

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Хімічний факультет

(повне найменування інституту/факультету)

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології

(повна назва кафедри)

## Д и п л о м н а р о б о т а

магістра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: **«Вплив фазового складу оксидів феруму  
на їх активність в реакції розкладання озону»**

**«Effect of phase compositions of iron oxides on their activity in the  
reaction of ozone decomposition»**

Виконала: студентка денної форми навчання

Спеціальності 102 Хімія

Стоян Анастасія Анатоліївна

Керівник к.х.н., доц. Труба А.С. \_\_\_\_\_

*Науковий консультант*

д.х.н., проф. Ракитська Т.Л

Рецензент к.х.н., доц. Захарія О.М.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_\_ 2018 р.

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ д.х.н., проф. Т.Л. Ракитська

(підпис)

Захищено на засіданні

екзаменаційної комісії №

протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_\_ 2018 р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова екзаменаційної комісії

\_\_\_\_\_ к.х.н., доц. О.М. Чеботарьов

(підпис)

## РЕФЕРАТ

Об'єкт дослідження – оксиди феруму та їх структурні та каталітичні властивості.

Мета роботи – синтезувати оксидні форми феруму та дослідити їх структурно-адсорбційні та каталітичні властивості в реакції розкладання озону.

Методом рентгеноспектрального аналізу окремих зразків встановлено, що отримані зразки є поліфазовими, що підтверджено результатами ІЧ-спектральних досліджень. Встановлено, що при підвищенні температури сушіння змінюється фазовий склад зразків, що призводить до зміни структурно-адсорбційних параметрів та кислотності зразків.

При тестуванні зразків в реакції низькотемпературного розкладання озону встановлено, що при  $C_{O_3}^n = 1 \text{ мг/м}^3$  зі збільшенням температури сушки для більшості зразків кінетичні і стехіометричні параметри реакції зменшуються.

Робота представлена на 69 с., містить 15 рис. і 8 табл., список використаної літератури складається із 98 джерел.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології в рамках д/б теми № 142 "Фізико-хімічне обґрунтування вибору природних та синтетичних носіїв металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю озону, монооксиду вуглецю та діоксиду сірки" (Науковий керівник теми д.х.н., професор Ракитська Т.Л.)

МАГНЕТИТ, ОКСИДИ ЗАЛІЗА, ФАЗОВИЙ СКЛАД, РОЗКЛАДАННЯ  
ОЗОНУ

## ЗМІСТ

|                                |   |    |
|--------------------------------|---|----|
| <b>ВСТУП</b> .....             |   | 3  |
| 1.                             | <b>ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....   | 5  |
| 1.1.                           | Способи отримання оксидів феруму .....  | 5  |
| 1.2.                           | Рентгенофазові характеристики оксидів феруму та металзаміщених ферритів ..... | 8  |
| 1.3.                           | ІЧ-спектральні характеристики оксидів феруму і металзаміщених феритів .....   | 11 |
| 1.4.                           | Термічні властивості оксидів феруму.....                                      | 14 |
| 1.5.                           | Каталітичні властивості оксидів феруму та ферритів.....                       | 15 |
| 2.                             | <b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....   | 19 |
| 2.1.                           | Синтез оксидів феруму.....  | 19 |
| 2.2.                           | Рентгенофазове дослідження .....  | 21 |
| 2.3.                           | ІЧ-спектроскопія с Фур'є-перетворенням.....                                   | 21 |
| 2.4.                           | Дослідження протолітичних властивостей .....                                  | 21 |
| 2.5.                           | Адсорбція парів води.....   | 22 |
| 2.6.                           | Адсорбція азота.....  | 22 |
| 2.7.                           | Методика тестування зразків в реакції розкладання озону.....                  | 22 |
| 3.                             | <b>РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ</b>                               | 24 |
| 3.1.                           | Рентгенофазовий аналіз зразків .....  | 25 |
| 3.2.                           | ІЧ-спектральні характеристики .....   | 32 |
| 3.3.                           | Протолітичні властивості.....   | 39 |
| 3.4.                           | Термічні властивості .....  | 42 |
| 3.5.                           | Адсорбція азоту.....  | 47 |
| 3.6.                           | Адсорбція парів води.....   | 50 |
| 3.7.                           | Тестирование образцов в реакции разложения озона                              | 52 |
| <b>ВИСНОВКИ</b> .....          |   | 57 |
| <b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ</b> ..... |   | 59 |
| <b>ДОДАТОК</b> .....           |   | 69 |

