

ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

УДК [544.2+544.46]: 549.731.11

РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРЕКУРСОРОВ
ШПИНЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНИЧЕСКОЙ
И МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ¹

© 2022 г. Н. В. Филатова^{a,*}, Н. Ф. Косенко^a, О. П. Денисова^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: zyanata@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

Исследован синтез никельалюминатной шпинели из оксидов, гидроксидов и нитратов никеля и алюминия. Реакционная способность прекурсоров сопоставлена с помощью эффективных констант скорости. Установлено, что оксидные прекурсоры взаимодействовали с существенно меньшей скоростью по сравнению с гидроксидами и солями. Проанализировано влияние предварительной механоактивации преимущественно ударного (планетарная мельница) и истирающего действия (шаро-кольцевая мельница), а также микроволновой обработки (2.45 ГГц). Наиболее эффективным признан комбинированный метод, включающий механическую обработку нитратов Ni и Al в планетарной мельнице и последующий обжиг в термической печи, так как он позволил получить практически однофазный продукт; микроволновая обработка заняла промежуточное положение по эффективности. Оценены структурные характеристики, УФ-видимые и FTIR-спектры, удельная поверхность и размер пор NiAl₂O₄.

Ключевые слова: шпинель, NiAl₂O₄, твердофазный синтез, механоактивация, микроволновая обработка

DOI: 10.31857/S0044453722060097

Механический и микроволновый виды обработки неорганических смесей относятся к числу интенсивно изучаемых и перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов, таких как высокотемпературные реакции, спекание керамики. Такая обработка ускоряет и инициирует физико-химические процессы в гетерогенных системах, изменяет реакционную способность твердых тел. Механоактивация вызывает, как правило, устойчивые изменения в твердом теле, особенно в структуре поверхностного слоя.

Микроволновый нагрев вызывает равномерное нагревание образцов во всем объеме вещества. В качестве его достоинств следует отметить высокую скорость и низкую инерционность нагрева, а также возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ. Кристаллогидраты многих солей способны частично или полностью дегидратироваться под действием механического и микроволнового воздействия.

Шпинели составляют важную группу материалов, широко используемых в современной технологии. Смешанные металл-оксидные шпинели с общей формулой AB₂O₄ давно привлекают к себе внимание благодаря возможности их применения в качестве магнитных материалов, пигментов, катализаторов, огнеупоров и т.д.

В данной работе исследовано образование алюмината никеля NiAl₂O₄. Эта шпинель – единственное соединение, образующееся в системе NiO–Al₂O₃, которое устойчиво до 2110°C [1]. NiAl₂O₄ имеет структуру частично обращенной шпинели с кубической решеткой и относится к химически и термически устойчивым соединениям [2]. Ее используют в качестве носителя катализаторов, особенно для газофазных реакций [3–7]. Установлена возможность восстановления NiAl₂O₄ с образованием активных частиц никеля, а также показана необходимость изучения образования промежуточных слоев шпинели между частицами Ni и алюмооксидным носителем [8]. Шпинель на основе NiAl₂O₄ рассматривается как возможная альтернатива традиционным никелевым катализаторам на основе Al₂O₃ [9]. NiAl₂O₄ может использоваться как прекурсор наночастиц

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

Ni для производства водорода [10]. Отмечено [11], что NiAl_2O_4 служит потенциальным огнеупорным материалом благодаря высокой термической стойкости, устойчивости к щелочам, высокой температуре плавления ($\sim 2110^\circ\text{C}$), отличной прочности и т.п. NiAl_2O_4 имеет фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства, фоточувствительна к видимому свету [12]. Данная шпинель является пигментом [13], магнитным материалом [14], потенциально пригодна в составе твердофазных топливных элементов [15], может быть использована как керамическая мембрана [16].

Алюминат никеля получают различными способами: керамическим синтезом [5, 11, 17], соосаждением [18–20], золь–гель-методом [21], горением в растворах (solution combustion synthesis) [6, 22], импрегнацией с соосаждением [7, 19], электрохимическим способом [4] и др. Среди них высокотемпературная твердофазная реакция между оксидами/гидроксидами никеля и алюминия остается наиболее востребованной, так как позволяет получать большее количество вещества. Однако, этот процесс является длительным и энергозатратным, поэтому рационально повышать реакционную способность реагентов с помощью механической [16, 23] или микроволновой обработки [24]. Авторы [20, 23] отметили, что влияние времени измельчения на растворение NiO более важно по сравнению с влиянием температуры. Ранее нами были изучены реакции образования шпинелей ZnAl_2O_4 [25] и MgCr_2O_4 [26], стимулированные механическим и микроволновым способом.

