

Научная статья

УДК 546.05

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-127-141>

## Синтез нанокompозитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ и исследование их фотокаталитической активности

Михаил Евгеньевич Федосенко<sup>1</sup>, Диана Игоревна Немкова<sup>1</sup>, Светлана Васильевна Сайкова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

**Аннотация.** Магнитные материалы на основе феррита никеля являются перспективными материалами для применения в гипертермии, адресной доставке лекарств, а также фотокатализе. В работе методом со-осаждения ионов железа (II) и никеля (II) с последующим прямым восстановлением золотых наночастиц на поверхности феррита никеля и оксида железа (III) были получены нанокompозиты  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ . Состав полученных гибридных материалов подтвержден методом рентгенофазового анализа. Установлено влияние условий получения нанокompозитов на размер частиц феррита никеля и оксида железа. Фотокаталитическая активность полученных нанокompозитов исследовалась на примере реакции фоторазложения органического красителя кристаллического фиолетового. Показано влияние наночастиц золота на сорбционные и фотокаталитические свойства  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ .

**Ключевые слова:** феррит, золото, фотокатализ, соосаждение.

**Для цитирования:** Федосенко М.Е., Немкова Д.И., Сайкова С.В. Синтез нанокompозитов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$  и исследование их фотокаталитической активности // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 4. С. 127–141. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-127-141>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-127-141>

## Synthesis of nanocomposites $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ and investigation of their photocatalytic activity

Mihail E. Fedosenko<sup>1</sup>, Diana I. Nemkova<sup>1</sup>, Svetlana V. Saikova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>School of Chemistry and chemical technologies SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

**Abstract.** Magnetic materials based on nickel ferrite are promising materials for use as components of hyperthermia, targeted drug delivery, and photocatalysis. In this work,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$  nanocomposites were prepared by co-precipitation of iron (II) and nickel (II) ions followed by direct reduction of gold nanoparticles on the surface of nickel ferrite and iron (III) oxide using the amino acid methionine. The composition of the obtained hybrid materials was confirmed by X-ray diffraction analysis. The influence of the method of obtaining  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposites on the particle size of nickel ferrite and iron oxide was established. Photocatalytic activity of the obtained nanocomposites was investigated on the example of the reaction of photodegradation of organic dye crystal violet. The influence of gold nanoparticles on the sorption and photocatalytic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$  was demonstrated.

**Keywords:** ferrite, gold, photocatalysis, coprecipitation.

**For citation:** Fedosenko, M.E., Nemkova, D.I. and Saikova, S.V. (2024) “Synthesis of nanocomposites  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$  and investigation of their photocatalytic activity”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 4, pp. 127–141. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-127-141>



Фотокатализаторы широко используются для получения водорода из воды [1–3], органического синтеза [4–6], а также очистки сточных вод [7–10]. Одними из наиболее частых загрязнителей окружающей среды являются органические красители, область применения которых в последние годы значительно расширилась. Более 200 тысяч тонн красителей ежегодно попадают в сточные воды только в результате производства текстиля [11]. К сожалению, значительная их часть сохраняется в окружающей среде, что обусловлено невозможностью их разложения при применении обычных средств очистки сточных вод, температурного или светового воздействия [12].

Под действием излучения в фотокатализаторах происходит генерация реакционноспособных электронов ( $e^-$ ) и дырок ( $h^+$ ). Фотоиндуцированные носители зарядов, в свою очередь, вступают в реакции окисления (с участием дырок) и восстановления (с участием электронов) с адсорбированными на поверхности фотокатализатора молекулами, в том числе – молекулами красителей, окисляя их до  $CO_2$ ,  $H_2O$  и других простых молекул [13].

В настоящее время в качестве перспективных фотокатализаторов рассматриваются гибридные материалы на основе феррита никеля, которые сочетают магнитные и фотокаталитические свойства. Применение феррита никеля было бы актуальным в фотокатализе из-за его магнитных свойств, обуславливающих простоту его вывода из реакционной среды по завершении фотокатализа. Однако феррит никеля обладает быстрой электрон-дырочной рекомбинацией, не позволяющей фотоиндуцированным зарядам ( $e^-$  и  $h^+$ ) вступать в реакции с адсорбированными на его поверхности молеку-

лами [8, 14, 15]. Одним из вариантов решения этой проблемы является связывание феррита никеля с частицами других полупроводниковых материалов и/или частицами благородных металлов. При таком подходе происходит формирование структуры гетеропереходов, при котором процесс электрон-дырочной рекомбинации замедляется за счёт пространственного разделения зарядов. Таким образом, получается добиться значительного роста фотокаталитической активности [16–20].

Одним из преимуществ получаемого нами материала является его перспективный спектр применения. Поверхностный плазмонный резонанс золотых наночастиц вкуче с магнитными свойствами  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3$  позволяет задумать о возможности его применения в гипертермии или адресной доставки лекарств. Кроме того, как отмечалось в [21], золото обладает бактерицидными свойствами, что делает возможным его применение для дезинфекции помещений и лечения вирусных заболеваний. При этом, хоть ранее и сообщалось о получении материалов состава  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3$  [22] или  $NiFe_2O_4@Au$  [23], нанокмозиты  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3/Au$  мало представлены в литературе. Таким образом, целью нашей работы являлось получение гибридного материала  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3/Au$ , его характеристика и проверка оптических и фотокаталитических свойств.

#### Объекты и методы исследования

В работе использовались следующие реактивы:  $NaOH$  (ч.д.а., «Химреактивснаб»),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (х.ч., «Химреактивснаб»),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (х.ч., «Химреактивснаб»), метионин, (х.ч., «Химреактивснаб»), цетилтримети-

ламмоний бромид (СТАВ, х.ч., «Химреактивснаб»),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для ферритов (ч, «Реахим»).