## ВСТУП

Оксиди феруму знаходять широке застосування в багатьох галузях науки і техніки [1]. В якості каталізаторів оксиди феруму, а саме  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma$ - і  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - і  $\beta$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ , використовуються в реакціях рідкофазного окиснення органічних сполук озоном [2-6] і пероксидом водню [7, 8]. Фазовий склад каталізаторів на основі оксидів феруму залежить від концентрації солі феруму, природи аніону та осаджувального реагента, температури і тривалості процесу гідролізу, а також умов сушки і прожарювання твердих осадів [1, 9-11]. Каталітичні властивості однорідних за фазовим складом оксидних форм феруму істотно залежать від природи поверхневих груп та їх співвідношення [2, 3, 12], величини питомої поверхні, розміру і форми наночастинок [1, 13].

У реакціях газофазного розкладання озону оксиди заліза вивчені недостатньо і за активністю, наприклад,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , поступається  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [14]. Відомо, що наноструктуровані зварювальні аерозолі містять в різному співвідношенні оксидні форми феруму у вигляді магнетиту, маггеміту, гематиту і гетиту, що істотно впливає на їх каталітичну активність в реакції розкладання озону [15, 16].

Крім того, можна відмітити, що складні оксиди зі шпінельною структурою  $\text{AB}_2\text{O}_4$  – ферити  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ) привертають увагу дослідників, завдяки широкому практичному застосуванню в різних важливих технологічних галузях. Їх використовують в техніці та медицині у якості феррорідин або магнітних рідин, при очищенні стічних вод [17-22], при розробці магнітосорбентів тощо. Крім того металзаміщенні ферити типу  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) можуть брати участь в генеруванні  $\text{OH}^\bullet$ -радикалу при протіканні радикально-ланцюгових реакцій, при цьому  $\text{Cr}$  (III),  $\text{Mn}$  (II) і  $\text{Co}$  (II) прискорюють процес його формування, а  $\text{Ti}$  (IV) і  $\text{Ni}$  (II) інгібують [23]. Незважаючи на широке застосування феритів як каталізатори різних реакцій, використання феритів та їх похідних в якості

каталізаторів розкладання озону практично не вивчено. Відомі тільки роботи з розкладання залишкового озону в реакції окислення параклорбензойної кислоти в присутності гетиту [3].

Мета роботи – синтезувати оксидні форми феруму та дослідити їх фазовий склад, структурні параметри, протолітичні властивості та каталітичну активність в реакції розкладання озону.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- синтезувати індивідуальні фази оксидів феруму (магнетиту, гетиту, маггеміту та гематиту) та вивчити їх фазовий склад методом рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії;
- дослідити термічні властивості синтезованих зразків методом термогравіметрії;
- визначити структурно-адсорбційні параметри отриманих зразків;
- визначити вплив температури сушки зразків на їх протолітичні властивості;
- вивчити кінетику розкладання озону отриманими зразками при початковій концентрації озону 1 і 100 мг/м<sup>3</sup>.

## ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних даних показав, що синтез оксидів феруму ускладнюється побічними реакціями, в тому числі і фазовими трансформаціями, що приводить до утворення суміші оксидів ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ), які характеризуються близькими рентгенофазовими та ІЧ-спектральними параметрами.
2. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що зразки ІІS-Fe, ІV S-Fe-20 і ІV S-Fe-110 є монофазними і містять фази магеміту ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) і гетиту ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), відповідно. Зразки ІS-Fe та ІІІS-Fe поліфазові та в залежності від способу отримання, крім бажаної фази, містять домішки інших фаз, вміст яких змінюється в залежності від температури. Розміри кристалітів ідентифікованих фаз знаходяться в межах:  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  – 5-15 нм;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 7-61 нм,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 15-64 нм,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 8-84 нм,  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  – 2-11 нм
3. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено поліфазовий склад ориманих зразків:
  - 3.1. В спектрах проявляється велика кількість смуг поглинання, що характеризують коливання решітки оксидів. В області нижче  $760\text{ см}^{-1}$  проявляються коливання зв'язку Fe-O в різних оксидах.
  - 3.2. Для зразків ІS-Fe і ІІS-Fe, висушених при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , з'являються високочастотні компоненти складної смуги, яку можна віднести до валентних коливань зв'язку Fe-OH в шпінелі.
  - 3.3. В спектрі зразку ІS-Fe-200 проявляються смуги поглинання при  $893$  и  $795\text{ см}^{-1}$ , які відносяться до коливань структурної групи Fe-O-H в фазі  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ . В спектрах зразків ІS-Fe-300 (2) і ІS-Fe-500 (3) вказані смуги відсутні, що підтверджує трансформацію фази гетиту в фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
  - 3.4. Методом рН-метрії встановлено, що початкове зниження рН, знак і величина суспензійного ефекту ( $\Delta\text{pH}_s$ ) залежать від способу синтезу, температури сушіння та прожарювання, які визначають фазовий склад

зразків. Значення  $pH_{ст}$  для моно фазних зразків, що містять тільки фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , змінюється наступним чином: IVS-Fe-500(8,65) > IIS-Fe-500 (6,8) > VS-Fe-500 (5,15) >> IS-Fe-500 (2,85).

4. Методом термогравіметрії встановлено, що при нагріванні оксидних форм феруму в області 20-1000°C відбуваються дегідратація та дегідроксилування поверхні, які супроводжуються ендоефектами при різних температурах, та фазові трансформації різних форм оксидів феруму, що характеризуються екзоефектами без зміни маси.
5. Методами адсорбції азоту та води встановлено, що зразки IIS-Fe-(200-500) мають мезопористу структуру, а зі збільшенням температури прожарювання величина  $S_{пит}$  зменшується ряду: IIS-Fe-200 > IIS-Fe-300 > IIS-Fe-500. Крім того встановлено, що для зразку IIS-Fe-500 спостерігається суттєве зниження величини адсорбції ( $a = 1,75$  ммоль/г), що вказує на гідрофобні властивості поверхні.
6. При тестуванні зразків в реакції розкладання озону при  $C_{O_3}^n = 1$  мг/м<sup>3</sup> кінетичні та стехіометричні параметри реакції залежать не тільки від фазового складу, а й стану окремих фаз. Для зразків, що в своєму складі містять лише фазу гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), отриману внаслідок фазових перетворень різних прекурсорів, їх каталітична активність визначається способом отримання.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. X. Zheng, Y. Jiao, F. Chai, F. Qua, A. Umar, X. Wu, J. Col. Interf. Sci. 457, 345 (2015).
2. Production of nanocatalyst from natural magnetite by glow discharge plasma for enhanced catalytic ozonation of an oxazine dye in aqueous solution / M. Taseidifar, A. Khataee, B. Vahid, S. Khorram, S.W. Joo // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2015. – Vol. 404-405. – P. 218-226.
3. Park J.-S., Choi H., J. Cho. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation // Water Research. – 2004. – N 34. – P. 2285-2292.
4. Surface hydroxyl groups of synthetic  $\alpha$ -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship // T. Zhang, C. Li, J. Ma, H. Tian, Z. Qiang // Appl. Catal. B: Environ. – 2008. – Vol. 82, N 1-2. – P. 131-137.
5. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water / T. Zhang, J. Lu, J. Ma, Z. Qiang // Water Research. – 2008. – Vol. 42, N 6-7. – P. 1563–1570.
6. Zhang T., Ma J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2008. – Vol. 279, N 1. – P. 82-89.
7. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation –A review / M. Munoz, Z.M. Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez // Appl. Catal. B: Environ. – 2015. – Vol. 176-177. – P. 249-265.
8. Kharisov B.I., Rasika Dias H.V., Kharissova O.V. Ferrite nanoparticles in the catalysis // Arabian J. Chem. – 2014.
9. A. Saric, S. Music, K. Nomura, S. Popovic. J. Molec. Structure. 480–481, 633 (1999). doi:10.1016/S0022-2860(98)00829-1
10. S. Musić, A. Šarić, S. Popović, J. Molec. Structure. 410-411, 153 (1997).
11. S. Ni, D. He, X. Yang, T. Li // J. All. Comp. – 2009. – Vol. 509. – P. L305.

12. Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water / L. Hou, H. Zhang, L. Wang, L. Chen // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 229. – P. 577-584
13. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source / M. Minella, G. Marchetti, E. Laurentiis, M. Malandrino, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, K. Hann // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 154-155. – P. 102-109.
14. Oyama S.T. Chemical and catalytic properties of ozone // *Cat. Rev. Sci. Eng.* – 2000. – Vol. 42, N 3. – P. 279-322.
15. Nanostructured polyphase catalysts based on the solid component of welding aerosol for ozone decomposition / T. Rakitskaya, A. Truba, A. Ennan, V. Volkova // *Nanoscale Research Letters.* – 2015. – Vol. 10. – 473.
16. Welding aerosols, both in powder form and incorporated in synthetic fibrous materials, as catalysts of ozone decomposition / T.L. Rakitskaya, A.S. Truba, A.A. Ennan, V.Y. Volkova // *Adv. Mater. Res.* – 2016. – Vol. 1138. – P. 7-12.
17. Konicki W., Sibera D., Mijowska E. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFeO<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles // *J. Coll. Interface Sci.* – 2013. - Vol. 398, N 15. – P. 152-160.
18. Zhang S.X., Niu H.Y., Cai Y.Q. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Chem. Eng. J.* – 2010. – N 158. – P. 599-607.
19. Ai L., Zhou Y., Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance // *Desalination.* – 2011. – N 266. – P. 72-77.
20. Wu R., Qu J., Chen Y. Magnetic powder MnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite a novel material for the removal of azo-dye from water // *Water Research.* – 2005. - Vol. 39, N 4. – P. 630-638.
21. Vîrlan C., Ciocârlan R. G., Roman T. Studies on adsorption capacity of cationic dyes on several magnetic nanoparticles // *Acta Chem. Iasi.* – 2013. – Vol. 21, N 1. – P. 19-30.

22. Bahgat M., Farghali A. A., Rouby W. El. Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite // *Appl. Nanosci.* – 2013. – Vol. 3, N 3. – P. 251-261.
23. Zhong Y., Liang X., He Z. The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation // *Appl. Catal. B.* – 2014. – N 150-151. – P. 612-618.
24. Elmore W. C. Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structure // *Phys. Rev.* – 1938. – Vol. 54. – P. 309.
25. Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation / G.A. El-Shobaky, A.M. Turkey, N.Y. Mostafa, S.K. Mohamed // *J. Alloys and Compounds.* – 2010. – N 493. – P. 415-422.
26. Khalil M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors // *Arab. J. Chem.* – 2015. – N 15. – P. 1-11.
27. Apesteguy J.C. Kurlyandskaya G.V., Celis J.P. Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – N 161. – P. 243-249.
28. Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fentoncatalyst for wastewater treatment / S.R. Pouran, A.R. Abdul Aziz, W.M. A.W. Daud, Z. Embongn // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – N 351. – P. 175-187.
29. Facile one-step fabrication of magnetite particles under mild hydrothermal conditions / D. S. Keerthana, K. Namratha, K.Byrappa, H.S.Yathirajan // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* – 2015. – N 378. – P. 551-557.
30. Streckova M., Hadraba H., Bures R. Chemical synthesis of nickel ferrite spinel designed as an insulating bilayer coating on ferromagnetic particles // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – N 270. – P. 66-76.