В данной работе исследован твердофазный синтез NiAl_2O_4 в сочетании с микроволновой (МВО) и механической обработкой (МО) разного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реагенты NiO, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 (в γ -форме), $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.д.а.”. Для получения шпинели реакционные смеси готовили простым смешением исходных веществ, а также с использованием предварительной механической / микроволновой обработки. Соотношение между NiO и Al_2O_3 соответствовало стехиометрическому составу NiAl_2O_4 . Смеси для изучения кинетики шпинелеобразования готовили смешением компонентов с последующим холодным прессованием (200 МПа) в присутствии лигносульфоната технического в качестве временной связки. Полученные таблетки обжигали в печах MP 2UM и MF-1700M.

Механическую обработку смесей выполняли в течение 20 мин в лабораторной шаро-кольцевой

мельнице (ШКМ) со стальными шарами диаметром 25.4 мм и в планетарной мельнице (ПМ) типа АГО-2 с корундовыми мелющими телами. Микроволновую обработку (15 мин) осуществляли в СВЧ-печи BOSCH HMT72M420 (2.45 ГГц, 6 кВт).

Пробы характеризовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 с медным анодом ($\lambda = 0.1542$ нм) при комнатной температуре в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$; рабочие параметры 40 кВ и 100 мА. Идентификацию фаз осуществляли с помощью баз данных JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) и ICDD (International Centre of Diffraction Data). Пики для $2\theta = 31.5^\circ$, 37.0° , 44.9° , 59.7° и 65.8° соответствовали кубической решетке алюмината никеля (220), (311), (400), (511) и (440) (JCPDS 00-010-0339). По данным этой карточки, межплоскостное расстояние $a = 0.8048$ нм. Рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 79-1558) и NiO (ICDD 04-002-0665) использовали для сравнения. Серия пиков, наблюдаемых при 37.3° (111), 43.4° (200), 63.1° (220) и 75.4° (311), была отнесена к кубической структуре NiO. Кубический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имел дифракционные пики при $2\theta = 19.5^\circ$, 36.6° , 45.8° и 67.2° , индексируемые как (111), (311), (400) и (440) отражения, соответственно. К сожалению, в ряде случаев было трудно разделить перекрывающиеся пики исходных фаз и продукта. Для количественного РФА анализировали рефлексы NiAl_2O_4 (в первую очередь при $2\theta = 31.5^\circ$ и 65.8°), которые в наибольшей степени отделены от линий сопровождающих фаз (NiO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Размеры кристаллитов оценивали по уравнению Дебая–Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где d – средний размер кристаллита, K – фактор формы (0.9), λ – длина волны рентгеновских лучей (0.1542 нм), β – ширина на половине высоты дифракционного пика, θ – угол дифракции.

ИК-спектр поглощения записывали с помощью спектрофотометра Bruker FTIR IFS-88 (пробы с KBr). Электронный спектр поглощения получали на приборе Shimadzu UV/3101 PC в интервале 400–750 нм.

Измерения удельной поверхности порошка, объема и диаметра пор выполняли на приборе Autosorb-1 Quantachrome. После дегазации проб (0.4 г) под вакуумом в течение 8 ч их анализировали при 77 К в жидком азоте при диапазоне относительного давления $p/p_0 = 0.05\text{--}0.95$. Удельную поверхность определяли методом БЭТ. Распределение пор оценивали методом ВЖН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения реакционной способности прекурсоров были выбраны оксиды, гидроксиды и соли (нитраты) Ni и Al. Величины степени превращения (содержание NiAl_2O_4) α при различной длительности синтеза τ определяли по уравнению Гинстлинга–Брунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{\text{ГБ}}\tau,$$

где $k_{\text{ГБ}}$ — эффективная константа скорости, с^{-1} . Степени превращения α определяли с помощью количественного рентгенофазового анализа по содержанию шпинели. Данное уравнение относится к диффузионным моделям. Возможность его использования подтверждали линейностью зависимостей с высокими коэффициентами линейной аппроксимации (0.94–0.98).

Оксидные прекурсоры реагировали значительно медленнее, чем гидроксиды и соли (табл. 1). Во время пиролиза гидроксидов и нитратов вещество находилось в активном состоянии вследствие появляющихся напряжений и последующей перестройки кристаллической решетки (эффект Хэдвалла). Решетка временно становилась нестабильной, что повышало скорость реакции. Впоследствии для синтеза шпинели использовали гидроксиды и нитраты никеля и алюминия.

