

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.562

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-ГАДОЛИНИЕВОГО ГРАНАТА
С ПРИМЕНЕНИЕМ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2019 г. С. В. Сайкова^{1,2, *}, Е. А. Киршнева²,
М. В. Пантелеева¹, Е. В. Пикурова¹, Н. П. Евсевская¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

²Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*E-mail: ssai@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 04.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Предложен новый метод синтеза наноразмерных порошков железо-гадолиниевого граната, в котором в качестве осадителя применяется сильноосновный анионит. Исследовано влияние марки анионита (А400 или АВ-17-8), типа его противоиона (ОН или CO_3), температуры и продолжительности процесса на стехиометрию образующегося продукта и его выход. Определены температурно-временные параметры кристаллизации железо-гадолиниевого граната. Полученные продукты исследованы методами РФА, комплексного термического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Установлены технологические регламенты, позволяющие получать прекурсоры стехиометрического состава, которые после обжига при 1000°C образуют чистую фазу $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с размером частиц, по данным просвечивающей электронной микроскопии, 20–40 нм.

Ключевые слова: нанопорошки, анионит, синтез, феррит

DOI: 10.1134/S0044457X1910012X

ВВЕДЕНИЕ

Феррит-гранаты редкоземельных элементов являются важным классом ферритмагнитных материалов. Железо-гадолиниевый гранат (ЖГГ), представленный формулой $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, имеет кубическую кристаллическую решетку, в элементарную ячейку которой входят 96 атомов кислорода, образующие три типа пустот: октаэдрические, тетраэдрические и додекаэдрические. Таким образом, каждый ион O^{2-} расположен в вершине одного тетраэдра, одного октаэдра и двух додекаэдров (рис. 1), формирующих три типа подрешеток: тетраэдрическую, октаэдрическую и додекаэдрическую. При этом ионы Fe^{3+} и Gd^{3+} занимают только определенные пустоты: в октаэдрической и тетраэдрической подрешетках всегда находятся ионы Fe^{3+} , в додекаэдрической – Gd^{3+} , совместное нахождение обоих типов ионов в одной какой-либо подрешетке не наблюдается [1–4].

ЖГГ обладает ярко выраженными магнитными и оптическими свойствами, благодаря чему находит широкое применение в магнитооптике, лазерной и СВЧ-технике. Тонкие пластинки $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ используются для создания нового типа элементов памяти компьютеров. Эпитаксиаль-

ные пленки, имеющие хорошее соотношение между сигналом и шумом, используют для магнитооптической и магнитозвуковой записи. Пленки феррит-граната гадолиния также обеспечивают крайне высокую плотность термомагнитной записи (до 10^8 бит/см²) [5]. Кроме того, ЖГГ относится к материалам с сильно выраженным магнитокалорическим эффектом, поэтому его можно использовать в холодильных установках для достижения низких температур, а также в холодильниках нового поколения. Принцип действия данного оборудования основан на технологии адиабатического намагничивания–размагничивания магнитного тела, поэтому в нем отсутствуют компрессоры, практически не используются подвижные детали. “Магнитные” холодильные установки работают бесшумно, потребляют существенно меньше энергии и обходятся без ядовитого хладагента, причиняющего ущерб окружающей среде [6, 7].

К основным способам получения $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ относят твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель процесс и метод химического осаждения. При твердофазном синтезе происходит длительное измельчение исходных порошков в планетарных мельницах, кроме того, полученный продукт загрязняется мелющими телами [8–10].

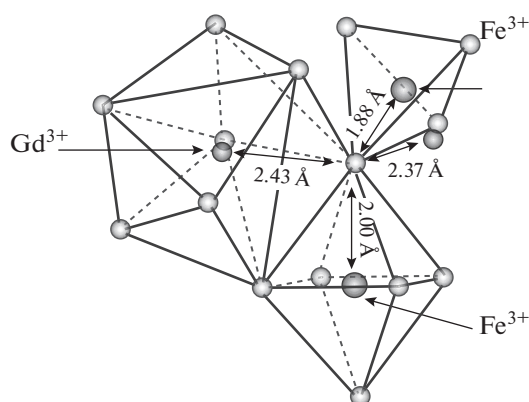


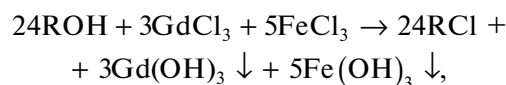
Рис. 1. Фрагмент структуры железо-гадолиниевого граната [2].

