



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 163225

(13) U

(51) МПК

B01J 23/70 (2006.01)

C02F 103/14 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2025 06397

(22) Дата подання заявки: 19.12.2025

(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: 04.06.2026

(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: 03.06.2026, Бюл.№ 22

(72) Винахідник(и):

Мазуренко Юлія Степанівна (UA),
Кайкан Лариса Степанівна (UA),
Туровська Лілія Вадимівна (UA),
Мокляк Володимир Володимирович
(UA),
Мокляк Марія Геннадіївна (UA),
Мазуренко Олександр Олександрович
(UA)

(73) Володілець (володільці):

КАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ
СТЕФАНИКА,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ,
76018 (UA)

(74) Представник:

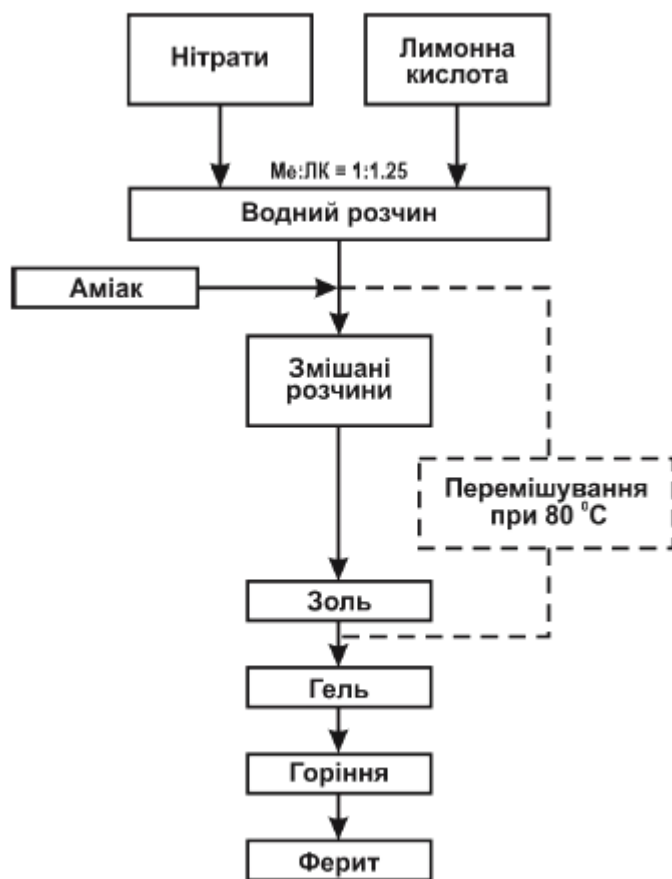
НИКИРУЙ ЛЮБОМИР ІВАНОВИЧ

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ФОТОКАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО МІДНОГО ФЕРИТУ
ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ

(57) Реферат:

Спосіб отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту для очищення води від органічних барвників включає приготування водного розчину нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та хелатуючого агента, сформованого при безперервному перемішуванні, з контролем температури реакційного середовища, з подальшою його дегідратацією шляхом висушування до утворення в'язкого гелю та кінцевою ініціацією процесу автоспалювання за допомогою термічного удару. При цьому як хелатуючий агент застосовують лимонну кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні метал : кислота - 1:1,25, перемішування проводять шляхом покrapлинного введення водних розчинів нітратів металів у водний розчин лимонної кислоти, температуру реакційного середовища підтримують на рівні 75-85 °C, значення рН доводять до 7 покrapпельним додаванням 25 % водного розчину аміаку, дегідратацію проводять при температурі 75-85 °C протягом 24 год, для ініціації процесу автоспалювання застосовують граничну температуру 250 °C.

UA 163225 U



Фіг. 1

Корисна модель належить до галузі матеріалознавства та екологічних технологій, а саме до способів синтезу наноструктурованих феритів зі структурою шпінелі, які використовуються у ролі фотокаталізаторів для видалення органічних забруднень, зокрема барвників, з водного середовища.

