

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК (546.742+547-32):(54-384):542.42

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИТАКОНАТА НИКЕЛЯ

© 2019 г. С. А. Семенов¹, *, В. Ю. Мусатова¹, Д. В. Дробот¹, Г. И. Джардималиева²

¹МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

²Институт проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1, Московская обл.,
Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: srg.semenov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.04.2018 г.

После доработки 20.11.2018 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

Получены экспериментально-статистические математические модели термолитического разложения итаконата никеля, связывающие ряд функций отклика (концентрацию углерода, водорода, кислорода и никеля в нанокompозите, выход нанокompозита, содержание фаз β -никеля и оксида никеля, диаметр наночастиц) с температурой и временем процесса термолитического разложения. Построены поверхности отклика, иллюстрирующие зависимость перечисленных функций отклика от температуры и времени термолитического разложения. В результате анализа полученных поверхностей отклика определены условия синтеза нанокompозита с заданными характеристиками, в частности с максимальным содержанием магнитоактивной фазы β -никеля.

Ключевые слова: итаконат никеля, термическое разложение, математическая модель, поверхность отклика, температура, время

DOI: 10.1134/S0044457X19060138

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам магнитные нанокompозиты могут найти применение в системах записи и хранения информации, как биомедицинские материалы, активные элементы электронных устройств, магнитные сенсоры и др. [1–8]. В настоящее время вырос интерес к никельсодержащим нанокompозитам, что обусловлено их магнитными, электрофизическими и каталитическими свойствами [2, 9–11]. Термическое превращение металлосодержащих мономеров – это современный и эффективный метод получения нанокompозитов, позволяющий совместить в себе формирование как высокодисперсных наночастиц металлов, так и стабилизирующей их полимерной матрицы [12–14]. Ранее нами в работе [15] получены и охарактеризованы кислые карбоксилаты никеля(II) (ККН) ненасыщенных дикарбоновых кислот (малеиновой (MalA), итаконовой (ItA), ацетилендикарбоновой (ADCA), аллилмалоновой (AlMalA), глютаконовой (GlutA), *цис,цис*-муконовой (MucA)). Проведен термолитический синтез ККН, изучена микроструктура и магнитные характеристики полученных нанокompозитов: максимальная и остаточная намагниченность, коэрцитивная сила. При обработке результатов изучения свойств нанокompозитов, синтезированных в

процессе термолитического разложения ненасыщенных дикарбоксилатов никеля, получены уравнения множественной регрессии, связывающие эти свойства с магнитными характеристиками [16].

В работе [17] нами исследовано термическое разложение ККН ненасыщенных дикарбоновых кислот методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитического разложения.

Характер и особенности термического разложения прекурсоров зависят от ряда факторов: температуры, времени, среды, энергии Гиббса образования предшественников наночастиц [1, 3, 4, 12, 15, 17–19]. Влияние времени и температуры на особенности термического разложения итаконата никеля изучено недостаточно. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния времени и температуры на характеристики нанокompозита (концентрацию углерода, водорода, кислорода и никеля в нанокompозите, выход нанокompозита, содержание фаз β -никеля и оксида никеля, диаметр наночастиц), полученного в результате термолитического разложения итаконата никеля.

Таблица 1. Данные элементного анализа и условия проведения термолиза

№ опыта	X_1 (τ, ч)	X_2 (t, °C)	Y_1 (C, %)	Y_2 (H, %)	Выход, %
1	11	385	0.64	0	18.38
2	11	285	31.31	3.22	48.53
3	7	385	21.72	0	24.26
4	7	285	29.78	3.29	51.47
5	9	335	19.42	0.99	27.94
6	11	310	18.72	1.72	16.18
7	7	310	31.31	3.13	45.59

Таблица 2. Результаты РФА продуктов термолиза итаконата никеля(II)

№ опыта	Фаза	Параметр решетки a, Å	Массовая доля, %
1	NiO	4.1789	94.4
	Ni	3.5247	5.6
3	NiO	4.2640	88.5
	Ni	3.5234	11.5
5	NiO	4.1845	74.7
	Ni	3.5380	25.3
6	NiO	4.1880	71.0
	Ni	3.5200	29.0
7	NiO	4.1920	100

Таблица 3. Результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа продуктов термолиза итаконата никеля

№ опыта	O, мас. %	Ni, мас. %
1	8.91	90.45
3	21.0	54.32
5	18.27	62.18
6	20.99	49.25
7	22.43	48.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ квалификации “ч.”, итаконная кислота (99%, Alfa Aesar).