*Приготовление  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ :* смешивали 10 мл раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0,8 моль/л), 10 мл  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (0,4 моль/л), 5 мл винной кислоты (0,1 моль/л) и 0,0755 г СТАВ, pH смеси доводили до 10, добавляя раствор  $\text{NaOH}$  (1 моль/л) в течение 5 минут при комнатной температуре. Полученный осадок, содержащий гидроксиды железа (III) и никеля (II), фильтровали и промывали дистиллированной водой до достижения pH 7. Отфильтрованный осадок сушили на воздухе при 80°C, после чего отжигали в муфельной печи в течение 3 ч при 650°C. Полученный феррит никеля, согласно данным РФА, представлял собой чистую фазу феррита никеля.

*Приготовление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :* к 10 мл исходного раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0,8 моль/л) добавляли раствор  $\text{NaOH}$  (1 моль/л) до достижения pH = 10. Полученный осадок, содержащий гидроксид железа (III), фильтровали и промывали дистиллированной водой до достижения pH = 7 и сушили на воздухе при 80 °C, после чего отжигали в муфельной печи в течение 3 ч при 650 °C. Полученный феррит никеля, согласно данным РФА, представлял собой чистую фазу гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

*Приготовление механической смеси  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :* навески феррита никеля (0,6 г) и оксида железа (III) (0,4 г) диспергировались в 40 мл дистиллированной воды и подвергались обработке при действии ультразвукового зонда в течение 30 минут с целью гомогенизации системы. Далее смесь высушивали на воздухе при 80 °C и делили на две порции. Первую порцию отправляли в муфельную печь на 3 ч при 650 °C (образец 1п). После прокаливания, смесь промывали дистиллированной водой и далее

высушивали на воздухе при 80 °C. Вторую порцию подвергали промывке дистиллированной водой с последующей магнитной сепарацией, высушивали на воздухе при 80 °C и резервировали для проведения эксперимента (образец 1). В некоторых опытах вместо  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , приготовленного по методике, описанной выше, использовался реактивный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для ферритов (образцы 2п и 2 соответственно).

*Приготовление  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ :* для получения  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  использовали метод соосаждения. Для этого смешивали 20 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  (0,8 моль/л) с 10 мл  $\text{NiSO}_4$  (0,8 моль/л). К полученной смеси добавляли по каплям добавляли раствор  $\text{NaOH}$  (4 моль/л). Синтез проводили при постоянном перемешивании в течение 20 минут при температуре 80 °C. При этом, осаждение проводили при постоянном обдуве воздухом с использованием воздушного насоса. Образовавшийся осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой до достижения pH = 7. Осадок сушили на воздухе при 80 °C, после чего отжигали в муфельной печи в течение 3 ч при 650°C (образец 3).

*Приготовление  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ :* к 25 мг полученного образца 3 добавляли 20 мл раствора метионина (0,03 моль/л). Смесь подвергали обработке в ультразвуковой ванне «Сапфир» (мощность – 50 Вт, рабочая частота – 35 кГц) в течение 30 мин, после чего добавляли 0,4 мл  $\text{HAuCl}_4$  (0,1 моль/л). Полученный раствор доводили до pH 10 раствором  $\text{NaOH}$  (1 моль/л), после чего оставляли перемешиваться в течение 4 ч при температуре 37 °C. Покрытые наночастицы отделяли методом магнитной сепарации при действии постоянного магнитного поля и высушивали при 80 °C (образец 4).

Условия синтеза нанокomпозитов

Номер образца	Условия получения					
	Происхождение добавленного $Fe_2O_3$	Температурная обработка, °C	Метод получения композита	Объем $HAuCl_4$ , мл	Количество стадий осаждения золота	
1	Синтезирован	80	Механический	-	-	
1п		650		-	-	
2	Реактив	80		-	-	
2п		650		-	-	
3	-	80		Соосаждение	-	-
4	Образец 3			Восстановление золота метионином	0,4	1
5				4	2	

Для приготовления образца 5 использовали методику, описанную выше, но объем  $HAuCl_4$  увеличивали до 4 мл, и количество стадий синтеза с использованием вместо исходного образца 3 полученный после первой стадии синтеза гибридный материал  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3/Au$ , как показано в табл. 1.

*Характеризация полученных частиц:* фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XDR-600 (Shimadzu, Япония) в  $CuK_{\alpha}$ -излучении, идентификация фаз осуществлялась при помощи картотеки базы данных Объединенного комитета по стандартам в порошковой дифракции Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Уточнения по методу Ритвельда не проводилось. Размер частиц кристаллитов рассчитывали, исходя из данных рентгенофазового анализа с использованием формулы Шеррера:

$$d_{III} = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Микрофотографии ПЭМ и рентгеновские карты распределения элементов получали на электронном микроскопе Hitachi 7700M (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 110

кВ. Оптические и фотокаталитические свойства нанокomпозитов исследовались с применением спектрофотометра TUV6U (Silab, КНР). Спектры фотолюминесценции получен на спектрофлуориметре Omnifluo 900 (Zolix, КНР).

*Исследование фотокаталитической активности* проводилина примере фотодеградации красителя кристаллического фиолетового при облучении светом с длиной волны 253,7 нм (мощность – 25 Вт). Для этого навеску образца (50 мг) помещали в чистую чашку Петри, добавляли раствор кристаллического фиолетового ( $4,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и убирали в недоступное для лучей света место на 30 минут для установления равновесия сорбция-десорбция с целью исключения влияния сорбционных процессов на результаты фотодеградации красителя. Затем образцы подвергались при периодическом перемешивании ультрафиолетовому облучению в течение 90 минут, при этом каждые 10 минут отбирали часть суспензии и после магнитной сепарации регистрировали оптическую плотность раствора красителя относительно воды при длине 590 нм. После измерения, раствор из кюветы перемещали обратно в чашку Петри.