Відомі різні методи очищення стічних вод від барвників та інших органічних забруднювачів, серед яких сорбційні, реагентні та фотокаталітичні.

Сорбційні методи: заявка [1] описує спосіб очищення стічних вод від прямих барвників за допомогою модифікованого бентоніту з гранулометричним складом 0,25–0,5 мм. Для осадження відпрацьованого сорбенту застосовують поліакриламід. Недоліками цього способу є утворення вторинних відходів (відпрацьованого бентоніту), обмежена адсорбційна ємність при високих концентраціях барвників та тривалий час очищення (до 4 год).

Реагентні методи: заявка [2] пропонує очищення стічних вод від аніонних барвників шляхом дозування калію періодату та залізного купоросу в ультразвуковому полі. Метод забезпечує утворення широкого спектра окисників, проте характеризується значними витратами реагентів і утворенням осадів.

Фотокаталітичні методи: заявка [3] описує спосіб отримання фотокаталізатора на основі SnO_2 , активного під дією видимого світла. Недоліками є складність та тривалість синтезу, невисока питома поверхня й обмежена фотокаталітична активність.

Відомий спосіб [4] отримання феритного композитного матеріалу з властивостями сорбенту і фотокаталізатора з відпрацьованих мідно-цинкових електролітів. Метод дозволяє вилучати іони важких металів. Недоліками відомого способу є багатостадійність процесу отримання матеріалу, низький контроль фазового складу та зниження адсорбційної здатності з часом.

Відомий спосіб [5] мінералізації барвників за допомогою мідно-цинкового фериту $\text{Zn}_{1.66}\text{Cu}_{0.448}\text{Fe}_{3.77}\text{O}_4$, отриманого співсадженням. Хоча процес проходить під дією видимого світла, він залежить від попередньої сорбції та ускладнений введенням окисника $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Недоліками відомого способу є значне екранування поверхні фериту шаром барвників та утворення значної кількості вторинних відходів.

Відомий спосіб [6] очищення стічних вод від барвників за допомогою мідно-цинкового фериту $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{4.42}\text{O}_4$, отриманого співсадженням у лужному середовищі при нагнітанні кисню. Недоліками є фазова неоднорідність (наявність ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuO) та зниження фотокаталітичної активності через екранування поверхні адсорбованими барвниками.

Відомий спосіб [7] отримання високооб'ємного пористого CuFe_2O_4 методом автоспалювання ксерогелю, отриманого в результаті висушування суміші водних розчинів нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні 1:2 зі стехіометричною кількістю гліцину при температурі $500 \pm 10^\circ\text{C}$. Недоліками відомого способу є висока температура ініціації процесу автоспалювання та низькі магнітні характеристики синтезованого фотокаталізатора, що ускладнює його відділення після очищення води.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до способу, що заявляється, є спосіб отримання фотокаталізатора CuFe_2O_4 методом автоспалювання [8], що включає приготування водного розчину нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та хелатуючого агента, сформованого при безперервному перемішуванні, з контролем температури реакційного середовища, з подальшою його дегідратацією шляхом висушування до утворення в'язкого гелю та кінцевою ініціацією процесу автоспалювання за допомогою термічного удару.

Внаслідок реалізації способу, за умови використання хелатуючого агента - сечовини, температури водного реакційного середовища 70°C та граничної температури термічного удару 400°C , з наступним термічним відпалом до 1100°C , ініціюються процеси високотемпературного синтезу та відбувається формування високооб'ємного пористого CuFe_2O_4 , мікроструктура якого являє собою пластинчасті пористі агрегати із сферичних наночастинок розмірами 8,9–49,8 нм. Швидкість розкладання розчину барвника з використанням зеленого малахіту та родаміну В відповідно становила 56,6% та 84,3% для CuFe_2O_4 термічно відпаленого при 400°C .