31. Hashemian S., Dehghanpor A., Moghahed M. Nano spinels as potential sorbent for adsorption of brilliant green // *J. Ind. Eng. Chem.* –2015. – Vol. 24. – P. 308-314.
32. Lang L.L., Xu J., Li Z.Z. Study of the magnetic structure and the cation distributions in Mn Co spinel ferrites // *Physica B.* – 2015. – N 462. – P. 47-53.
33. Luadthong Ch., Itthibenchapong V., Viriya-Empikul N. Synthesis, structural characterization, and magnetic property of nanostructured ferrite spinel oxides ( $AFe_2O_4$ , A=Co, Ni and Zn) // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – N 143. – P. 203-208.
34. Room temperature Mössbauer characterization of ferrites with spinel structure / J. Wang, H.-Y. Wu, C.-Q. Yang, Y.-L. Lin // *Mater. Character.* – 2008. – N 59. – P. 1716-1720.
35. Gonzalez-Sandoval M.P., Beesley A.M., Miki-Yoshida M. Comparative study of the microstructural and magnetic properties of spinel ferrites obtained by co-precipitation // *J. Alloys and Compounds.* – 2004. – N 369. – P. 190-194.
36. Montemayor S.M., García-Cerda L.A., Torres-Lubián J.R.. Preparation and characterization of cobalt ferrite by the polymerized complex method // *Mater. Letters.* – 2005. – N 59. – P. 1056-1060.
37. Calero-DdelC V.L., Rinaldi C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $Co_xFe_{3-x}O_4$ ) nanoparticles // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* – 2007. – Vol. 314. – P. 60-67.
38. NuLi Y.-N., Qin Q.-Z. Nanocrystalline transition metal ferrite thin films prepared by an electrochemical route for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – N 142. – P. 292-297.
39. García-Cerda L.A., Escareño-Castro M.U., Salazar-Zertuche M. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–cobalt ferrite nanocomposites // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2007. – N 353. – P. 808-810.
40. Santa Maria L.C., Costa M.A.S. , Soares J.G.M. Preparation and characterization of manganese, nickel and cobalt ferrites submicron particles in sulfonated crosslinked networks // *Polymer.* – 2005. – N 46. – P. 11288-11293.

41. Xu J., Ji D. H., Li Z. Z. Magnetic moments of Ti cations in Ti-doped  $\text{Ni}_{0.68}\text{Fe}_{2.32}\text{O}_4$  spinel ferrites // *J. Alloys and Compounds*. – 2015. – N 619. – P. 228-234.
42. Birgani A.N., Niyafar M., Hasanpour A. Study of cation distribution of spinel zinc nano-ferrite by X-ray // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – N 374. – P. 179-181.
43. Mounkachi O., Hamedoun M., Belaiche M. Synthesis and magnetic properties of ferrites spinels  $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  // *Physica B*. – 2012. – N 407. – P. 27-32.
44. Benito G., Morales M.P., Requena J. Barium hexaferrite monodispersed nanoparticles prepared by the ceramic method // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 2001. – N 234. – P. 65-72.
45. Ding J., Tsuzuki T., McCormick P.G. Ultrafine  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  powder synthesised by mechanochemical processing // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 1998. – Vol. 177-181. – P. 931-932.
46. Magnetic properties of  $\text{BaFe}_{11.6-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  particles produced by sol-gel and spray-drying / G. Mendoza-Suarez, J. C. Corral-Huacuz, M. E. Contreras-Garcia, H. Juarez-Medina // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 2001. – Vol. 234, N 1. – P. 73-79.
47. Magnetic properties and formation of Sr ferrite nanoparticle and Zn, Ti/Ir substituted phases / Q. Fang, Y. Liu, P. Yin, X. Li. // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 2001. – Vol. 234, N 3. – P. 366-370.
48. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles and their magnetic properties / O. M. Lemine, K. Omri, B. Zhang et al. // *Superlattices and Microstructures*. – 2012. – N 52. – P. 79-799.
49. Higher crystallinity superparamagnetic ferrites: Controlled synthesis in lecithin gels and magnetic properties/ S. Li, V.T. John, S.H. Rachakonda, G.C. Irvin, G.L. McPherson, C.J. O'Connor // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85. – P. 5178.
50. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral waste / R. Kumar, R. Sakthivel, R. Behura et al. // *J. Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645. – P. 398-404.