## Результаты и их обсуждение

### Характеризация полученных образцов

На дифрактограммах всех полученных образцов, представленных на рис. 1, видны рефлексы, соответствующие ферриту никеля на  $18,50^\circ$ ,  $30,35^\circ$ ,  $35,75^\circ$ ,  $37,37^\circ$ ,  $43,52^\circ$  и соответствующие оксиду железа (III) на  $24,17^\circ$ ,  $33,23^\circ$ ,  $40,91^\circ$ ,  $49,58^\circ$  и  $54,17^\circ$ . Средний размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера (1) для максимумов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , во всех образцах был примерно одинаков, и составлял 20-22 нм (табл. 2). После прокаливания в случае образцов 1 и 1п наблюдался некоторый рост размера кристаллитов, что связано с агрегацией частиц

в несколько большие агломераты. В то же самое время, похожей зависимости не наблюдалось для образцов 2 и 2п, что может быть вызвано недостаточными для роста частиц временем и температурой прокаливания. Наименьший размер частиц оксида был достигнут в случае образца 3. Кроме того, при проведении магнитной сепарации этого образца не наблюдалось визуальных потерь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (оранжевая окраска промывных вод, характерная для наночастиц оксида железа (III)), что подтверждало стабильность полученного нанокompозита в водных растворах. Этот образец 3 был выбран для нанесения золотого покрытия.

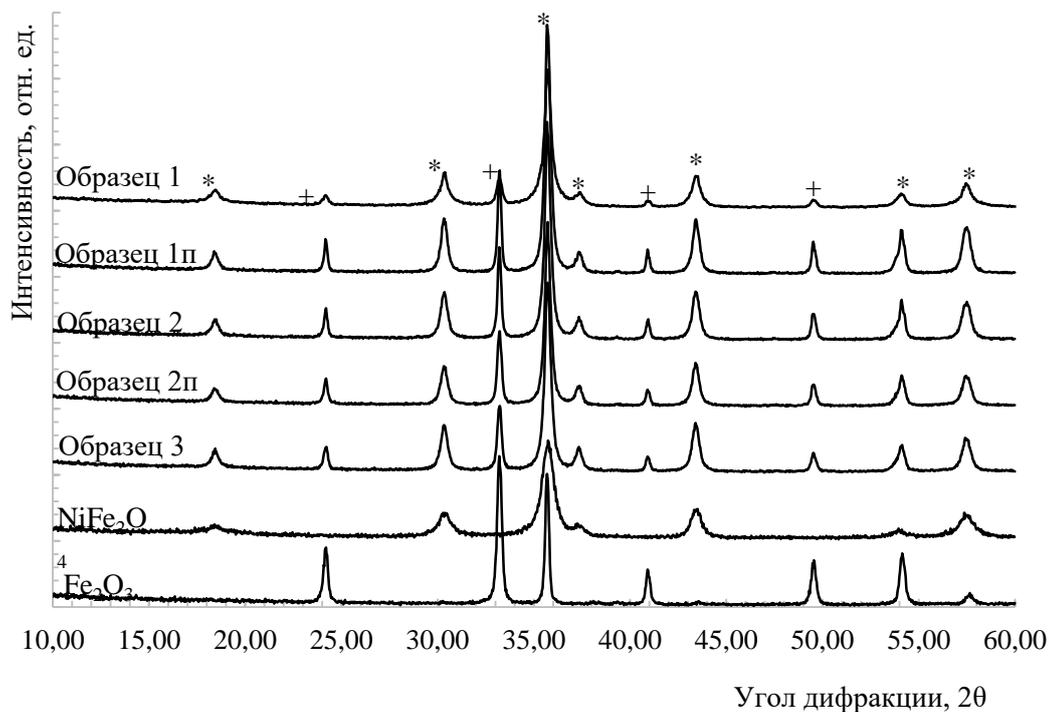


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов 1-3  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также исходных феррита никеля и оксида железа (III): + –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , \* –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Для получения золотого покрытия использовали хорошо зарекомендовавшую себя ранее методику прямого восстановления золотых наночастиц на поверхности феррита никеля аминокислотой метионином [23, 24]. Метионин, в данном случае, выступает не только как вос-

становитель, но и как стабилизатор и якорь, посредством которого происходит закрепление золота на поверхности феррита.

На дифрактограммах полученных образцов 4 и 5 (рис. 2) видны рефлексы, соответствующие фазам феррита никеля и золота. При этом

полученные продукты не разделялись на фазы под действием магнитного поля ни в ходе сухой магнитной сепарации, ни в воде, что свидетельствовало об образовании стабильного нанокмозита. Как можно заметить, массовая доля оксида железа в образце 5 значительно отличается от образцов 3 и 4, что может быть следствием малой интенсивности пиков оксида железа и отсутствия уточнения по Ритвельду.

Как можно заметить на рентгеновских картах распределения элементов в образце 5 (рис. 3), в одних местах локализованы как ионы железа, никеля кислорода, так и частицы золото. Кроме того, можно заметить, что золото равномерно распределено по всей поверхности гибридного материала, что говорит о равной вероятности восстановления золотых наночастиц на поверхности феррита никеля и оксида железа.

Таблица 2.

Фазовый состав, размер частиц и устойчивость гибридных материалов при магнитной сепарации в водной среде

Номер образца	Состав образцов, мас. %			Средний размер частиц, нм		Устойчивость при магнитной сепарации в водной среде
	$NiFe_2O_4$	$Fe_2O_3$	Au	$Fe_2O_3$	$NiFe_2O_4$	
1	63,9	36,1	-	29,6±2,1	20,3±1,5	Значительные потери оксида железа
1п	60,3	39,7	-	34,4±2,7	21,9±1,9	
2	60,4	39,6	-	38,6±3,0	21,6±1,4	Значительные потери оксида железа
2п	59,5	40,5	-	38,2±3,1	22,4±1,2	
3	74,7	25,3	-	29,2±3,4	20,7±0,6	Потерь оксида железа не наблюдалось
4	70,2	25,3	4,45	29,2±3,4	20,7±0,6	
5	42,6	0,1	57,3	29,2±3,4	20,7±0,6	Потерь оксида железа не наблюдалось

Также по данным рис. 4 видно, что в образце присутствуют частицы, инкрустированные золотыми зародышами, имеющими размер порядка около 2 нм, которые хорошо закреплены

на поверхности и не удаляются в ходе многократных промывок и магнитной сепарации, что подтверждает факт образования гибридного материала.