Синтез кислого итаконата никеля осуществляли взаимодействием концентрированного водного раствора ацетата никеля с водным раствором итаконной кислоты (молярное соотношение 1 : 2) при перемешивании в течение 5 ч при температуре 40–50°C. Раствор упаривали до выпадения осадка, который промывали ацетоном и сушили в вакууме в течение 3 ч при температуре 40–50°C.

Анализ. ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr регистрировали в области 4000–500 cm^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55 фирмы Bruker (Германия).

Элементный анализ проводили на автоматическом элементном CHNS-анализаторе фирмы Thermo Finnigan (Италия).

Содержание никеля определяли прямым титрованием ЭДТА с мурексидом [20]. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного CoK_{α} -излучения. Для интерпретации дифракционного спектра использовали программу количественного фазового анализа PHAN% [21].

Синтез композитов никеля проводили в изотермических условиях при температуре 285–385 $\pm 1^\circ C$ в течение 7–11 ч в атмосфере аргона с использованием электротигля ЭТ-МГК 0.7 \times 1.5/12 с цифровым регулятором температуры “Дельта” серии ДТА. Интервалы варьирования температуры и времени были выбраны на основании данных [15].

Полученные композиты исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL 100CX (Япония) с ускоряющим напряжением 80 кВ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM 6480LV (“JEOL”, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA (Oxford, UK). Проведен элементный анализ композитов на содержание углерода и водорода. Для автоматической обработки электронных фотографий использовали программный продукт (ПП) LabVIEW 8.5.1 [22].

Для получения значений коэффициентов уравнений регрессии 2-ой степени применяли программу регрессионного анализа многомерных полиномиальных моделей для нескольких откликов EXPQG [23]. С использованием этой программы в результате расчетов получили лучшее (в соответствии с критерием Фишера) уравнение регрессии.

Все опыты проводили два раза, в табл. 1–4 приведены соответствующие средние значения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью подтверждения получения кислого итаконата никеля использовали данные ИК-спектроскопии и элементного анализа (табл. 5, 6). Установлено, что синтезированное соединение является хорошо растворимым в воде карбоксилатом ($\nu_{OH}(H_2O) = 3297\ cm^{-1}$), что подтверждается данными элементного анализа (табл. 5).

В ИК-спектре кислого итаконата никеля(II) имеются полосы поглощения при 1574 и 1365–1405 cm^{-1} , обусловленные соответственно асим-

Таблица 4. Результаты обработки ПЭМ-изображений продуктов термического разложения кислого итаконата никеля

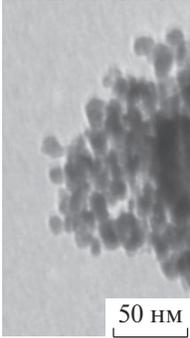
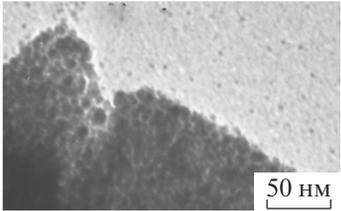
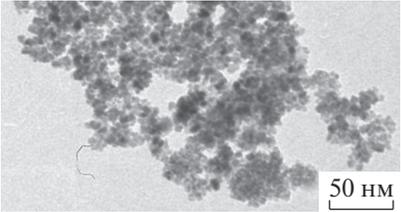
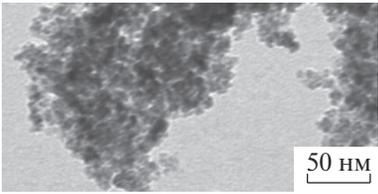
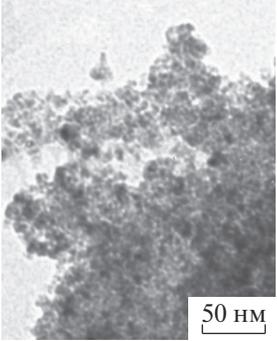
Номер нанокомпозита	ПЭМ-изображение одного из исследуемых фрагментов	Количество частиц в исследованных фрагментах	Полученные значения диаметра наночастиц и средний диаметр, нм (уровень значимости $\alpha = 0.05$)		
			d_1	d_2	d_{cp}
1		78 и 165	7.67	7.73	7.70 ± 0.02
3		298 и 156	5.04	4.99	5.01 ± 0.02
5		536 и 688	4.89	4.92	4.90 ± 0.01
6		439 и 409	4.88	4.80	4.84 ± 0.04
7		749 и 239	4.54	4.59	4.56 ± 0.02