Реакционную способность твердых фаз можно варьировать в широких пределах не только выбором прекурсоров, но и применяя специальную обработку, например, механическую (МО) или микроволновую (МВО). Их положительное воздействие было показано в наших предыдущих работах для ZnAl_2O_4 [25] и MgCr_2O_4 [26]. После предварительной обработки прекурсоры обжигали в термической печи. Было установлено [25, 26], что дифрактограммы после МВО иллюстрировали аморфный характер продукта. Смеси прекурсоров после МВО так же, как смеси после МО в мельницах, подвергали термической обработке при разных температурах. На рис. 1 представлены дифрактограммы для продукта, полученного различными способами из гидроксидов никеля и алюминия. Во всех случаях образовывался целевой продукт NiAl_2O_4 , но его количество и степень закристаллизованности отличались. После простого смешивания и микроволновой обработки присутствовали исходные оксиды (NiO , Al_2O_3) (рис. 1а, 1б): высота пика NiAl_2O_4 сопоставима с рефлексом NiO . Во время МВО в решетках соединений происходили определенные изменения, сопровождавшиеся накоплением дефектов. В результате такой обработки продукт реакции не имел хорошо сформированной кристаллической решетки (рис. 1б). После механической предварительной обработки максимальный пик принадлежал шпинели (рис. 1в, 1г), причем более ин-

Таблица 1. Эффективные константы скорости образования NiAl_2O_4 ($k_{\text{ГБ}}$) из различных прекурсоров (1000°C)

Прекурсоры	$k_{\text{ГБ}} \times 10^5, \text{с}^{-1}$
$\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1.8 ± 0.3
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	21 ± 4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	33 ± 4

тенсивное воздействие в ПМ приводило к накоплению большего количества продукта.

В ходе МО слоистые структуры гидроксидов начинали разрушаться с образованием активных оксидов. Видно, что интенсивная подготовка в ПМ при обжиге давала практически монофазную шпинельную фазу. В то же время более слабое воздействие в ШКМ и в отсутствие обработки (рис. 1в и 1а) приводило к наличию в продукте значительного количества исходных оксидов. К сожалению, главный пик NiAl_2O_4 находится близко ко второму по интенсивности рефлексу NiO , поэтому пик 37.5° мог быть составлен из них в разных пропорциях.

Цвет шпинельного продукта может рассматриваться как дополнительный признак фазового состава, поскольку чистый алюминат никеля имеет синий цвет. Образцы, синтезированные при 600°C , были серовато-голубые и утрачивали сероватый оттенок при температуре 650°C и выше.

Дифрактограммы обожженного продукта из смесей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ приведены на рис. 2.

Исходные нитраты перед шпинелеобразованием испытывали ряд термохимических превращений, таких как удаление воды (в несколько стадий), кислорода, оксидов азота, что приводило к образованию оксидных прекурсоров в активной форме, благодаря накоплению дефектов. Однако, поскольку все эти процессы начинались и протекали до собственно шпинелеобразования, количество целевого продукта после обжига при 700°C (рис. 2а–2в) было невелико. Лишь термообработка при 900°C после механической обработки давала чистый продукт (рис. 2д).

Микроволновая или механическая обработка ударного типа позволяла осуществлять основную часть термолиза на подготовительной стадии, таким образом, соединения подходили к обжигу в активной форме. Свежеобразованные оксиды имели повышенную реакционную способность; значительная часть дефектов удалялась на заключительной стадии обжига. Величины выхода NiAl_2O_4 и различных сочетаний прекурсоров и разных способов обработки реакционных смесей перед обжигом приведены в табл. 2.

Комбинированный метод, состоящий из механической обработки смеси нитратов никеля и