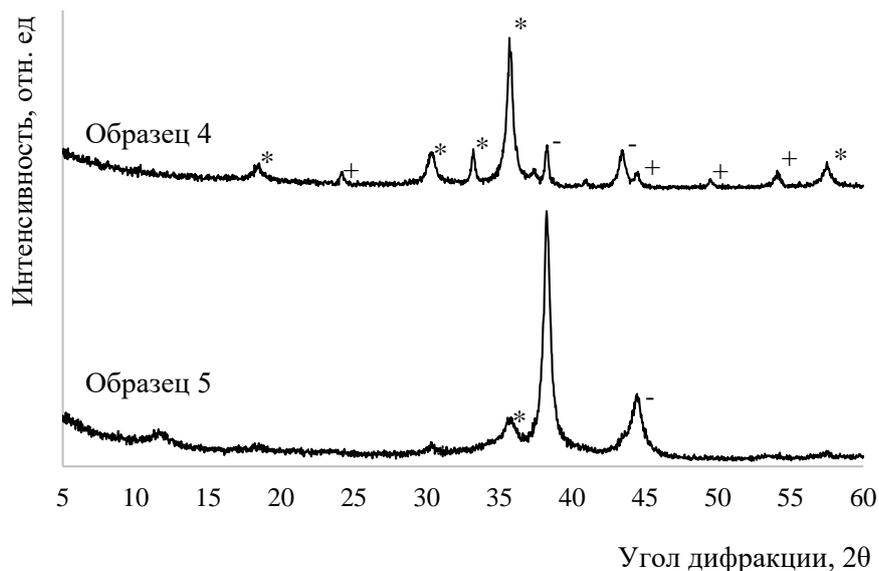


Рис. 2. Дифрактограммы полученных нанокмозитов  $NiFe_2O_4/Au$  и  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3/Au$  (образцы 4 и 5, табл.2): \* –  $NiFe_2O_4$ , + –  $Fe_2O_3$ , - – Au

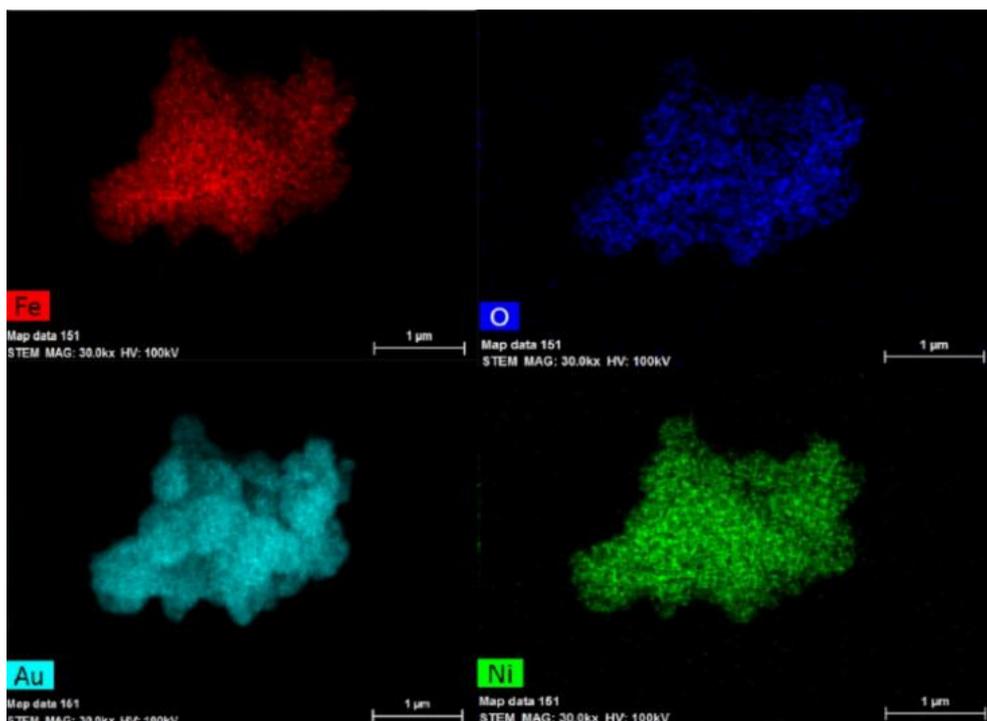


Рис. 3. Рентгеновские карты распределения Fe, Au, O, Ni в образце 5

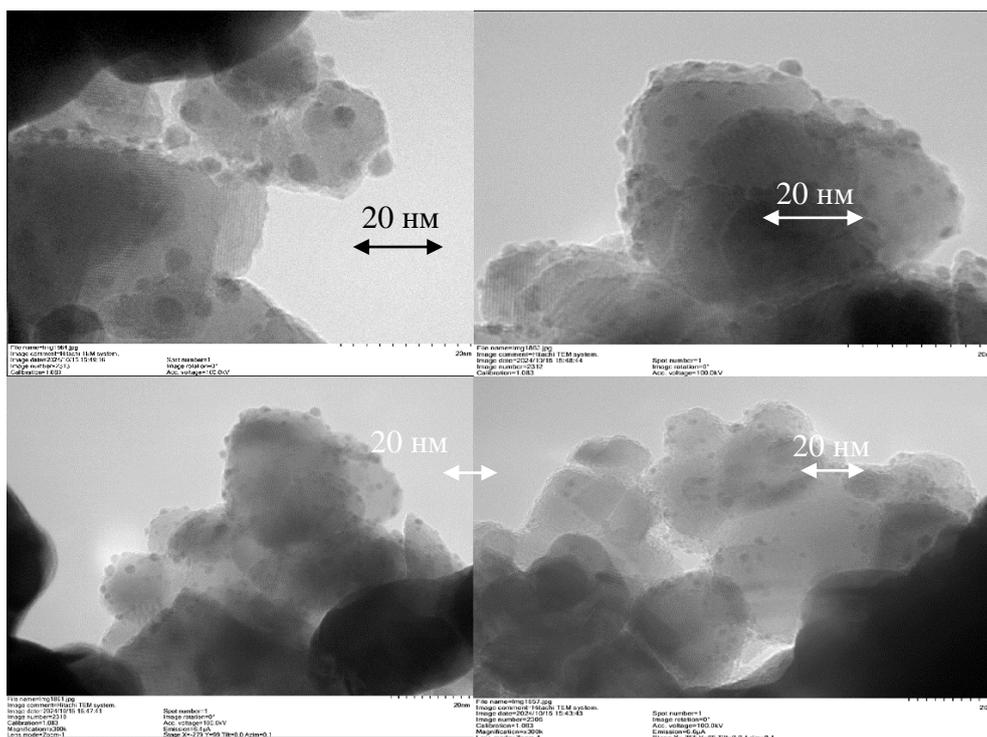
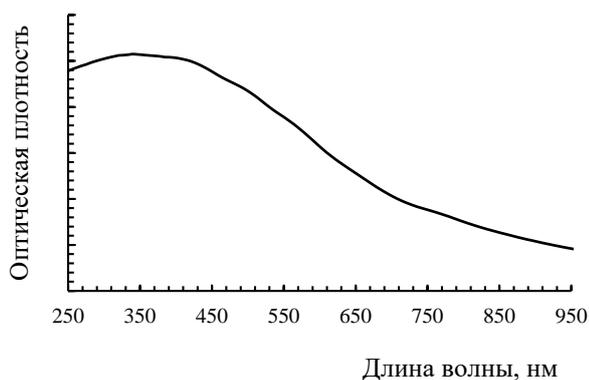