Таблица 5. Данные элементного анализа кислого итаконата никеля

Полученная соль	Найдено/Вычислено			Брутто-формула
	C, %	H, %	Ni, %	
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.03/34.01	4.10/3.97	15.25/16.64	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NiO}_{10}$

Таблица 6. Характеристические частоты (cm^{-1}) в ИК-спектрах итаконата никеля и итаконовой кислоты

Соединение	$\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{COOH})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
Итаконовая кислота	—	1696 (с)	1628 (ср)	—	—
Итаконат никеля	3297 (ш. ср)	1704 (сл)	1636 (сл)	1405 (ср) 1365 (сл)	1574 (с)

метричными ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) и симметричными ($\nu_s(\text{COO}^-)$) валентными колебаниями моноденатного карбоксилат-иона [24, 25] (табл. 6).

Частоты валентных колебаний связи $>\text{C}=\text{C}<$ существенно не изменяются при образовании карбоксилатов никеля.

Влияние времени и температуры на термолиз итаконата никеля и характеристики получаемого нанокompозита изучали методом планирования эксперимента, для этого использовали полный факторный эксперимент. Условия проведения опытов, результаты элементного анализа нанокompозита и его выход приведены в табл. 1.

Условия проведения опытов 1–4 выбирали в соответствии с планом полного факторного эксперимента. Опыт 5 был в центре плана и соответствовал условиям проведения термолиза в работе [15] для проверки воспроизводимости опытов. Расчет критерия Кохрена показал, что опыты воспроизводимы, а оценки дисперсий однородны (доверительная вероятность 0.95). Поскольку нанокompозиты, полученные при $t = 285^\circ\text{C}$ (опыты 2 и 4), оказались рентгеноаморфными, были проведены дополнительные опыты 6 и 7 при $t = 310^\circ\text{C}$.

В табл. 2 приведены результаты РФА продуктов термолиза итаконата никеля. Все полученные фазы обладают кубической сингонией и имеют пр. гр. $Fm\bar{3}m$. В соответствии с базой данных ICDD PDF, параметр решетки β -никеля $a = 3.5238 \text{ \AA}$, NiO — $a = 4.1768 \text{ \AA}$. РФА продуктов термолиза итаконата никеля показал, что нанокompозиты в опытах 2 и 4 являются рентгеноаморфными, кристаллические фазы Ni и NiO не образуются из-за низкой температуры проведения процесса — 285°C . Как видно из табл. 2, в продуктах термолиза итаконата никеля в остальных пяти опытах преобладает кубический оксид никеля ($Fm\bar{3}m$), в указанных образцах также присутствует металлический кубический β -никель ($Fm\bar{3}m$) в количестве до 29%.

Методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа в композитах, полученных разложением кислого итаконата никеля, обнаружены рефлексы, отвечающие Ni, O и C (рис. 1). Результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа нанокompозитов приведены в табл. 3.

При помощи СЭМ установлено, что все полученные нанокompозиты состоят из агрегатов размером от 1 до 100 мкм. На рис. 2 представлена электронная микрофотография продукта термолиза 1.

В табл. 4 приведены результаты обработки ПЭМ-изображений композитов, полученных разложением кислого итаконата никеля.