Недоліками відомого способу є висока температура ініціації процесу автоспалювання, необхідність високотемпературної термообробки, утворення сторонніх фаз (Fe_2O_3 , CuO) та відносно низькі значення швидкості розкладання модельних розчинів органічних забруднювачів.

Задачею корисної моделі є створення простого та енергоефективного способу отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту CuFe_2O_4 зі структурою шпінелі з можливістю його швидкого магнітного відділення від реакційного середовища.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту для очищення води від органічних барвників, що включає приготування водного розчину нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та хелатуючого

агента, сформованого при безперервному перемішуванні, з контролем температури реакційного середовища, з подальшою його дегідратацією шляхом висушування до утворення в'язкого гелю та кінцевою ініціацією процесу автоспалювання за допомогою термічного удару (Фіг. 1), як хелатуючий агент застосовують лимонну кислоту $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ у співвідношенні метал : кислота = 1 : 1,25, змішування проводять шляхом покрплинного введення водних розчинів нітратів металів у водний розчин лимонної кислоти, температуру реакційного середовища підтримують 75–85°C, значення pH доводять до 7 покрпельним додаванням 25% водного розчину аміаку, дегідратацію проводять при температурі 75–85°C протягом 24 год., для ініціації процесу автоспалювання застосовують граничну температуру 250°C, фотокаталітичне розкладання модельних розчинів органічних барвників здійснюють шляхом опромінення водної суспензії фериту $CuFe_2O_4$ видимим світлом у діапазоні 400–700 нм при концентрації каталізатора 0,3–0,5 г/л, видалення каталізатора після закінчення процесу фотокаталізу здійснюють за допомогою неодимового магніта з утримувальною силою 1,5 кН.

Особливістю способу є те, що формування кристалічної фази відбувається за рахунок теплоти екзотермічної реакції автоспалювання, що дозволяє уникнути додаткового відпалу при високих температурах.

Отриманий фотокаталізатор характеризується монофазним станом (Фіг. 2) та нанорозмірною природою частинок (20–30 нм), що підтверджується прямим мікроскопічним зображенням (Фіг. 3), високорозвиненою питомою поверхнею та шириною забороненої зони, придатною для активації у видимому діапазоні. Це забезпечує високу швидкість та глибину деградації органічних барвників (метиленовий синій, малахітовий зелений, родамін Б (Фіг. 4)) під дією сонячного світла видимого діапазону.

Магнітні властивості шпінельної структури (Фіг. 5) дозволяють легко видаляти каталізатор із очищеної води зовнішнім магнітним полем та повторно використовувати його у подальших циклах (Фіг. 6).

Спосіб конкретного виконання

Приклад 1. Синтез $CuFe_2O_4$

Для отримання нанорозмірного мідного фериту $CuFe_2O_4$ розчиняли у деіонізованій воді нітрат міді (II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ та нітрат заліза (III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ у стехіометричному співвідношенні. Отримані водні розчини нітратів металів $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ та $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ шляхом покрплинного введення змішували із водним розчином лимонної кислоти $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ у співвідношенні метал : кислота = 1 : 1,25 за умови безперервного перемішування реакційного середовища та контролю температури 75–85°C. Значення pH регулювали до 7 покрпельним додаванням 25 % водного розчину аміаку. Отриманий золь дегідрували на повітрі при температурі 75–85 °C протягом 24 год. до утворення в'язкого гелю. Кінцеву ініціацію процесу автоспалювання здійснено за допомогою термічного удару шляхом переміщення гелю у муфельну піч попередньо нагріту до 250 °C (Фіг. 1). У результаті отримано високооб'ємний матеріал, який являє собою монофазний мідний ферит $CuFe_2O_4$ зі структурою шпінелі (Фіг. 2) у вигляді нанорозмірних кристалітів, які агреговані між собою по типу пористої губки (Фіг. 3).