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ образца 5

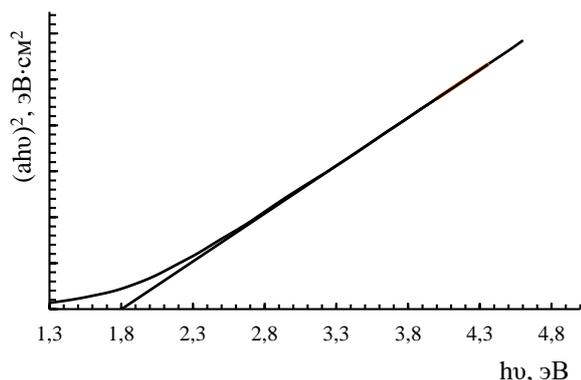
#### Оптические и электронные свойства

Для изучения оптических и электронных свойств гибридных материалов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$  использовали гидрозоль наночастиц. На ЭСП (рис. 5 а, в) наблюдается широкая область поглощения в интервале от

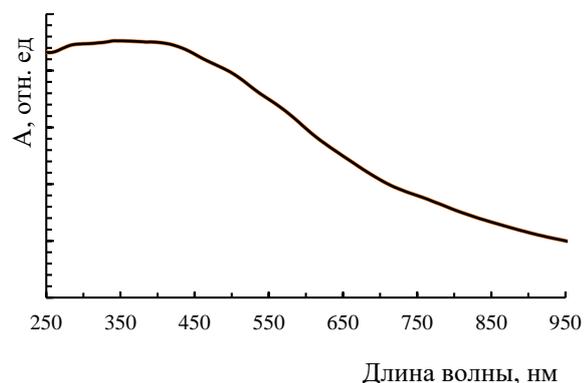
250 до 900 нм с максимумом при 340 нм, связанная с тремя разрешенными для ионов никеля (II) в октаэдрическом окружении электронными переходами ( ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{g}({}^3\text{F})$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{g}({}^3\text{P})$  [25]).



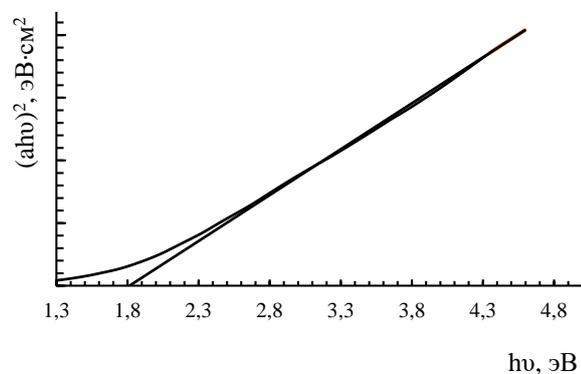
а



б



в



г

Рис. 5 Спектры поглощения (а, в) и графики Таука для прямых разрешенных переходов (б, г) образца 3 и образца 4, соответственно

Для оценки ширины запрещенной зоны  $E_g$  феррита никеля ЭСП в области 250–900 нм обрабатывали в координатах Таука для прямых (зависимость  $(ahv)^2 = f(hv)$ ) оптических переходов (рис. 5 б, г). Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны (1,79 эВ для прямого перехода в обоих образцах) совпадают с некоторыми литературными данными, приводящимися для феррита никеля [26].

Рассчитанная методом Таука ширина запрещенной зоны для прямых разрешенных переходов в образце 4 составила также 1,79 эВ (рис. 5г), что свидетельствует о том, что осаждение золота на поверхности нанокмпозита  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3$  не приводит к появлению новых электронных уровней в запрещенной зоне полупроводника. Найденное значение  $E_g$  соответствует свету с длиной волны 695 нм. С одной стороны, такое значение энергетической щели может улучшить фотокаталитические свойства, поскольку для инициирования непрямых разрешенных переходов требуется энергия, которую можно получить даже от солнечного света. С другой стороны, меньшие значения энергетической щели могут привести к малому времени жизни фотоиндуцированных зарядов, что приведет к падению фотокаталитической активности. Как показано в [26], особенностью электронного строения феррита никеля является образование при поглощении света нестабильных пространственно разделенных экситонов Ванье-Мотта с низкой энергией связи и коротким временем жизни, что ограничивает фотокаталитическую активность данного материала.

Как видно из спектра флуоресценции (длина волны возбуждающего импульса – 450 нм), приведенного на рис. 6, при 552 нм наблюдается значительный максимум интенсивности

излучения, говорящий о малом времени жизни носителей зарядов. Ширина запрещенной зоны Eg для образца 3, соответствующая максимуму интенсивности излучения в спектре фотолуминесценции, составила 2,24 эВ, что отличается от значения, полученного в ходе анализа спектров ЭСП. Такое отклонение обусловлено трудностями в описании зонной структуры феррита никеля по методу Таука [26].