Изображения продуктов термолиза итаконата никеля имеют характерную, морфологически близкую картину: в менее электронно-плотной матрице распределены электронно-плотные частицы, имеющие форму, близкую к сферической. По данным ПЭМ, с изменением времени и температуры размер наночастиц варьируется в интервале 4.6–7.7 нм. Средний диаметр наночастиц ($d_{\text{ср}}$) нанокompозитов никеля был определен при помощи ПП LabVIEW 8.5.1 NI Vision Assistant для автоматической обработки электронных фотографий (рис. 3).

Для получения экспериментально-статистических математических моделей процесса термолиза итаконата никеля, описывающих влияние температуры и времени на характеристики процесса, использовали программу регрессионного анализа многомерных полиномиальных моделей для нескольких откликов EXPQG [23]. Полученные уравнения регрессии и соответствующие им поверхности отклика приведены в табл. 7.

Следует отметить, что в приведенных уравнениях регрессии представлены не все члены, а только те, которые остались после проверки коэффициентов регрессии на значимость.

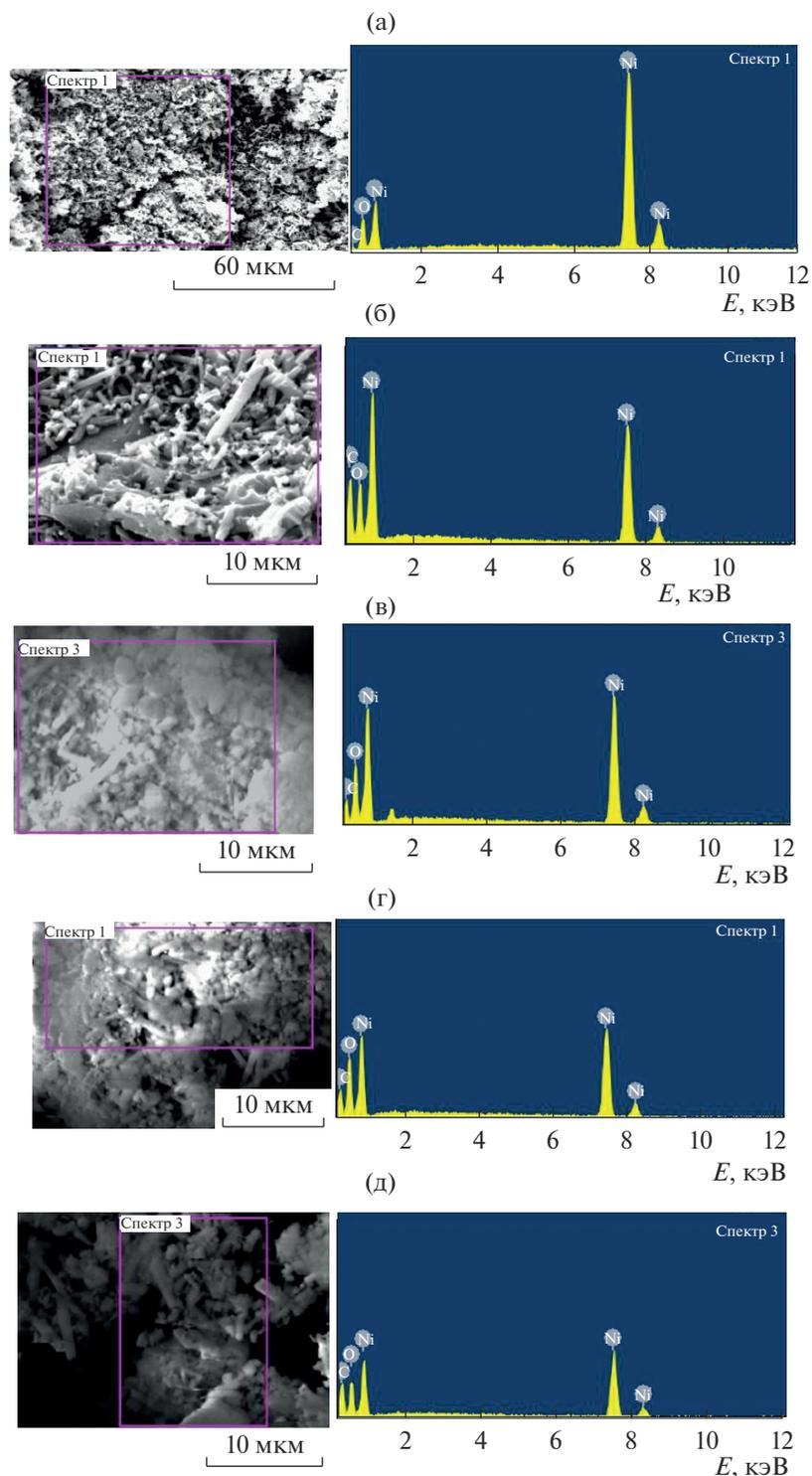


Рис. 1. Исследуемые области и рентгеновские спектры нанокomпозитов, полученных при термическом разложении итаконата никеля: 1 (а), 3 (б), 5 (в), 6 (г), 7 (д).

В табл. 8 приведены статистические характеристики полученных уравнений регрессии.

Полученные математические модели целесообразно анализировать, используя поверхности

отклика, приведенные в табл. 7. Из табл. 7 видно, что с ростом температуры содержание углерода в нанокomпозите уменьшается: при небольшом времени незначительно, при большом — более за-

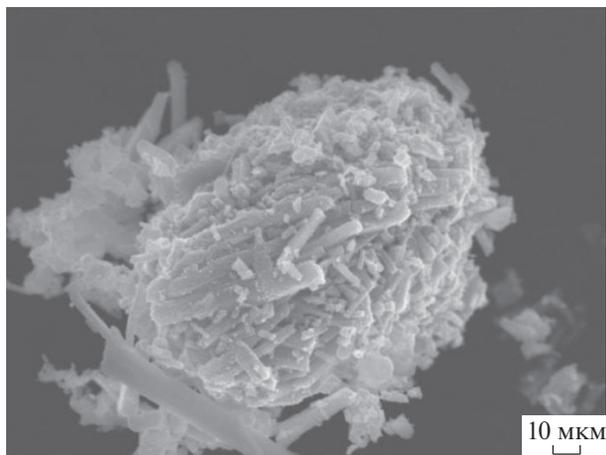


Рис. 2. СЭМ-изображение нанокompозита 1.