Главным недостатком золь-гель метода является длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю), также в некоторых случаях применяются экологически опасные органические соединения, например этиленгликоль, кроме того, расходуется большое количество реагентов в расчете на единицу массы получаемого материала [11–14].

В методе химического осаждения в качестве исходных веществ обычно применяют растворы солей соответствующих металлов, а в качестве осадителя — аммиак или гидроксид натрия [15]. Несмотря на то, что данный метод имеет важные преимущества перед перечисленными выше способами получения гранатов (низкая температура синтеза, высокая реакционная способность прекурсоров, низкая стоимость), он не лишен недостатков. Полученные осадки, как правило, загрязнены ионами осадителя, могут содержать анионы исходных солей. В связи с этим большое внимание нужно уделять промывке осадка, так как примеси могут изменять свойства полученного продукта, осложнить, а в некоторых случаях воспрепятствовать формированию фазы граната [16]. Кроме того, в методе осаждения часто образуются продукты с нарушенной стехиометрией, поскольку одновременного полного осаждения гидроксидов, имеющих сильно различающиеся величины $PR_{M(OH)_x}$, крайне сложно достичь [17].

Указанных недостатков лишен метод анионообменного осаждения [18, 19], относящийся к реакционно-ионообменным процессам, в котором органическая смола — анионит — используется одновременно в качестве реагента — источника ионов осадителя (OH^- , CO_3^{2-} и др.) и сорбирует анионы раствора. В итоге полученный продукт не содержит примесей исходных реагентов и, следовательно, не нуждается в многократных операциях промывки и очистки. Кроме того, процесс анионообменного осаждения протекает при стацио-

нарном тщательно контролируемом значении pH, что обеспечивает однородность частиц продукта по свойствам, морфологии и размерам, а также сохранение его стехиометрии в результате практически полного осаждения ионов. Анионообменное осаждение прекурсора ЖГГ в случае анионита в OH-форме можно представить следующим уравнением:



где ROH, RCl — анионит в OH- и Cl-форме.

Цель настоящей работы — изучение влияния условий анионообменного соосаждения гидроксидов гадолиния(III) и железа(III) и их последующей термообработки (марка и тип противоиона анионита, время контакта фаз, температура обжига) на протекание процесса и выход железо-гадолиниевого граната, а также исследование состава, морфологии и дисперсности полученного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: нитрат железа(III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“ч.”, Химреактивснаб), хлорид гадолиния $GdCl_3 \cdot xH_2O$ (99.99%, Sigma-Aldrich), гелевый сильноосновный анионит А400 (Purolite), гелевый сильноосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО “АЗОТ”). Оба анионита в качестве ионогенных групп содержат четвертичные триметиламмониевые группы.

Подготовку анионитов к эксплуатации и перевод их в OH- и CO_3 -форму в статических условиях осуществляли по методикам [19, 20]. Для получения карбонатной формы исходные аниониты в Cl-форме приводили в контакт с 1 М Na_2CO_3 четыре раза в течение 1 ч ($\tau : ж = 1 : 2$). Гидроксидную форму получали путем обработки исходного анионита в Cl-форме 1 М NaOH в течение 1 ч ($\tau : ж = 1 : 3$), затем 5–6 раз 2 М NaOH ($\tau : ж = 1 : 3$) по 1 ч. Последнюю порцию в обоих случаях выдерживали в течение суток, после чего аниониты промывали водой до pH 6–7. Аниониты в OH-форме высушивали при температуре 60°C и использовали в экспериментах в сухом виде. Аниониты в карбонатной форме хранили в набухшем состоянии под слоем воды. Определение статической обменной емкости (СОЕ, ммоль-экв./г) анионитов проводили по 0.1 М HCl согласно [20].

Анионообменное осаждение проводили следующим образом: навеску анионита А400 или АВ-17-8, рассчитанную по формуле (1), приводили в контакт при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке со смесью водных растворов $GdCl_3$ и $Fe(NO_3)_3$ ($C_M = 0.24$ моль/л), взятых в молярном соотношении (n_{Gd}/n_{Fe}) 3 : 5, соответствующем стехиометрии граната. Процесс осуществляли в течение определенного времени

(1 и 24 ч). При проведении синтеза на протяжении 24 ч перемешивание на магнитной мешалке осуществлялось только 1 ч.

$$m_{\text{анионита}} = \frac{(C_{\text{Fe}}V_{\text{Fe}}) \times 1.5 \times 3 + (C_{\text{Gd}}V_{\text{Gd}}) \times 1.5 \times 3}{\text{СОЕ}}, \quad (1)$$

где C_{Fe} , C_{Gd} – концентрация исходных растворов железа(III) и гадолиния, моль/л; V_{Fe} , V_{Gd} – объем исходных растворов, мл; СОЕ – статическая обменная емкость анионита, ммоль-экв/г.