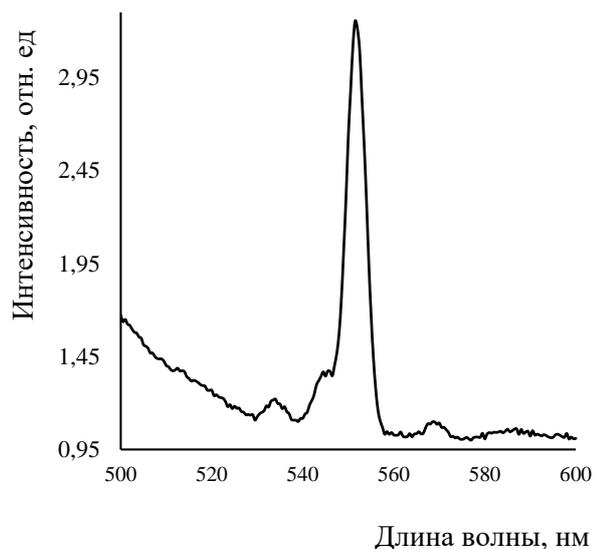


Рис. 6. Спектр фотолуминесценции для образца 3

#### *Изучение фотокаталитической активности*

Для изучения фотокаталитической активности полученных наноконпозитов (образцы 3–5, табл. 1 и 2) использовалась реакция разложения красителя кристаллического фиолетового. Выбор красителя обусловлен его относительной стойкостью по отношению к ультрафиолетовому облучению, а также значительной окраской, позволяющей с легкостью его детектировать при использовании метода спектрофотометрии.

Для установления равновесия сорбция-десорбция с целью отделения влияния процессов сорбции на результаты фотокаталитического разложения красителя полученные образцы в течение 30 минут выдерживались в недоступном для лучей света месте. Как можно заметить

(рис. 7), фотокаталитическая активность чистого феррита никеля, а также композитов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (образцы 1–3) невысока (не более 10 % разложившегося красителя за 120 мин), что связано с быстрым временем релаксации фотогенерированных носителей заряда, характерным для феррита никеля.

Осаждение золота на поверхности наноконпозита (образцы 4 и 5) приводит к заметному росту сорбционных свойств гибридного материала. Это может быть связано с наличием на поверхности материала электроотрицательной тиогруппы метионина, посредством которого золото закрепляется на поверхности феррита никеля и оксида железа. За счёт этого происходит более полная адсорбция катионного красителя кристаллического фиолетового. Более чем в два раза увеличивается фотокаталитическая активность полученного гибридного материала, что обусловлено влиянием наночастиц золота на перераспределение электронной плотности в полученном материале. В то же время, при увеличении концентрации золота на поверхности и получении достаточно плотного золотого покрытия (образец 5) не наблюдалось значительного прироста фотокаталитической активности. Возможно, это связано с образованием барьера Шоттки в ходе перераспределения энергий Ферми компонентов материала, не позволяющего электронам свободно перемещаться между зонами проводимости в гибридном материале.

Фотокаталитическую активность полученных образцов можно повысить двумя методами. В первом случае необходимо оптимизировать содержание золота в наноконпозитах  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ .

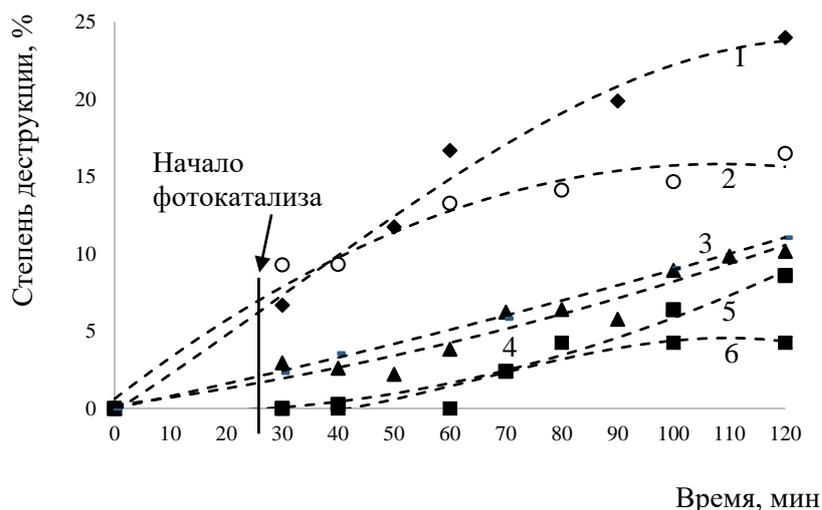


Рис. 7 Результаты изучения фотокаталитической активности образца 5 (1), образца 4 (2), образца 2п (3), образца 1п (4), образца 3 (5),  $NiFe_2O_4$  (6)

В случае образца 4 количество золота может быть недостаточным для эффективного перераспределения электронной плотности в гибридном материале. С другой стороны, количество золота в образце 5 оказывается слишком большим, что, наоборот, может снизить фотокаталитические свойства полученного гибридного материала. Второй метод, позволяющий повысить фотокаталитическую активность полученных материалов, основан на применении жертвенных агентов, стабилизирующих образующиеся электрон-дырочные пары.

#### Заключение

В данной работе оценено влияние условий получения на стабильность гибридных материалов  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3$  в водной среде. Подобраны условия получения стабильных нанокмпозитов  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3$  и  $NiFe_2O_4/Fe_2O_3/Au$ , выдер-

живающих магнитную сепарацию в растворах: щелочное соосаждение солей  $Fe^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  с последующим прокаливанием при  $650^{\circ}C$ , прямое восстановление наночастиц золота на поверхности феррита никеля аминокислотой метионином. В ходе исследования оптических и электронных свойств полученных материалов показано, что они представляют собой полупроводники со сравнительно небольшой запрещенной зоной, которая подходит для их использования в целях фотокатализа. В ходе изучения фотокаталитических свойств нанокмпозитов установлено, что добавление золота повышает их фотокаталитическую активность, что, вероятно, связано с увеличением времени жизни электрон-дырочных пар вследствие перераспределения электронной плотности на наночастицы золота.