метно. Это связано с процессом декарбонизации, в ходе которого углерод выделяется в виде CO_2 . Ранее в работе [17] нами было исследовано термическое разложение кислого итаконата никеля методом ТГА/ДТА в сочетании с ДСК-анализом и масс-спектрометрией газообразных продуктов термолита. Как видно из рис. 4 [17], на кривой ДСК итаконата никеля реакции полного декарбонизации соответствует эндоэффект с минимумом при 378°C , при этом происходит основное газовыделение в виде CO_2 . Следует отметить, что частичное декарбонизирование, сопровождаемое выделением CO и CO_2 , начинается уже при температуре 172°C , на это указывает рост масс-спектрометрических (МС) кривых выделения CO и CO_2 (массовые числа $m/e = 28$ и 44 соответственно).

Полученные данные позволяют определить условия, при которых происходит декарбонизирование в наибольшей степени, — это высокая

температура термолита и большое время проведения процесса.

Из табл. 7 видно, что при низкой температуре с увеличением времени содержание углерода в нанокompозите падает, а потом возрастает. Падение связано с реакцией декарбонизирования, а рост — с уменьшением доли других элементов — выделением водорода в виде H_2 и H_2O и кислорода в виде CO_2 и CO . Как видно из рис. 4, МС-кривые, соответствующие выделению CO и H_2 (массовые числа $m/e = 28$ и 2 соответственно), симпатны, их рост наблюдается при 180°C .

Из табл. 7 видно, что при высокой температуре содержание углерода падает из-за реакции декарбонизирования, которая при высокой температуре идет интенсивнее.

С увеличением температуры содержание водорода в нанокompозите уменьшается, это связано с обеднением полимерной матрицы водородом в результате его выделения в виде газообразного водорода и воды. На рис. 2 потеря воды наблюдается при 172°C (дегидратация) и 390°C . С течением времени содержание водорода в нанокompозите сначала убывает, а затем возрастает. Падение связано с выделением водорода, а рост — с повышением его доли в полимерной матрице в результате выделения углерода и кислорода в ходе протекания реакции декарбонизирования.