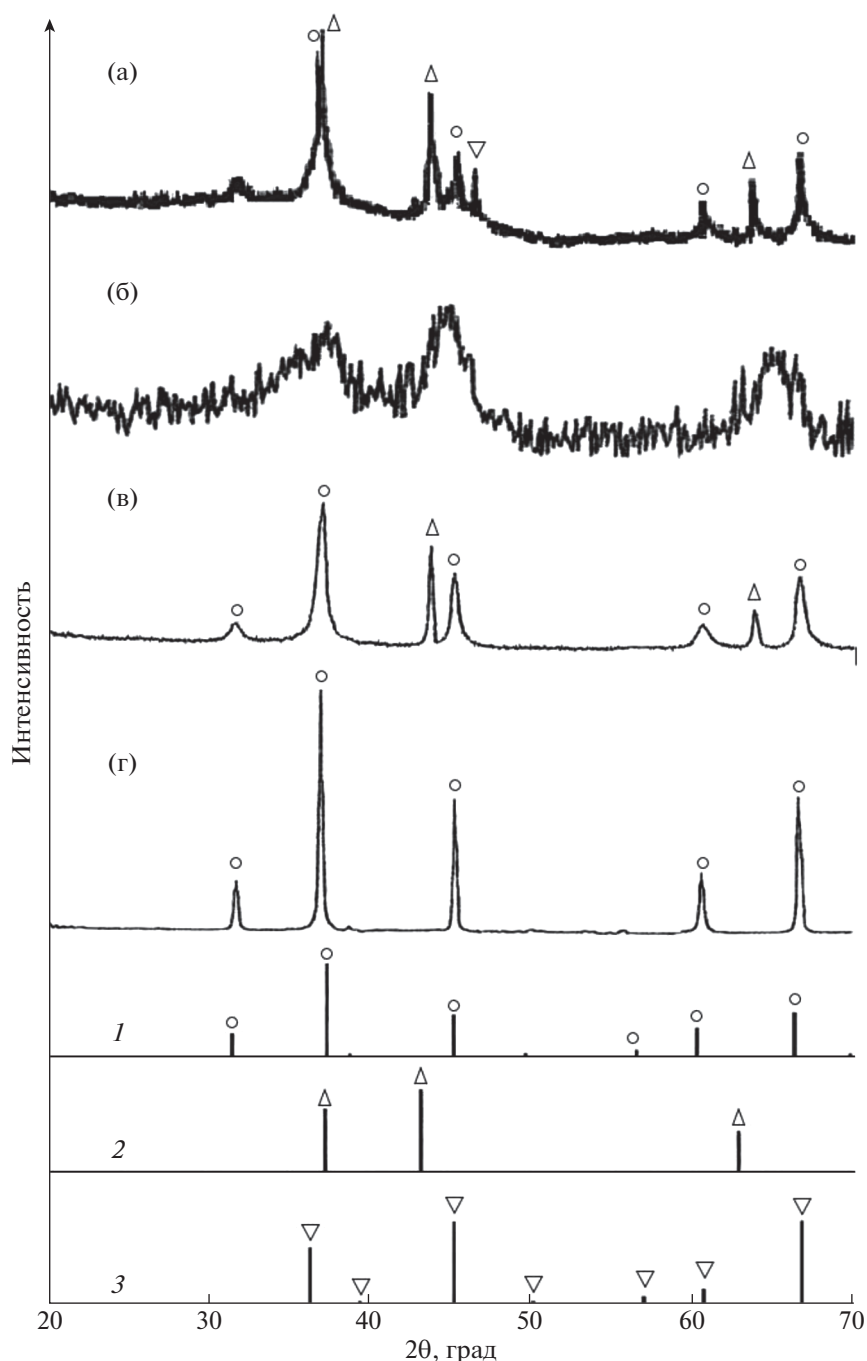


Рис. 1. Дифрактограммы обожженного продукта (900°C) из смесей $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученных без предварительного воздействия (а), после обработки в микроволновой печи (б), ШКМ (в) и ПМ (г). Обозначения: \circ – NiAl_2O_4 , Δ – NiO , ∇ – Al_2O_3 . Для сравнения приведены штрих-диаграммы для NiAl_2O_4 (1), NiO (2), Al_2O_3 (3).

алюминия в планетарной мельнице с последующим обжигом в термической печи, был признан наиболее эффективным, так как он позволял получить практически однофазный продукт. Микроволновое воздействие занимало промежуточное положение по результативности. Полученные данные показали, что максимальный выход шпинели был получен при использовании нитра-

тов Ni и Al как прекурсоров. Любой вид их активации повышал выход продукта до 81–100%. Вероятно, это связано с высокой степенью гидратации исходных нитратов, поэтому предварительная обработка приводила к значительным изменениям в структурах соединений в ходе удаления воды. Интенсивная механическая обработка в ПМ была наиболее эффективной для всех смесей. При