За скоростью процесса анионообменного осаждения гадолиния и железа(III) следили путем измерения электропроводности системы (Мульти-тест КСЛ-101, НПП “Семико”). После завершения процесса осаждения анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0.25 мм, промывали дистиллированной водой и подвергали элюированию, приводя его в контакт с 1 М раствором HNO_3 3 раза в течение 1 ч. Осадок отделяли центрифугированием и высушивали при 80°C . Для получения фазы граната прекурсоры обжигали при температурах 800 и 1000°C в течение 4 ч.

Элементный состав осадков устанавливали методами комплексонометрического (совместное содержание ионов гадолиния и железа) и иодометрического (индивидуальное содержание железа) титрования [21].

Степень осаждения (С.о.) катионов гадолиния и железа(III) оценивали по формуле:

$$\text{С.о.} = (C_{\text{к.р.}}/C_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (2)$$

где $C_{\text{к.р.}}$ – суммарная концентрация ионов металлов в контактном растворе, $C_{\text{исх}}$ – суммарная концентрация металлов в исходном растворе.

Выход осадка (η) рассчитывали по уравнению:

$$\eta = (n_{\text{осадка}}/n_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (3)$$

где $n_{\text{осадка}}$ – суммарное количество молей гадолиния и железа в полученном осадке, $n_{\text{исх}}$ – суммарное количество молей гадолиния и железа в исходном растворе.

Молярную долю (χ) катионов гадолиния и железа(III) в фазе анионита (элюат) рассчитывали следующим образом:

$$\chi = (n_{\text{анионит}}/n_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (4)$$

где $n_{\text{анионит}}$ – суммарное количество молей металлов в анионите, определенное из анализа элюатов; $n_{\text{исх}}$ – суммарное количество молей гадолиния и железа в исходном растворе.

Исследование поверхности зерна анионита в ходе анионообменного осаждения осуществляли путем отбора небольших порций анионита ($m = 0.2$ г) через определенные промежутки времени (1 и 24 ч). Отобранный анионит промывали дистиллированной водой, высушивали при 60°C и фиксировали на алюминиевой подложке $5 \times 7 \times 0.3$ мм с помощью эпоксидной смолы. Микрофотографии поверхности зерна анионита выполнены на настольном сканирующем электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония).

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе SDT Q600, совместном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 с TGA/FT-IR интерфейсом (приставка для анализа газовой фазы). Данный комплекс позволяет одновременно получать данные ДТА, ТГ и состав выделяющейся газовой фазы. Съемку термограмм осуществляли при нагревании со скоростью 20 град/мин в атмосфере воздуха, скорость продувки воздуха 50 мл/мин. Съемку рентгенограмм проводили на порошках в диапазоне углов $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.03° и скоростью сканирования 1.5 град/мин на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-7000S (излучение CuK_α). РФА выполняли с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов, совмещающей качественный и полуколичественный (по методу “корундовых чисел”) анализ. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области $4000\text{--}400$ cm^{-1} . Спектральную информацию обрабатывали с помощью пакета программ OPUS, версия 5.5. Исследования продуктов методом ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе HT-7700 (Hitachi, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе растворными методами важной задачей является достижение полного осаждения катионов и получение стехиометрического по составу прекурсора. В процессе анионообменного осаждения анионы из раствора переходят в фазу анионита, а катионы связываются с высвобождающимися противоионами анионита, что приводит к снижению электропроводности реакционного раствора, поэтому полноту и скорость осаждения катионов гадолиния и железа(III) контролировали кондуктометрическим методом. На рис. 2, 3 представлены зависимости степени осаждения железа(III), гадолиния и их смеси, рассчитанной по формуле (2), от времени и типа применяемого анионита.

В случае всех использованных анионитов для осаждения гадолиния требуется значительно больше времени, чем для железа, что связано с разницей в произведениях растворимости $\text{Gd}(\text{OH})_3$ ($\text{ПР} = 2.9 \times 10^{-27}$) и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{ПР} = 6.3 \times 10^{-38}$). При совместном присутствии в растворе гадолиния и железа(III), как следует из данных рис. 3, осаждение протекает более быстро и полно: уже через 1 ч в растворе остается $<1\%$ исходных металлов. Вероятнее всего, гидроксид железа в этом случае выступает коллектором гадолинийсодержащей фазы. Однако выход осадка в виде отдельной фазы (η , уравнение (3)) заметно ниже степени осаждения и зависит от природы анионита и типа противоиона (табл. 1). Так, при использовании анионитов в CO_3 -форме η составляет не бо-