#### Список источников

1. Chen X., Shen S., Guo L., Mao S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation // Chemical Reviews. 2010. V. 110, №11. P. 6503–6570.
2. Li Z., Ma T., Zhang X., Wang Z.  $In_2Se_3/CdS$  nanocomposites as high efficiency photocatalysts for hydrogen production under visible light irradiation // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, № 29. P. 15539–15549.

3. Zhang K., Jing D., Xing C., Guo L. Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. V. 32, № 18. P.4685-4691.
4. Isha A., Seema S., Andrads P., Pravin I., et al Insights into photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction pathway: Catalytic modification for enhanced solar fuel production // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2024. V. 137. P. 1–28.
5. Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M. et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using non-titanium metal oxides and sulfides // *ChemSusChem*. 2013. V. 6, № 4. P. 562–577.
6. Wang Y., Chen E., Tang J. Insight on reaction pathways of photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion // *ACS Catalysis*. 2022. V. 12, №6. P. 7300–7316.
7. Bhardwaj K., Singh K. Bio-waste and natural resource mediated eco-friendly synthesis of zinc oxide nanoparticles and their photocatalytic application against dyes contaminated water // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2023. V. 16. P. 100536–100552.
8. Dong T., Wang P., Yang P. Synthesis of magnetic Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Ag/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites towards super photocatalysis and magnetic separation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43, № 45. P. 20607–20615.
9. Li X., Xiong J., Gao X. et al. Novel BP/BiOBr S-scheme nano-heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic tetracycline removal and oxygen evolution activity // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. V. 19. P. 121690–121709.
10. Lee C., Hendrik O., Yuliati L. High photocatalytic activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by photodeposition for degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2017. V. 8. P. 915–926.
11. Nasser M., Gomaa I., Maryam G. Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review // *Applied Surface Science Materials*. 2023. V. 15. P. 100395–100411.
12. Chequer F., Oliveira F., Ferraz G. et al. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact // *Eco-Friendly textile dyeing and finishing*. 2013. V. 6. P. 151–177.
13. Ohtani B. Photocatalysis by inorganic solid materials: revisiting its definition, concepts, and experimental procedures // *Inorganic photochemistry*. 2011. V. 63. P. 395–430.
14. Palanivel B., Ayappan C., Jayaraman V. et al. Inverse spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> deposited g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet for enhanced visible light photocatalytic activity // *Materials Science in semiconductor processing*. 2019. V. 100. P. 87–97.
15. Palanivel B., Mani A. Conversion of a Type-II to a Z-Scheme Heterojunction by Intercalation of a 0D Electron Mediator between the Integrative NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Nanoparticles: Boosting the Radical Production for Photo-Fenton Degradation // *ACS Omega*. 2020. V. 5, № 31. P. 19747–19759.
16. Wageh S., Al-Ghamdi A.A., Jafer R. et al. A new heterojunction in photocatalysis: S-scheme heterojunction // *Chinese Journal of Catalysis*. 2021. V. 42. P. 667–669.
17. Schumacher L., Marschall R. Recent advances in semiconductor heterojunctions and Z-Schemes for photocatalytic hydrogen generation // *Topics in Current Chemistry*. 2022. V. 380, № 6. P. 53–95.

18. Li J., Yuan H., Zhang W. et al. Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: A review // Carbon Energy. 2021. V. 4. P. 294–331.
19. Afroz K., Moniruddin M., Bakaranov N. et al. A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials // Journal of Materials Chemistry A. 2018. V. 6, № 44. P. 21696–21718.
20. Shafafi S., Habibi-Yangjeh A., Feizpoor S. et al. Impressive visible-light photocatalytic performance of  $TiO_2$  by integration with  $Bi_2SiO_5$  nanoparticles: Binary  $TiO_2/Bi_2SiO_5$  photocatalysts with n-n heterojunction // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 629. P. 127392–127404.
21. Xiao G., Zhixiang X., Lipeng G., et al. Preparation and antibacterial properties of gold nanoparticles: a review // Environmental Chemistry Letters. 2020. V. 19, № 24. P. 167–187.
22. Zeng S., Duan S., Tang R. et al. Magnetically separable  $Ni_{10,6}Fe_{2,4}O_4$  nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 258. P. 218–228.
23. Nemkova D.I., Saikova S.V., Mikhlin Y. et al. Synthesis and Characterization of Core-Shell magnetic nanoparticles  $NiFe_2O_4@Au$  // Metals. 2020. V. 10, № 8. P. 1075–1088.
24. Saikova S., Pavlikov A., Trofimova T. et al. Hybrid Nanoparticles Based on Cobalt Ferrite and Gold: Preparation and Characterization // Metals. 2021. V. 11, № 5. P. 705–715.
25. Li L., Shi X., Cherice M. et al. Atomic and Molecular Low-n Rydberg States in Near Critical Point Fluids // Adv Asp Spectrosc. 2012. V.16. P. 450–482.
26. Meinert M., Reiss G., Electronic structure and optical band gap determination of  $NiFe_2O_4$  // Journal of Physics: Condensed Matter. 2014. V. 26. P. 1–4.

#### Информация об авторах

**Михаил Евгеньевич Федосенко**, студент, Сибирский федеральный университет (660041, Красноярск, Свободный проспект, 79), misha060803@mail.ru.

**Диана Игоревна Немкова**, ассистент кафедры физической и неорганической химии, Сибирский федеральный университет (660041, Красноярск, Свободный проспект, 79), diana.nemkova@bk.ru.

**Светлана Васильевна Сайкова**, доктор химических наук, профессор кафедры физической и неорганической химии, Сибирский федеральный университет (660041, Красноярск, Свободный проспект, 79), ssai@mail.ru.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 18 декабря 2024 г; принята к публикации 20 декабря 2024 г.