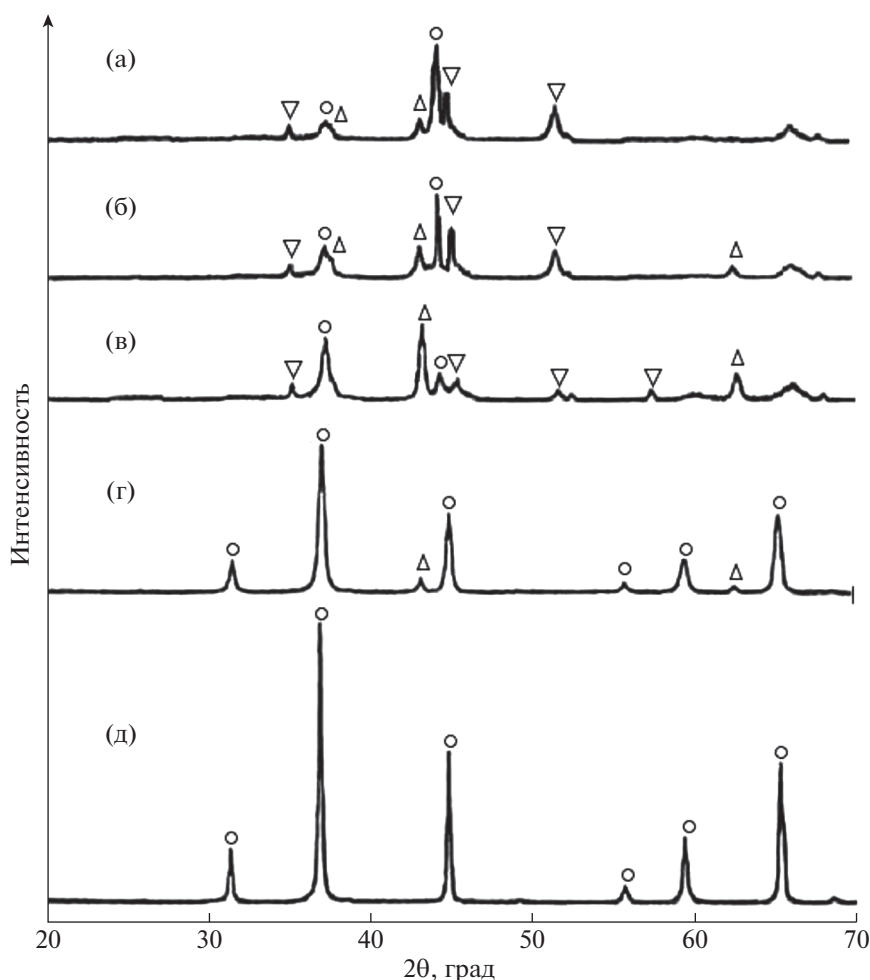


Рис. 2. Дифрактограммы обожженного продукта из смесей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, полученных без предварительного воздействия (а), после обработки в ШКМ (б), микроволновой печи (в) и ПМ (г, д). Температура обжига: 700 (а–г), 900°C (д). Обозначения: ○ – NiAl_2O_4 , Δ – NiO , ▽ – Al_2O_3 .

ударном воздействии накапливалось большое количество вакансий, включая те, которые появлялись при дегидратации. Истирание в ШКМ сопровождалось меньшими энергозатратами и менее результативно.

Повышение температуры обжига приводило к залечиванию дефектов; размеры кристаллитов

увеличивались (рис. 3), а удельная поверхность порошка закономерно уменьшалась.

В отличие от таких шпинелей, как MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , повышение температуры не влекло за собой уменьшение параметра кристаллической решетки (рис. 3). На параметры решетки в структурах шпинелей влияют разупо-

Таблица 2. Выход NiAl_2O_4 (%) после обжига (900°C) из смесей, подготовленных микроволной и механической обработкой

Прекурсоры	Без обработки	После обработки		
		в СВЧ-печи	в ШКМ	в ПМ
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	45 ± 5	50 ± 6	54 ± 6	78 ± 6
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	49 ± 6	66 ± 5	59 ± 5	84 ± 5
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	44 ± 4	71 ± 8	61 ± 7	86 ± 7
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	54 ± 6	99 ± 3	81 ± 9	100 ± 6