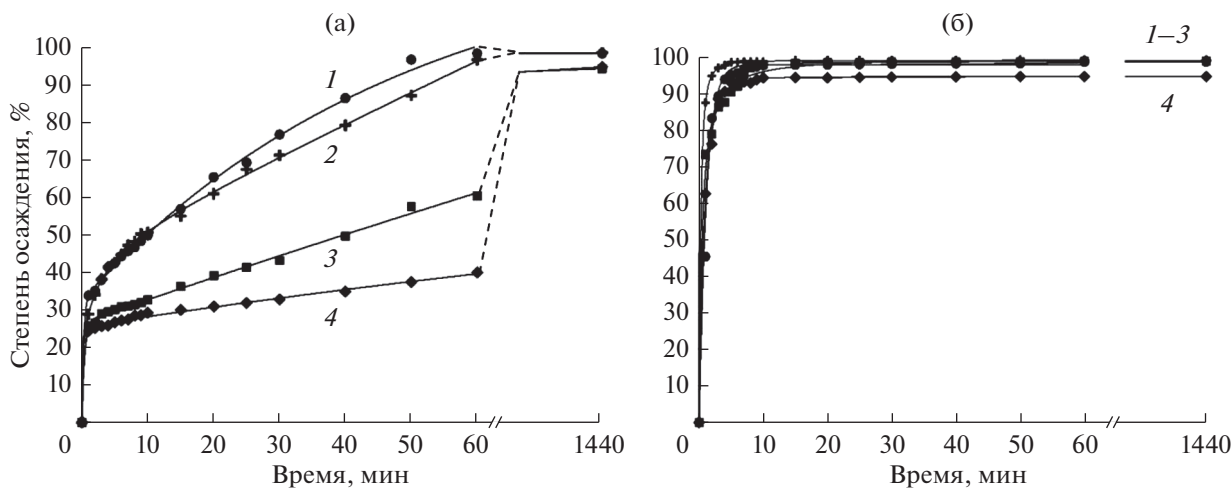


Рис. 2. Зависимость степени анионообменного осаждения ионов гадолиния (а) и железа(III) (б) от времени и типа применяемого анионита: 1 – А400 (CO₃), 2 – АВ-17-8 (CO₃), 3 – А400 (ОН), 4 – АВ-17-8 (ОН).

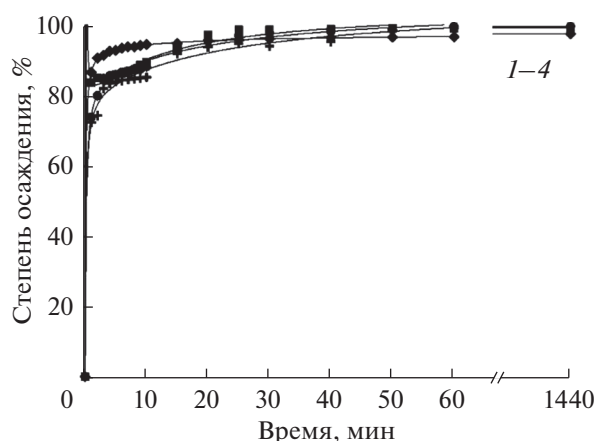


Рис. 3. Зависимость степени совместного анионообменного осаждения ионов гадолиния и железа(III) от времени и типа применяемого анионита: 1 – А400 (CO₃), 2 – АВ-17-8 (CO₃), 3 – А400 (ОН), 4 – АВ-17-8 (ОН).

лее 61% за 1 ч синтеза (табл. 1, обр. 3, 5). Ранее [18, 22] нами было показано, что процесс формирования фазы осадка при анионообменном осаждении начинается на готовой поверхности – зернах

анионита, в дальнейшем поверхностный осадок отслаивается, формируя отдельную фазу. Действительно, на микрофотографиях (СЭМ) зерен ионита (рис. 4) видно, что через 1 ч после начала синтеза большая часть поверхности зерна покрыта слоем осадка. Спустя 24 ч на поверхности зерна почти не остается осадка, а его выход в виде отдельной фазы возрастает до 80% (рис. 4б, табл. 1, обр. 4, 6).