Приклад 2. Оцінка фотокаталітичної активності $CuFe_2O_4$

Для перевірки ефективності синтезованого матеріалу готували водний розчин органічного барвника концентрацією 4 мг/л. До 300 мл такого розчину додавали 10 мг феритового порошку $CuFe_2O_4$ та 3,5 мл 50 % розчину перекису водню (H_2O_2). Суміш витримували у темному середовищі протягом 60 хв при постійному перемішуванні для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього розчин освітлювали галогенною лампою потужністю 150 Вт. Через кожні 20 хв відбирали проби об'ємом 30 мл, з яких ферит видалляли магнітною сепарацією (Фіг. 6). Очищені проби аналізували на спектрофотометрі за зміною інтенсивності поглинання.

Результати: синтезований $CuFe_2O_4$ забезпечив ефективну фотодеградацію барвників (Фіг. 4):

метиленовий синій – 97,44 % за 160 хв, константа швидкості $k = 0,0165 \text{ хв}^{-1}$;

малахітовий зелений – 97,09 % за 200 хв, $k = 0,0184 \text{ хв}^{-1}$;

родамін Б – 96,03 % за 160 хв, $k = 0,0155 \text{ хв}^{-1}$.

Каталізатор видалявся із водного середовища зовнішнім постійним магнітним полем, створеним неодимовим магнітом з утримувальною силою 1,5 кН, (Фіг. 6) і зберігав активність після повторного використання.

Перелік використаної літератури

1. Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників : пат. 118692 Україна : C02F1/28. № u201700842 ; заявл. 30.01.2017 ; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16. 4 с.

2. Спосіб очищення стічних вод від аніонних барвників : пат. 152934 Україна : C02F1/36, C02F1/72, C02F103/28, C02F103/30. № u202202918 ; заявл. 05.08.2022 ; опубл. 03.05.2023, Бюл. № 18. 4 с.

3. Спосіб отримання SnO₂ як фотокаталізатора для очистки водного середовища від органічних забруднювачів при дії видимого світла : пат. 142812 Україна : B01J23/14, B01J37/34, C01G19/02. № u202000685 ; заявл. 05.02.2020 ; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12. 4 с.

4. Спосіб отримання феритного композитного матеріалу з властивостями сорбенту і фотокаталізатора : пат. 151030 Україна : C02F11/14, C02F101/20. № u202107673 ; заявл. 28.12.2021 ; опубл. 25.05.2022, Бюл. № 21. 4 с.

5. Спосіб мінералізації органічних барвників за допомогою феритного композитного матеріалу : пат. 151269 Україна : B01J20/10. № u202107685; заявл. 28.12.2021 ; опубл. 29.06.2022, Бюл. № 26. 4 с.

6. Спосіб очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту : пат. 151330 Україна : B01J20/10. № u202107677; заявл. 28.12.2021 ; опубл. 06.07.2022, Бюл. № 27. 4 с.

7. Vergis B. R., Hari Krishna R., Kottam N., Nagabhushana B. M., Sharath R., Darukaprasad B. Removal of malachite green from aqueous solution by magnetic CuFe₂O₄ nano-adsorbent synthesized by one pot solution combustion method // Journal of Nanostructure in Chemistry. 2017. Vol. 8, no. 1. P. 1–12. DOI: 10.1007/s40097-017-0249-y.

8. Oliveira T. P., Rodrigues S. F., Marques G. N., Viana Costa R. C., Garçone Lopes C. G., Aranas C., Jr., Rojas A., Gomes Rangel J. H., Oliveira M. M. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Investigation of CuFe₂O₄ for the Degradation of Dyes under Visible Light // Catalysts. 2022. Vol. 12, no. 6. P. 623. DOI: 10.3390/catal12060623.

Перелік фігур креслень

Фіг. 1. Схема способу синтезу фотокаталізатора: розчинення нітратів міді та заліза, додавання лимонної кислоти, регулювання pH, утворення гелю, автоспалювання та формування нанорозмірного мідного фериту CuFe₂O₄.