51. Giri S.K., Das N.N., Pradhan G.C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engin. Aspects.* – 2011. – N 389. – P. 43-49.
52. Chen Y.H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite // *J. Alloys and Compounds.* – 2013. – Vol. 553. – P. 194–198
53. Makie P., Persson P., Osterlund L. Adsorption of trimethyl phosphate and triethyl phosphate on dry and water pre-covered hematite, maghemite, and goethite nanoparticles // *J. Coll. Interface Sci.* – 2013. – Vol. 392. – P. 349-358.
54. Can M.M., Coskun M., Fırat T. A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), using ferromagnetic resonance // *J. Alloys and Compounds.* – 2012. – Vol. 542. – P. 241-247.
55. Xu G., Li L., Tao Z. Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and hematite  $\square\text{Fe}_2\text{O}_3$  uniform oblique hexagonal microdisks, drum-like particles and spindles and their magnetic properties // *J. Alloys and Compounds.* – 2014. – Vol. 629. – P. 36-42.
56. A study of dielectric, optical and magnetic characteristics of maghemite nanocrystallites I. M. Mirza, K. Ali, A.K. Sarfraz, A. Ali, A. Haq // *Mater. Chem. Physics.* – 2015. – Vol. 164. – P. 183-187.
57. Synthesis and characterization of porous maghemite as an anode for Li-ion batteries / M. Golmohammad, F. Golestanifard, A. Mirhabibi, E.M. Kelder // *Ceramics International.* – 2016. – Vol. 42. – P. 4370-4376
58. Adsorption of Trimethyl Phosphate on Maghemite, Hematite, and Goethite Nanoparticles / P. Mäkie, G. Westin, P. Persson, L. Österlund // *J. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 115. – P. 8948-8959.
59. Wang X., Gao L., Zheng H. Fabrication and electrochemical properties of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles // *J. Crystal Growth.* – 2004. – Vol. 269. – P. 489-492.
60. Darezereshki E. One-step synthesis of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite // *Materials Letters.* – 2011. – Vol. 65. – P. 642-645.

61. Структурные особенности Zn-Mn-Феррита, синтезированного методом распылительного / М.И. Ивановская, А.И. Толстик, Д.А. Котиков, В. В. Паньков // Ж. физ. хим. – 2009. – Т. 83, № 12. – С. 2283-2288.
62. Yang X., Wang X., Zhang Z. Electrochemical properties of submicron cobalt ferrite spinel through a co-precipitation method // J. Crystal Growth. – 2005. – N 277. – P. 467-470.
63. Варшавский М.Т., Пашенко В.П., Мень А.Н. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. – М.: Наука, 1988. – 104 с.
64. Evidence from infrared spectra for the magnetic moment directions of CR cations in the spinel ferrites / G.D. Tang, Z.F. Shang, X.Y. Zhang, Z.Z. Li // Physica B. – 2015. – N 63. – P. 26-29.
65. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method / L. Zhao, H. Zhang, Y. Xing et al. // J. Solid State Chem. – 2008. – Vol. 181. – P. 245-252.
66. Kwon J.H., Wilson L.D., Sammynaiken R. Synthesis and characterization of magnetite and activated carbonbinary composites // Synthetic Metals. – 2014. – Vol. 197. – P. 8-17.
67. Chen Y.H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite // J. Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 553. – P. 194-198.
68. Gnanaprakash G., Mahadevan S., Jayakumar T. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles // Mater. Chem. Phys. – 2007. – N 109. – P. 168-175.
69. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite / Y. Zhong, X. Liang, W. Tan et al. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. – 2013. – Vol. 372. – P. 29-34.
70. Xu W.-Q., Yin Y.-G., Liz G.-Y., Chen S. Roles of spinel and maghemite phases in the oxidative dehydrogenation of butene over iron complex oxides. I. Preparation of monophasic iron oxides and ferrite spinels and analysis of their mixtures // Applied Catalysis A: General. – 1992. – Vol. 89. – P. 117-129.