В случае использования анионита АВ-17-8 в ОН-форме (табл. 1, обр. 7, 8) выход осадка за 1 ч заметно выше – 80%, при этом молярная доля металлов в фазе анионита (χ , формула (4)), характеризующая количество поверхностного осадка на зернах сорбента, составляет 14%. При увеличении времени процесса до 24 ч выход осадка увеличивается незначительно (на 10%), а доля металлов в ионите снижается до 5%. Элементный анализ полученных продуктов показал, что в этих условиях формируется прекурсор стехиометричного гранату состава ($n_{\text{Gd}}/n_{\text{Fe}} = 0.6$). Таким образом, для получения ЖГГ целесообразно использовать более дешевый и коммерчески доступный отечественный анионит АВ-17-8 в ОН-форме и проводить процесс при комнатной температуре в течение 1 ч.

Таблица 1. Условия и результаты синтеза прекурсоров ЖГГ

Номер образца	Марка и форма анионита	Время контакта, ч	χ^* , %	η , %	$n_{\text{Gd}}/n_{\text{Fe}}$
1	А400 (ОН)	1	16	64	0.5
2	А400 (ОН)	24	10	72	0.7
3	А400 (CO ₃)	1	27	49	0.5
4	А400 (ОН)	24	11	70	0.7
5	АВ-17-8 (CO ₃)	1	27	61	0.5
6	АВ-17-8 (ОН)	24	6	79	0.7
7	АВ-17-8 (ОН)	1	14	80	0.6
8	АВ-17-8 (ОН)	24	5	90	0.6

*Молярная доля металлов в контактном растворе 1–2%, в промывочных растворах – 8–10%.

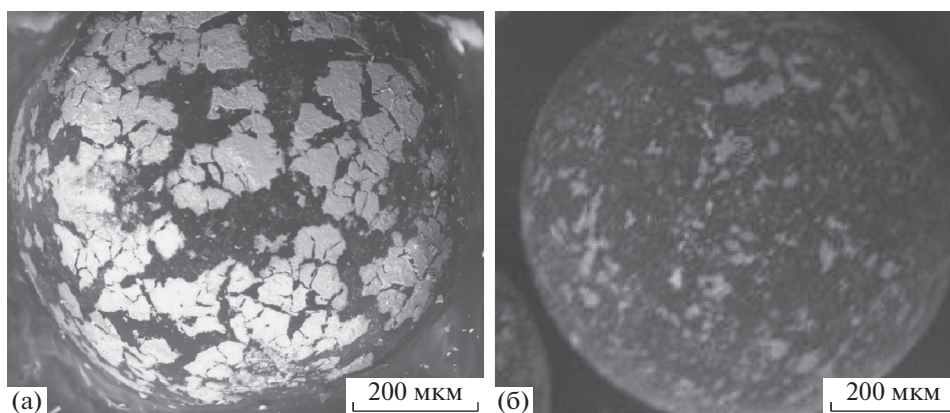


Рис. 4. Микрофотографии поверхности зерна анионита АВ-17-8 (CO_3) в процессе анионообменного синтеза прекурсора: а – через 1 ч от начала осаждения, б – спустя 24 ч.

Прекурсор, полученный анионообменным осаждением анионитом АВ-17-8 в ОН-форме (обр. 7), оказался рентгеноаморфным, поэтому его фазовый состав исследовали с помощью ИК-спектроскопии (рис. 5, кривая 2). Широкая линия поглощения в области 3417 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ОН-групп, полосы при $1414\text{--}1504$ и $757\text{--}850\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям CO_3 -групп [4], что свидетельствует о получении смеси гидроксида железа и основного карбоната гадолиния.

Этот вывод подтверждают и результаты комплексного термического анализа (рис. 6). В соответствии с данными спектроскопического исследования отходящих газов (рис. 6б, 6в) эндоэффекты на кривой ДСК в области $50\text{--}306$ и $460\text{--}550^\circ\text{C}$ связаны с удалением воды и углекислого газа. Таким образом, полученный образец содержит CO_3 -группы несмотря на использование для синтеза ОН-формы анионита. Последнее можно объяснить заметным поглощением анионитом в ОН-форме углекислого газа воздуха и частичным переходом его в карбонатную форму [23, 24].

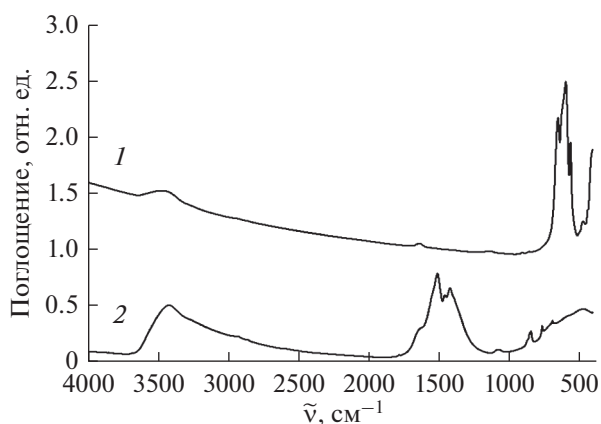


Рис. 5. ИК-спектры: 1 – $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 2 – прекурсора (обр. 7).