## References

1. Chen, X., Shen, S., Guo, L. and Mao, S. (2021) “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation”, *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570.
2. Li, Z., Ma, T., Zhang, X. and Wang, Z. (2021) “In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdS nanocomposites as high efficiency photocatalysts for hydrogen production under visible light irradiation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 29, pp. 15539–15549.
3. Zhang, K., Jing, D., Xing, C. and Guo, L. (2007) “Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4685–4691.
4. Isha, A., Seema, S., Andrads, P., Pravin, I. and Amrish, C. (2024) “Insights into photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction pathway: Catalytic modification for enhanced solar fuel production”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 137, pp. 1–28.
5. Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. and Garcia, H. (2013) “Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using non-titanium metal oxides and sulfides”, *ChemSusChem*, vol. 6, no. 4, pp. 562–577.
6. Wang, Y., Chen, E. and Tang, J. (2022) “Insight on reaction pathways of photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion”, *ACS Catalysis*, vol. 12, no. 6, pp. 7300–7316.
7. Bhardwaj, K. and Singh, K. (2023) “Bio-waste and natural resource mediated eco-friendly synthesis of zinc oxide nanoparticles and their photocatalytic application against dyes contaminated water”, *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 16, pp. 100536–100552.
8. Dong, T., Wang, P. and Yang, P. (2018) “Synthesis of magnetic Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Ag/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites towards super photocatalysis and magnetic separation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 45, pp. 20607–20615.
9. Li, X., Xiong, J., Gao, X., Ma, J., Chen, Z., Kang, B., Liu, J., Li, H., Feng, Z. and Huang, J. (2020) “Novel BP/BiOBr S-scheme nano-heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic tetracycline removal and oxygen evolution activity”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 19, pp. 121690–121709.
10. Lee, C., Hendrik, O. and Yuliati, L. (2017) “High photocatalytic activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by photodeposition for degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 8, pp. 915–926.
11. Nasser, M., Gomaa, I. and Maryam, G. (2023) “Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review”, *Applied surface science materials*, vol. 15, pp. 100395–100411.
12. Chequer, F., Oliveira, F., Ferraz, G., Carvalho, E. Zanon, J. Oliveir, M. and Oliveira, D. (2013) “Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact”, *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, vol. 6, pp. 151–177.
13. Ohtani, B. (2011) “Photocatalysis by inorganic solid materials: revisiting its definition, concepts, and experimental procedures”, *Inorganic Photochemistry*, vol. 63, pp. 395–430.
14. Palanivel, B., Ayappan, C., Jayaraman, V., Chidambaram, S., Maheswaran, R. and Mani, A. (2019) “Inverse spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> deposited g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet for enhanced visible light photocatalytic activity”, *Materials Science in semiconductor processing*, vol. 100, pp. 87–97.

15. Palanivel, B. and Mani, A. (2020) “Conversion of a Type-II to a Z-Scheme Heterojunction by Intercalation of a 0D Electron Mediator between the Integrative  $NiFe_2O_4/g-C_3N_4$  Composite Nanoparticles: Boosting the Radical Production for Photo-Fenton Degradation”, *ACS Omega*, vol. 5, no. 31, pp. 19747–19759.
16. Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., Jafer, R., Li, X. and Zhang, P. (2021) “A new heterojunction in photocatalysis: S-scheme heterojunction”, *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 42. pp. 667–669.
17. Schumacher, L. and Marschall, R. (2022) “Recent advances in semiconductor heterojunctions and Z-Schemes for photocatalytic hydrogen generation”, *Topics in Current Chemistry*, vol. 380, no. 6, pp. 53–95.
18. Li, J., Yuan, H., Zhang, W., Jin, B., Feng, Q., Huang, J. and Juao, Z. (2021) “Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: A review”, *Carbon Energy*, vol. 4. pp. 294–331.
19. Afroz, K., Moniruddin, M., Bakaranov, N., Kudaibergenov, S. and Nuraje, N. (2018) “A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 44, pp. 21696–21718.
20. Shafafi, S., Habibi-Yangjeh, A., Feizpoor, S., Chand, H., Krishman, V., Wang, C. (2021) “Impressive visible-light photocatalytic performance of  $TiO_2$  by integration with  $Bi_2SiO_5$  nanoparticles: Binary  $TiO_2/Bi_2SiO_5$  photocatalysts with n-n heterojunction”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 629, pp. 127392–127404.
21. Xiao, G., Zhixiang, X., Lipeng, G., Huayu, X., Fengxia, H., Bo, C., Xuejun, P. (2020) “Preparation and antibacterial properties of gold nanoparticles: a review”, *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, no. 24, pp. 167–187.
22. Zeng, S., Duan, S., Tang, R., Li, L., Liu, C. and Sun, D. (2014) “Magnetically separable  $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$  nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 258, pp. 218–228.
23. Nemkova, D.I., Saikova, S.V., Mikhlin, Y., Panteleeva, M., Ivantsov, R. and Belova, E. (2020) “Synthesis and Characterization of Core-Shell magnetic nanoparticles  $NiFe_2O_4@Au$ ”, *Metals*, vol. 10, no. 8, pp. 1075–1088.
24. Saikova, S., Pavlikov, A., Trofimova, T., Mikhlin, Y., Karpov, D., Asanova, A., ... and Velikanov, D. (2021) “Hybrid Nanoparticles Based on Cobalt Ferrite and Gold: Preparation and Characterization”, *Metals*, vol. 11, no. 5. pp. 705–715.
25. Li, L., Shi, X., Cherice, M., Evans, L. and Gary, L. (2012) “Atomic and Molecular Low-n Rydberg States in Near Critical Point Fluids”, *Adv Asp Spectrosc*, vol.16, pp. 450–482.
26. Meinert, M., Reiss, G. (2014) “Electronic structure and optical band gap determination of  $NiFe_2O_4$ ”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26. pp. 1–4.

### **Information about the authors**

**Mihail E. Fedosenko**, student, Siberian Federal University (79, Svobodniy prospekt, Krasnoyarsk, Russia, 660041), misha060803@mail.ru.

**Diana I. Nemkova**, assistant, Department of Physical and Inorganic Chemistry, Siberian Federal University (79, Svobodniy prospekt, Krasnoyarsk, Russia, 660041), diana.nemkova@bk.ru.

**Svetlana V. Saikova**, professor, Department of Physical and Inorganic Chemistry, Siberian Federal University (79, Svobodniy prospekt, Krasnoyarsk, Russia, 660041), ssai@mail.ru.

### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 18 December 2024; accepted 20 December 2024*