С увеличением времени содержание Ni в нанокompозите при низкой температуре меняется мало, а при высокой — довольно сильно растет. Это связано с небольшой скоростью декарбонизирования при низкой температуре.

С ростом температуры при малом времени проведения термолита содержание никеля меняется незначительно, а при большом времени — заметно увеличивается. Это связано с тем, что при большем времени удаление других элементов (углерода, водорода, кислорода) в газовую фазу про-

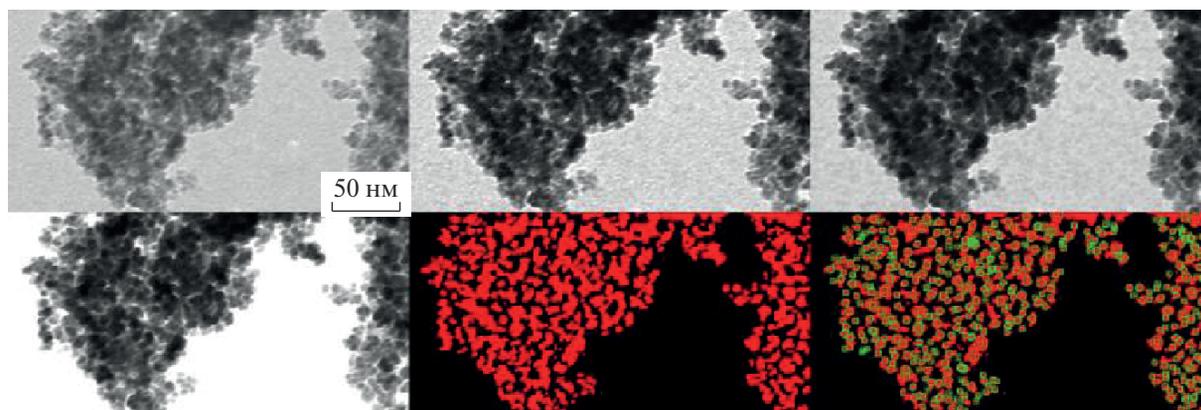


Рис. 3. Стадии обработки ПЭМ-изображения нанокompозита, полученного термическим разложением кислого итаконата никеля(II) при температуре $310 \pm 1^\circ\text{C}$ при помощи ПП LabVIEW 8.5.1.

Таблица 7. Уравнения регрессии и соответствующие им поверхности отклика

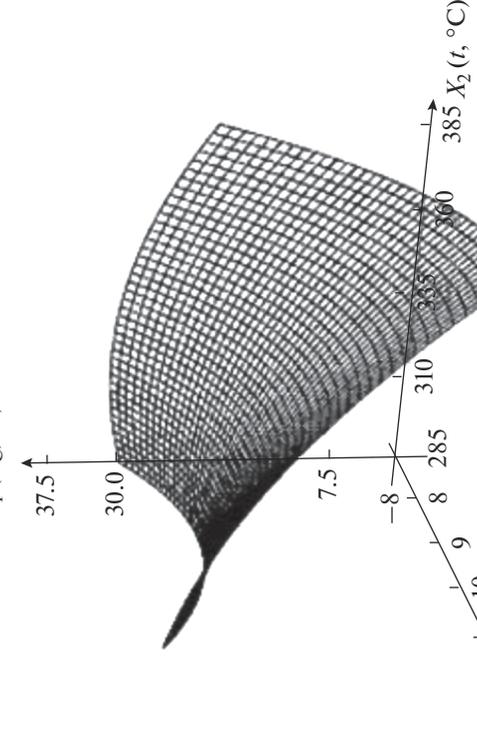
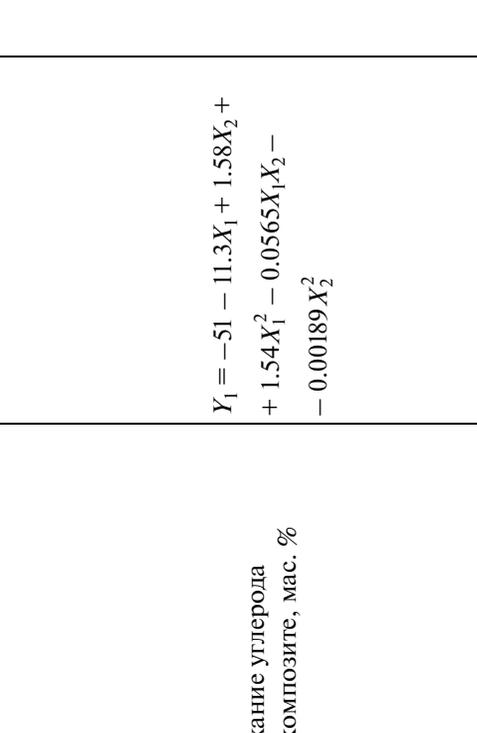
№ п/п	Функция отклика	Уравнение регрессии	Поверхность отклика
1	Содержание углерода в нанокмползите, мас. %	$Y_1 = -51 - 11.3X_1 + 1.58X_2 + 1.54X_1^2 - 0.0565X_1X_2 - 0.00189X_2^2$	
2	Содержание водорода в нанокмползите, мас. %	$Y_2 = 3.65 - 6.91X_1 + 0.202X_2 + 0.380X_1^2 + 0.000175X_1X_2 - 0.000353X_2^2$	