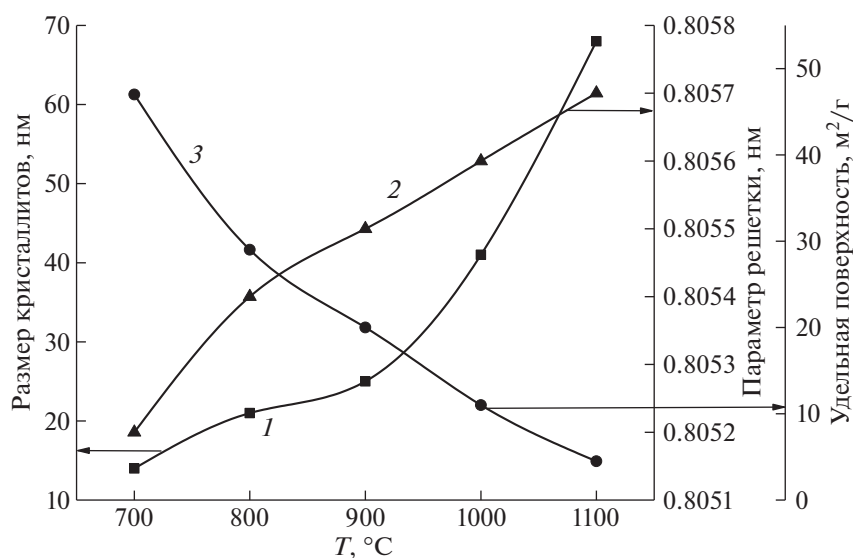


Рис. 3. Структурные характеристики и удельная поверхность NiAl_2O_4 из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

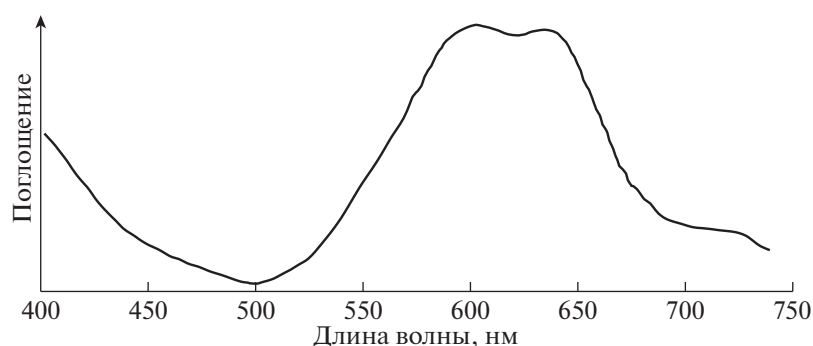


Рис. 4. Электронный спектр поглощения NiAl_2O_4 из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

рядоченность и распределение катионов. Обычно ионы Ni^{2+} имеют тетраэдрическую, а ионы Al^{3+} – октаэдрическую координацию. Тем не менее, при повышенных температурах возможно нарушение такого порядка. Известно, что NiAl_2O_4 – частично обращенная шпинель, в которой катионы Ni^{2+} занимают как тетраэдрические (Td), так и октаэдрические (Oh) позиции. Более крупные ионы Ni^{2+} (0.069 нм) предпочитают Oh-положения, вытесняя часть более мелких ионов Al^{3+} (0.057 нм) из Oh- в Td-позиции; остальные остаются в Oh-положениях. Такое замещение приводит к расширению решетки [10]. Степень инверсии уменьшается с ростом температуры вследствие более случайного распределения катионов [17, 27].

Электронный спектр поглощения обожженного NiAl_2O_4 показан на рис. 4.

Значительное поглощение в области, примыкающей к $\lambda = 400$ нм, и в интервале 700–730 нм указывает на октаэдрически координированный Ni^{2+} , тогда как отчетливые полосы в районе 600–645 нм могут быть отнесены к тетраэдрической координации ионов Ni^{2+} в решетке алюмината никеля [5]. Ионы Ni^{2+} в положении Td придают голубую окраску синтезированному веществу. Способность поглощать свет в видимой области свидетельствует о возможности использования данной шпинели в качестве пигмента.

В ИК-спектре поглощения NiAl_2O_4 , полученного из активированных прекурсоров, (рис. 5) проявляются слабые полосы 3458 и 1635 cm^{-1} , относимые к валентным и деформационным колебаниям связи O–H в молекулах воды, соответственно. Небольшие полосы поглощения при 2339 и 1388 cm^{-1} могут указывать на присутствие

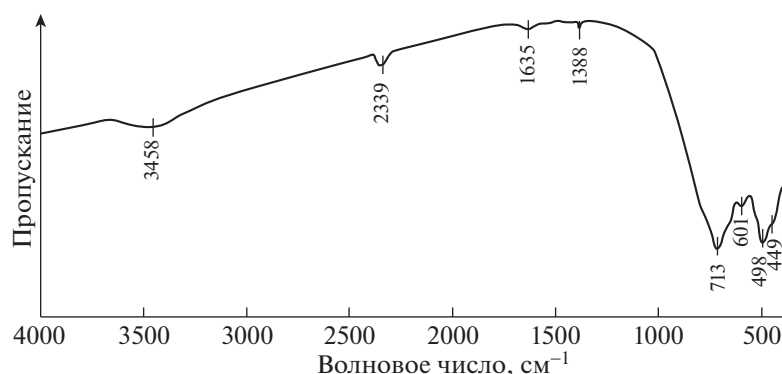


Рис. 5. ИК-спектр поглощения NiAl_2O_4 из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