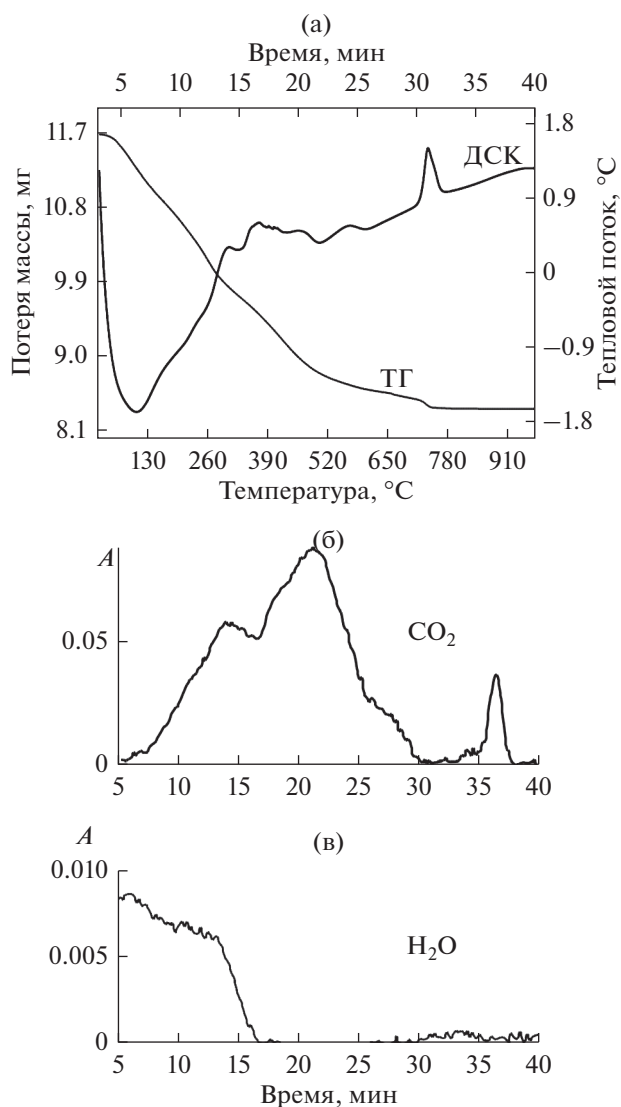


Рис. 6. Термограмма (кривые ТГ, ДСК) образца 7 (табл. 1) (а) и зависимость оптической плотности выделяющихся газов (CO_2 (в), H_2O (б)) от времени.