Фіг. 2. Дифрактограма XRD зразка CuFe₂O₄ після автоспалювання, яка підтверджує монофазну шпінельну структуру.

Фіг. 3. Мікрофотографія (SEM) наночастинок CuFe₂O₄, що підтверджують їх нанорозмірність (~20–30 нм) та однорідність структури.

Фіг. 4. Кінетична залежність відносної концентрації (C/C₀) барвника від часу опромінення (метиленовий синій (-■-), малахітовий зелений (-●-), родамін Б(-▲-)).

Фіг. 5. Залежність намагніченості (M) від напруженості магнітного поля (H) для зразка CuFe₂O₄.

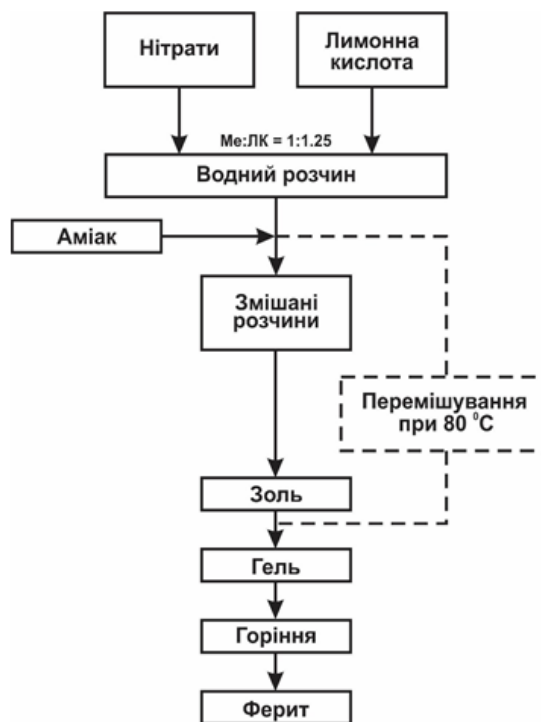
Фіг. 6. Магнітне видалення каталізатора, фотографія нанорозмірного мідного фериту у водному розчині під дією зовнішнього магнітного поля, яке забезпечує його швидке відділення від рідини.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

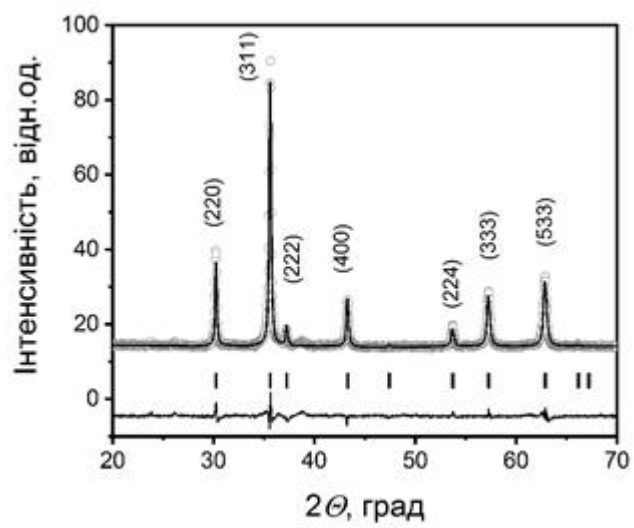
1. Спосіб отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту для очищення води від органічних барвників, що включає приготування водного розчину нітратів металів Cu(NO₃)₂·3H₂O та Fe(NO₃)₃·9H₂O та хелатуючого агента, сформованого при безперервному перемішуванні, з контролем температури реакційного середовища, з подальшою його дегідратацією шляхом висушування до утворення в'язкого гелю та кінцевою ініціацією процесу автоспалювання за допомогою термічного удару, який **відрізняється** тим, що як хелатуючий агент застосовують лимонну кислоту C₆H₈O₇·H₂O у співвідношенні метал:кислота - 1:1,25, перемішування проводять шляхом покравлиного введення водних розчинів нітратів металів у водний розчин лимонної кислоти, температуру реакційного середовища підтримують на рівні 75-85 °С, значення pH доводять до 7 покравпельним додаванням 25 % водного розчину аміаку, дегідратацію проводять при температурі 75-85 °С протягом 24 год, для ініціації процесу автоспалювання застосовують граничну температуру 250 °С.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що фотокаталітичне розкладання модельних розчинів органічних барвників здійснюють шляхом опромінення водної суспензії фериту CuFe₂O₄ видимим світлом у діапазоні 400-700 нм при концентрації каталізатора 0,3-0,5 г/л.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що видалення каталізатора після закінчення процесу фотокаталізу здійснюють за допомогою зовнішнього постійного магнітного поля, створеного неодимовим магнітом з утримувальною силою 1,5 кН.



