbon dots as electron mediators in photochemical and photocatalytic processes of $NiFe_2O_4$ // *APL Materials*. 2020. V. 8. № 3. P. 031105.
5. *Zulfiqar Ahmed M.N., Chandrasekhar K.B., Jahagirdar A.A., Nagabhushana H., Nagabhushana B.M.* Photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO, $\alpha-Fe_2O_3$ and $ZnFe_2O_4/ZnO$ // *Applied Nanoscience*. 2015. V. 5. № 8. P. 961–968.
6. *Supparaj P., Parthiban S., Swaminathan M., Muthuvel I.* Hydrothermal fabrication of ternary $NrGO-TiO_2/ZnFe_2O_4$ nanocomposites for effective photocatalytic and fuel cell applications // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 15. P. 429–437.
7. *Tsvetkov M.P., Milanova M.M., Cherkezova-Zheleva Z.P., Tsoncheva T.S., Zaharieva J.T., Abrashev M.V., Mitov I.G.* Catalytic and photocatalytic properties of zinc–nickel ferrites // *J. Chemical Sciences*. 2021. V. 133. P. 24.
8. *Bohra M., Alman V., Arras R.* Nanostructured $ZnFe_2O_4$: An exotic energy material // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 5. P. 1286.
9. *Ashiq M.N., Naz F., Malana M.A., Gohar R.S., Ahmad Z.* Role of Co–Cr substitution on the structural, electrical and magnetic properties of nickel nano-ferrites synthesized by the chemical co-precipitation method // *Materials Research Bulletin*. 2012. V. 47. № 3. P. 683–686.
10. *Sunny V., Kurian P., Mohanan P., Joy P.A., Anantharaman M.R.* A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite // *J. Alloys and Compounds*. 2010. V. 489. № 1. P. 297–303.
11. *Ichiyanagi Y., Uehashi T., Yamada S.* Magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles // *Physica Status Solidi C: Conferences*. 2004. V. 1. № 12. P. 3485–3488.
12. *Wang Z., Wang J., Pan Y., Liu F., Lai Y., Li J., Jiang L.* Preparation and characterization of a novel and recyclable $InVO_4/ZnFe_2O_4$ composite for methylene blue removal by adsorption and visible-light photocatalytic degradation // *Applied Surface Science*. 2020. V. 501. P. 144006.
13. *Casbeer E., Sharma V.K., Li X.Z.* Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review // *Separation and Purification Technology*. 2012. V. 87. P. 1–14.
14. *Choudhary S., Bisht A., Mohapatra S.* Microwave-assisted synthesis of $\alpha-Fe_2O_3/ZnFe_2O_4/ZnO$ ternary hybrid nanostructures for photocatalytic applications // *Ceramics International*. 2021. V. 47. № 3. P. 3833–3841.
15. *Mady A.H., Baynosa M.L., Tuma D., Shim J.J.* Facile microwave-assisted green synthesis of $Ag-ZnFe_2O_4@rGO$ nanocomposites for efficient removal of organic dyes under UV- and visible-light irradiation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 203. P. 416–427.
16. *Passi M., Pal B.* A review on $CaTiO_3$ photocatalyst: Activity enhancement methods and photocatalytic applications // *Powder Technology*. 2021. V. 388. P. 274–304.
17. *Falak P., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Saffar-Teluri A.* Synthesis, characterization, and magnetic properties of $ZnO-ZnFe_2O_4$ nanoparticles with high photocatalytic activity // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 441. P. 98–104.
18. *Kido Y., Nakanishi K., Kanamori K.* Sol-gel synthesis of zinc ferrite-based xerogel monoliths with well-defined macropores // *RSC Advances*. 2013. V. 3. № 11. P. 3661–3666.
19. *Costa A.C.F.M., Fagury-Neto E., Morelli M.R., Kiminami R.H.G.A.* Microwave synthesis of Ni–Zn ferrite powders // *Materials Science Forum*. 2003. V. 416–418. № 1. P. 705–710.
20. *Kumar S., Singh V., Aggarwal S., Mandal U.K., Kotnala R.K.* Synthesis of nanocrystalline $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite and study of its magnetic behavior at different temperatures // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2010. V. 166. № 1. P. 76–82.
21. *Hwang C.C., Tsai J.S., Huang T.H.* Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite by using glycine and metal nitrates – Investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism // *Materials Chemistry and Physics*. 2005. V. 93. № 2–3. P. 330–336.
22. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V.* Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // *Chemical Reviews*. 2016. V. 116. № 23. P. 14493–14586.
23. *Tugova E.A., Karpov O.N.* Glycine–nitrate combustion engineering of neodymium cobaltite nanocrystals // *Rare Metals*. 2021. V. 40. № 7. P. 1778–1784.
24. *Fan G., Gu Z., Yang L., Li F.* Nanocrystalline zinc ferrite photocatalysts formed using the colloid mill and hydrothermal technique // *Chemical Engineering J.* 2009. V. 155. № 1–2. P. 534–541.

25. Новиков В.А., Фирсова И.А. Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов // Современные материалы, техника и технологии. 2017. Т. 6. № 14. С. 93–99.
26. Гаврилова Д.А., Гаврилова М.А., Кондрашкова И.С., Пантелеев И.Б. Влияние состава, структуры и морфологии нанокристаллов $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$ на магнитные свойства // Огнеупоры и техническая керамика. 2021. № 11–12. С. 18–24.
27. Akhtar M.N., Saleem M., Khan M.A. Al doped spinel and garnet nanostructured ferrites for microwave frequency C and X- band applications // J. Physics and Chemistry of Solids. 2018. V. 123. P. 260–265.
28. Hegyesi N., Vad R.T., Pukanszky B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge // Applied Clay Science. 2017. V. 146. P. 50–55.
29. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.: Химия, 1986. 216 с.
30. Amulya M.A.S., Nagaswarupa H.P., Kumar M.R.A., Ravikumar C.R., Prashantha S.C., Kusuma K.B. Sonochemical synthesis of $NiFe_2O_4$ nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications // Applied Surface Science Advances. 2020. V. 1. P. 100023.
31. Sonu, Sharma S., Dutta V., Raizada P., Hosseini-Bandegharai A., Thakur V., Nguyen V.-H., Vanle Q., Singh P. An overview of heterojunctioned $ZnFe_2O_4$ photocatalyst for enhanced oxidative water purification // J. Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 5. P. 105812.