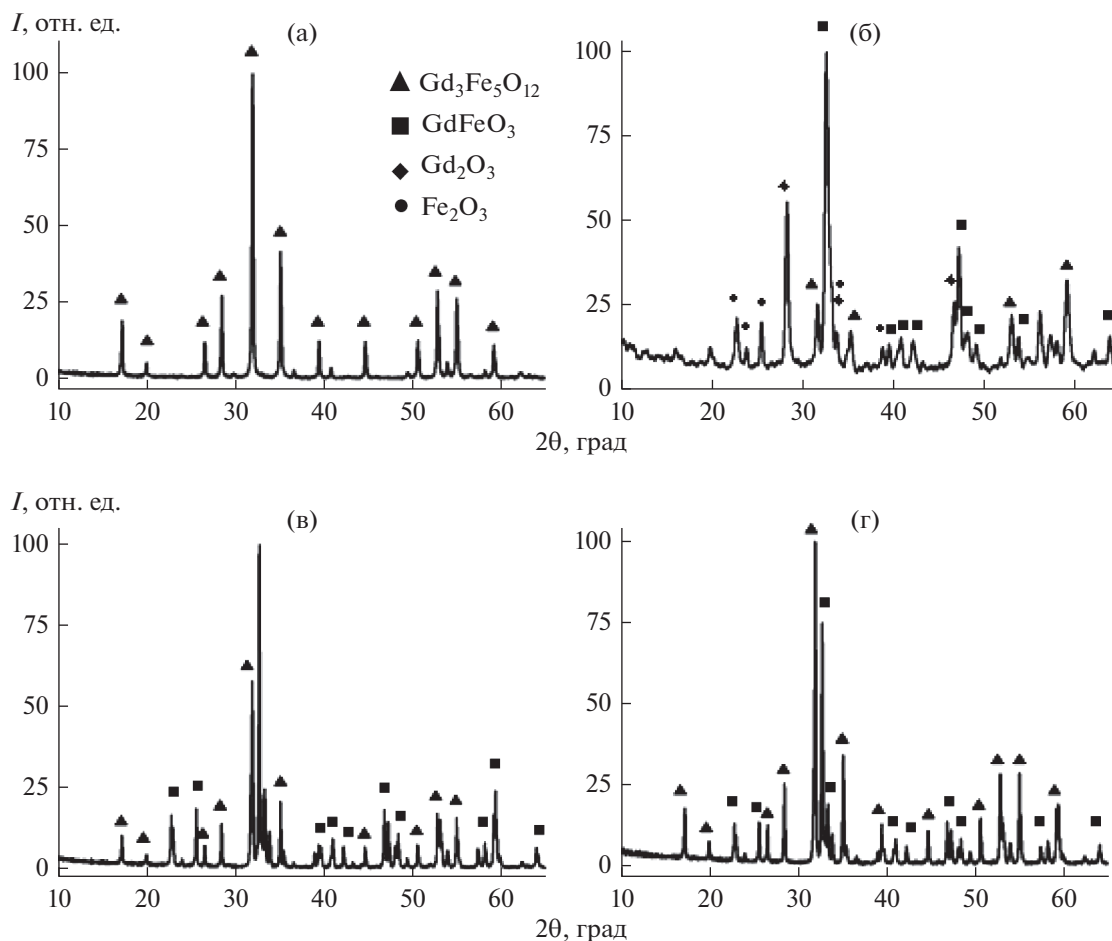


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов, полученных после обжига образцов 7 (а), 5 (б), 4 (в), 1 (г) (табл. 1) при 1000°C.

В температурном интервале 720–750°C на кривой ДСК наблюдается экзоэффект, связанный, по-видимому, с началом кристаллизации фазы граната. На основании полученных результатов выбрали температуру обжига прекурсора выше температуры начала кристаллизации, а именно 800 и 1000°C, время обжига – 4 ч. Также для сравнения обжигали прекурсоры нестехиометрического состава (табл. 1, обр. 1, 4, 5).

По данным РФА установлено (рис. 7), что все образцы, полученные при температуре 800°C, содержат фазы Fe_2O_3 и GdFeO_3 , что, согласно [25, 26], свидетельствует о незаконченности процесса образования граната. Чистая фаза $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ образуется после обжига при 1000°C и только в случае прекурсора стехиометрического состава (рис. 7а). Образцы с нарушенной стехиометрией кристаллизовались в продукт, содержащий смесь фаз: GdFeO_3 , Gd_2O_3 , Fe_2O_3 и $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Получение монофазы ЖГГ подтверждают и ИК-спектры продукта обжига обр. 7 (табл. 1) при 1000°C (рис. 5, кривая I). В спектре наблюдаются три полосы поглощения, характерные для $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: полоса при 556 см^{-1} соответствует колебанию связи $\text{Gd}-\text{O}$, полосы при 589 и 645 см^{-1} вызваны колеба-

ем связи $\text{Fe}-\text{O}$ в октаэдрической и тетраэдрической координации [4].

Согласно представленным на рис. 8 данным просвечивающей электронной микроскопии, полученные частицы $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (обр. 7, температура обжига 1000°C) имеют близкую к сферической форму и размер 20–40 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований предложен новый метод получения наноструктурированных порошков $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, заключающийся в совместном анионообменном осаждении железа и гадолиния и дальнейшей температурной обработке полученного продукта. Исследовано влияние марки анионита и типа его противоиона. Установлено, что при использовании анионообменной смолы АВ-17-8 в ОН-форме образуются прекурсоры стехиометрического состава с выходом >80% за 1 ч осуществления процесса. На основании данных РФА и ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что для образования чистой фазы железо-гадолиниевого граната следует проводить термообработку продуктов осаждения