Фіг. 1



Фіг.2

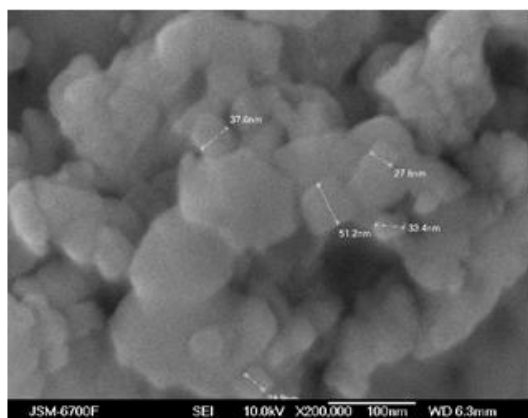


Fig.3

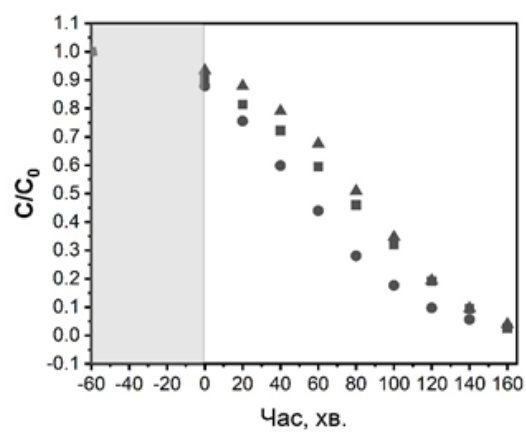


Fig. 4

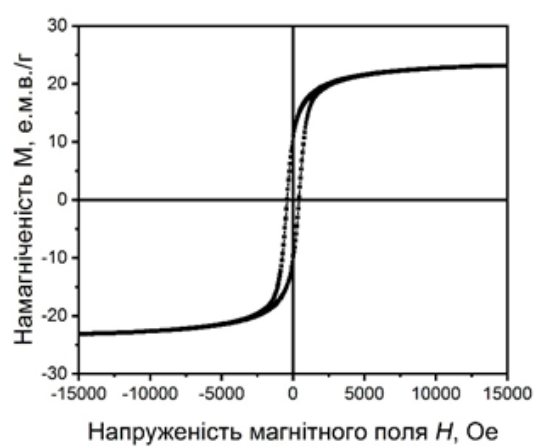


Fig.5

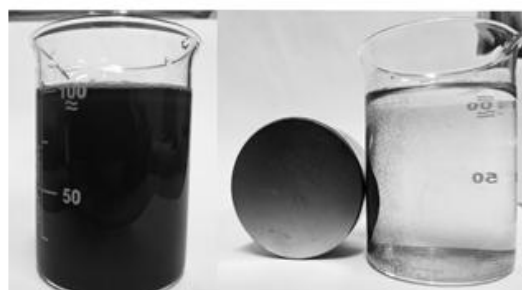


Fig.6