71. Przepiera K., Wisniewski M., Dabrowski W. Investigations of the thermal transformations of precipitated mixed transition metal hydroxides // *J. Thermal Analysis*. – 1993. - Vol. 40. – P. 1131-1138.
72. Gotič M., Koščec G., Musič S. Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite // *J. Mol. Struct.* – 2009. – Vol. 924-926. – P. 347-354.
73. Nasrazadani S., Raman A. The application of infrared spectroscopy to the study of rust system – II. Study cation deficiency in magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) produced during its transformation to maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) // *Corrosion Science*. – 1993. – Vol. 34, N 8. - P. 1355-1365.
74. Schimanke G., Martin M. In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) to hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 136-137. – P. 1235-1240.
75. Babay S., Mhiri T., Toumi M. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prepared by one-step coprecipitation route // *J. Mol. Struct.* – 2015. – Vol. 1085. – P. 286-293.
76. Гавриленко М. І. Хімічна технологія: Конспект лекцій. Ч. 2. – Одеса: Астропринт, 2003. – 108 с.
77. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры – К.: Наук. Думка, 1979. – 336 с.
78. Dantas T.L.P., Mendonça V.P., José H. J. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /carbon // *Chem. Eng. J.* – 2006. – N 118. – P. 77-82.
79. Baldrian P., Merhautová V., Gabriel J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides // *Appl. Catal. B*. – 2006. – N 66. – P. 258-264.
80. Magalhães F., Pereira M.C., Botrel S.E.C. Cr-containing magnetites  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ : the role of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  on the stability and reactivity towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  reactions // *Appl. Catal. A* . – 2007. – N 332. – P. 115-123.

81. Costa R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  promoted oxidation of organic contaminant in aqueous medium with  $\text{H}_2\text{O}_2$  // *Catal. Commun.* – 2003. – N 4. – P. 525-529.
82. Active site substituted cobalt spinel oxide for selective oxidation of CO/H-2 / K. Omata, T. Takada, S. Kasahara, M. Yamada // *Appl. Catal. A Part 2.* – 1996. – N 146. – P. 255-267.
83. Florea M., Alifanti M., Parvulescu V. I. Total oxidation of toluene on ferrite-type catalysts // *Catal. Today.* – 2009. – N 141. – P. 361-366.
84. Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity / A.S.Albuquerque, M.V.C. Tolentino, J.D. Ardisson et all. // *Ceram. International.* – 2012. –N 38. – P. 2225-2231.
85. Synthesis and characterization of porous maghemite as an anode for Li-ion batteries / M. Golmohammad, F.Golestanifard, A.Mirhabibi, E.M.Kelder // *Ceramics International.* – 2016. – Vol. 42. – P. 4370-4376.
86. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 5. – Перевод с нем. / Под редакцией Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
87. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles at  $100^\circ\text{C}$  and its magnetic characterization / T. Ozkaya, M. S. Toprak, A. Baykal, H. Kavas, B. Aktaş // *J. Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 472, N 1-2. – P. 18-23.
88. Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area, & Porosity, Second Edition 2nd Edition. – Academic, New York, 1982. – 303 p.
89. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. // Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography. – 1998. – N 20.
90. Бычко И.Б., Калишин Е.Ю., Стрижак П.Е. Влияние условий синтеза на раз мер наночастиц железа // *Поверхня: міжвід. зб. наук. пр.* – 2009. – Вип. 1. – С. 200-207.
91. Gotič M., Koščec G., Musič S. Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite // *J. Molec. Structure.* – 2009. – Vol. 924-926. – P. 347–354.

92. Darezereshki E. Synthesis of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles by wet chemical method at room temperature // *Materials Letters*. – 2010. – Vol. 64. – P. 1471-1472.
93. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Кислотно-основной спектр поверхности  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // *ЖОХ*. – 1987. – Т.57, вып.1. – С. 752-758.
94. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
95. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. – М: Химия, 1981. – 288 с.
96. Jaroniec M., Kruk M., Olivier J. P. Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15, N 16. – P. 5410-5413.
97. Wang Z. M., Tezuka S., Kanoh H. Gaseous molecular sieving property of a microporous hollandite-type hydrous manganese oxide // *Chemistry Letters*. – 2000. – Vol. 29, N 5. – P. 560-561.
98. Clarke N. S., Hall P. G. Adsorption of water vapor by iron oxides. 2. Water isotherms and x-ray photoelectron spectroscopy // *Langmuir*. 1991. – Vol. 7, N 4. – P. 678-682.