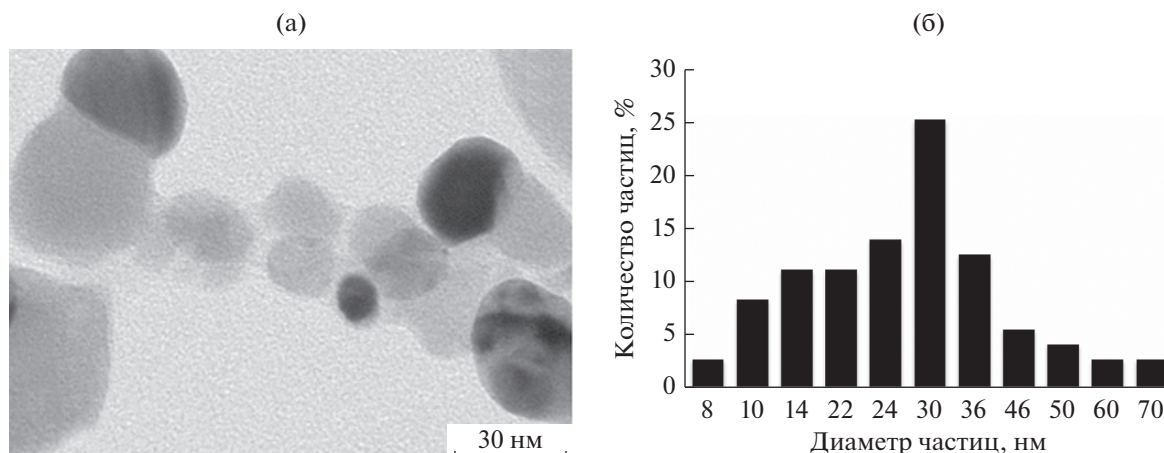


Рис. 8. Электронная микрофотография (ПЭМ) (а) и гистограмма распределения частиц $Gd_3Fe_5O_{12}$ по размерам (б).

при 1000°C в течение 4 ч. По результатам просвечивающей электронной микроскопии, частицы граната имеют близкую к сферической форму и средний размер 30 нм. Полученный материал может найти широкое применение в микроволновых приборах или магнитооптических устройствах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе использованы приборы Центров коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и СФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1970. 192 с.
2. Lagutin A.S., Fedorov G.E., Vanacken J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 195. № 1. P. 97.
3. Самохвалов А.А. Магнитные редкоземельные полупроводники. Л.: Наука, 1977. 204 с.
4. Mallmann E.J.J., Sombra A.S.B., Goes J.C. et al. // Solid State Phenomena. 2013. V. 202. P. 65. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.202.65>
5. Ramesh T., Shinde R.S., Murthy R. // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 3668. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.05.029>
6. Britt R.H. Materials for Room Temperature Magnetic Refrigeration. Denmark: Technical University of Denmark, 2010. 152 p.
7. Yu B.F., Gao Q., Zhang B. et al. // Int. J. Refrigeration. 2003. V. 26. № 6. P. 622. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(03\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(03)00048-3)
8. Zanatta S.C., Cotica L.F., Paesano Jr.A. et al. // The Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 12. P. 3316. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00598.x>
9. Zanatta S.C., Ivashita F.F., da Silva K.L. et al. // Hyperfine Interact. 2013. V. 224. № 1–3. P. 307. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0813-x>
10. Shafiee F.N., Azis R.S., Ismail I. et al. // Solid State Phenomena. 2016. V. 268. P. 287. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.268.287>
11. Opuhovica O., Kareiva A., Mazeikab K. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. № 422. P. 425. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.041>
12. Nguyeta D.T.T., Duong N.P., Satoh T. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 332. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.12.031>
13. Gokul Raj S., Nallamuthu S., Justin Joseyphus R. // Nanoscience and Nanotechnol. Lett. 2011. V. 3. P. 1. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1192>
14. Silva C.L.S., Marchetti S.G., A. da Junior C.F. // Catalysis Today. 2013. V. 213. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.025>
15. Music S., Ilakovac V., Ristic M. // J. Materials Sci. 1992. V. 27. № 4. P. 1011.
16. Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В.А. и др. // Вестник МГТУ. 2012. С. 28.
17. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. et al. // Glass Ceram. 2016. V. 73. № 3–4. P. 107. [Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др. // Стекло и керамика. 2016. № 3. С. 38.] <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9836-5>
18. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. // Монография. Красноярск. Сиб. Федер. ун-т. 2018. 198 с.
19. Вулих А.И. М.: Химия, 1973. 232 с.
20. Saikova S.V., Panteleeva M.V., Nikolaeva R.B. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 11. P. 1787. [Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б. и др. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1823.]
21. Шаниро С.А. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 344 с.
22. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 4. P. 575. <https://doi.org/10.1134/S0040579516040254>
23. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Линок Е.В. и др. // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. 2015. № 11. С. 45.
24. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 671. [Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др. // Хим. технология. 2013. № 10. С. 585.]
25. Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 4. P. 496. [Лисневская И.В., Боброва И.А., Лупейко Т.Г. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 496.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615040130>
26. Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 397. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084>