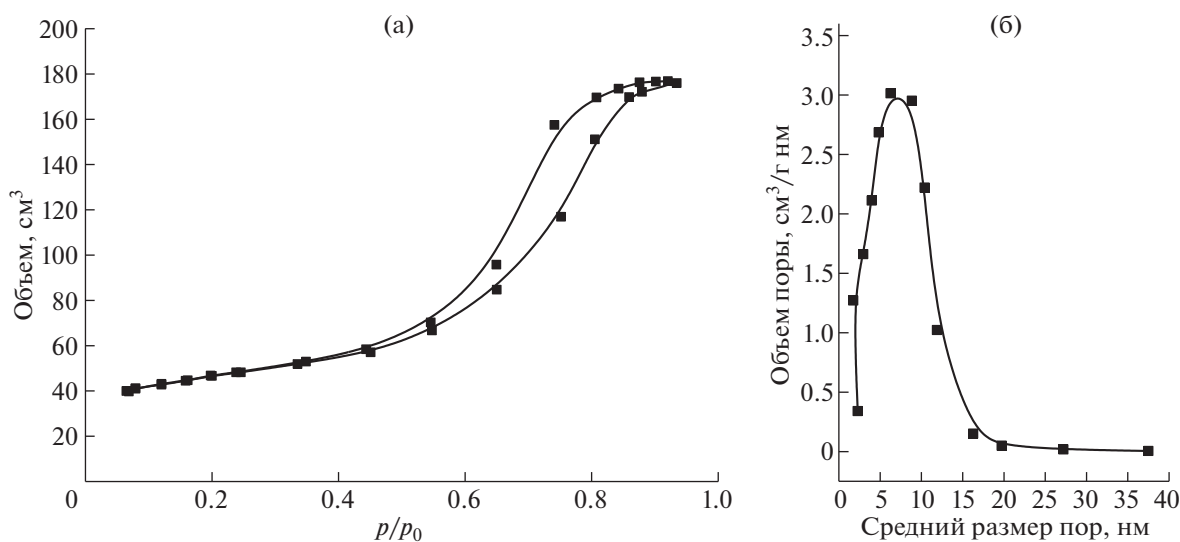


Рис. 6. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 (а) и кривая распределения пор по размерам (б) для NiAl_2O_4 из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

CO_2 в атмосфере или внутри образца и на изгиб связей Al–O [28]. Наблюдаемые полосы в области $\sim 750\text{--}440\text{ см}^{-1}$ были отнесены к перекрывающимся пикам ионов металлов. Этот комплекс полос, предположительно, свидетельствует о формировании структуры шпинели. Полосы при 713, 601, 498 и 449 см^{-1} могут соответствовать симметричным и асимметричным колебаниям связей Ni–O, Al–O с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением и связям Ni–O–Al. Первые три полосы присущи растягивающим вибрациям связей металл–кислород в тетраэдрической координации, тогда как нижнее значение волнового числа относят к аналогичным колебаниям связей в позициях Oh.

Поскольку полоса при 670 см^{-1} принадлежит тетраэдрическому никелю $[\text{NiO}_4]$ и, кроме того, наблюдается плечо при $\sim 785\text{ см}^{-1}$ для тетраэдрического алюминия $[\text{AlO}_4]$, можно считать, что

продукт содержит шпинель NiAl_2O_4 с частично инвертированной структурой [29, 30].

Изотермы адсорбции–десорбции N_2 для обожженного продукта приведены на рис. 6а. В соответствии с классификацией ИЮПАК, эти изотермы можно отнести к IV типу, так как они имеют петлю гистерезиса, характерную для мезопористых структур.

Мезопористость образцов была подтверждена анализом распределения пор по среднему размеру с использованием метода ВЖ (рис. 6б). Размеры относятся к диапазону для мезопористого материала (2–50 нм), а именно 2–15 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставлена реакционная способность оксидов, гидроксидов и солей (нитратов) никеля (II) и алюминия в процессе образования шпинели NiAl_2O_4 с помощью эффективных констант ско-

рости реакции и величин выхода продукта в различных условиях. Изучено влияние предварительной микроволновой и механической (истирающей, ударно-истирающей) обработки смесей реагентов. Определены удельная поверхность получаемого порошка, размеры кристаллитов и параметры кристаллической решетки синтезированной шпинели при разных температурах. Изменение величины параметра решетки, а также электронный и ИК-спектры показали, что продукт содержал шпинель NiAl_2O_4 с частично инвертированной структурой.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Научные исследования также проводились при поддержке гранта на реализацию инновационных исследовательских проектов ИГХТУ (31-ISUCT-21).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fadhil F.H., Aswad M.A., Al-Roubaiy A.O.* // The Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering. 2016. V. 16. № 1. P. 45.
2. *Visinescu D., Papa F., Ianculescu A. et al.* // J. Nanopart. Res. 2013. V. 15. № 3. P. 1456. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1456-1>
3. *Patil P., Pawar B., Dhivare R. et al.* // Rev. Res. 2018. № 8. P. 1.
4. *Salleh N.F.M., Jalil A.A., Triwahyono S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2015. № 349. P. 485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.048>
5. *López-Fonseca R., Jiménez-González C., de Rivas B. et al.* // Applied Catalysis A: General. 2012. № 437–438. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.014>
6. *Jayasree S., Manikandan A., Antony S.A. et al.* // J. Supercond. Nov. Magnetism. 2016. № 29. P. 253. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3249-5>
7. *Karam L., Bacariza M.C., Lopes J.M. et al.* // Journal of CO₂ Utilization. 2021. № 51. P. 101651. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101651>
8. *Jimenez-Gonzalez C., Boukha Z., de Rivas B. et al.* // Applied Catalysis A: General. 2013. № 466. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.017>
9. *Sahli N., Petit C., Roger A.C. et al.* // Catal. Today. 2006. № 113. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.065>
10. *Ribeiro N.F.P., Neto R.C.R., Moya S.F. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2010. № 35. P. 1725. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.024>
11. *Arguijo B.F., Briseño A.C., Castañeda E.J. G. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. № 234. P. 288. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.06.011>
12. *Elakkiya V., Agarwal Y., Sumathi Sh.* // Solid State Sci. 2018. № 82. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.06.008>
13. *Ahmed I.S., Dessouki H.A., Ali A.A.* // Polyhedron. 2011. V. 30. № 4. P. 584. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.11.034>
14. *Jayasree S., Manikandan A., Antony S.A. et al.* // J. Supercond. Nov. Magnetism. 2016. № 29. P. 253. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3249-5>
15. *Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M.* // J. Power Sources. 2006. № 160. P. 490. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.078>
16. *Fung Y.-L.E., Wang H.* // Journal of Membrane Science. 2013. № 444. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.025>
17. *Han Y.S., Li J.B., Ning X.Sh. et al.* // J. Amer. Cer. Soc. 2004. V. 87. № 7. P. 1347. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07733.x>
18. *Arunkumar M., Samson Nesaraj A.* // Inorganic and Nano-Metal Chemistry. 2021. V. 51. № 6. P. 910. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1813173>
19. *Achouri I.E., Abatzoglou N., Fauteux-Lefebvre C. et al.* // Catal. Today. 2013. № 207. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.017>
20. *Amini M.M., Torkian L.* // Mater. Lett. 2002. V. 57. P. 639. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00845-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00845-5)
21. *Arean C.O., Mentrui M.P., López A.J.L.* // Colloid Surf. Physicochem Eng. Asp. 2001. V. 180. P. 253. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00590-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00590-2)
22. *Han M., Wang Z., Xu Y. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 215. P. 251. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.029>
23. *Han Y.S., Li J.B., Ning X.S. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 369. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.026>
24. *Peelamedu R.D., Roy R., Agrawal D.K.* // Mater. Lett. 2002. V. 55. P. 234. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00653-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00653-X)
25. *Kosenko N.F., Filatova N.V., Rodionova V.I.* // J. SFU. Chemistry. 2020. V. 13. № 1. P. 53. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0168>
26. *Kosenko N.F., Filatova N.V., Egorova A.A.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 8. С. 96. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206308.6214>
27. *Porta P., Anichini A., Bucciarelli U.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. № 1. V. 75. P. 1876. <https://doi.org/10.1039/F19797501876>
28. *Tangcharoen Th., Thienprasert J.T., Kongmark Ch.* // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. V. 29. P. 8995. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8924-4>
29. *Tarte P.* // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. P. 2127.
30. *Preudhomme J., Tarte P.* // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. P. 1817.