Таблица 7. Продолжение

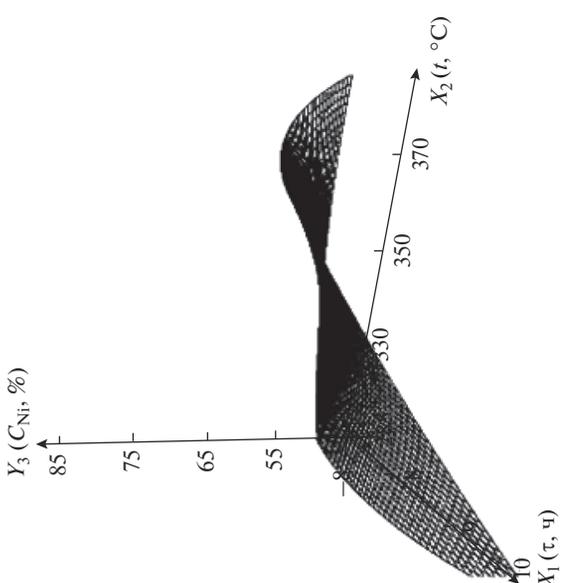
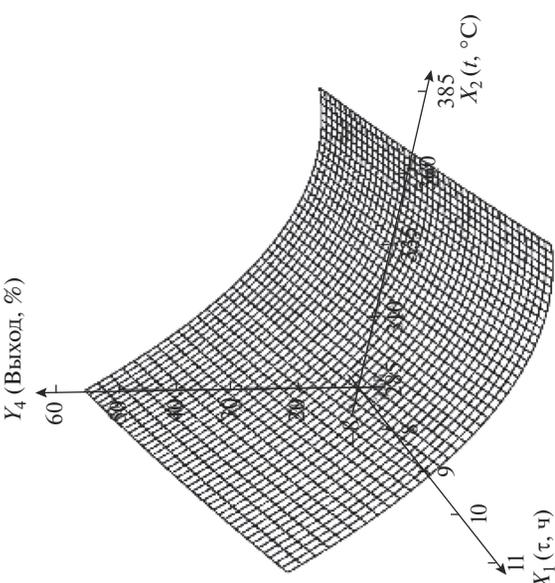
№ п/п	Функция отклика	Уравнение регрессии	Поверхность отклика
3	Общее содержание никеля в нанокompозите, мас. %	$Y_3 = 104 - 18.8X_1 - 0.160X_2 - 1.11X_1^2 + 0.124X_1X_2 - 0.000925X_2^2$	
4	Выход нанокompозита, %	$Y_4 = 661 - 3.44X_2 - 0.179X_1^2 + 0.00473X_2^2$	

Таблица 7. Продолжение

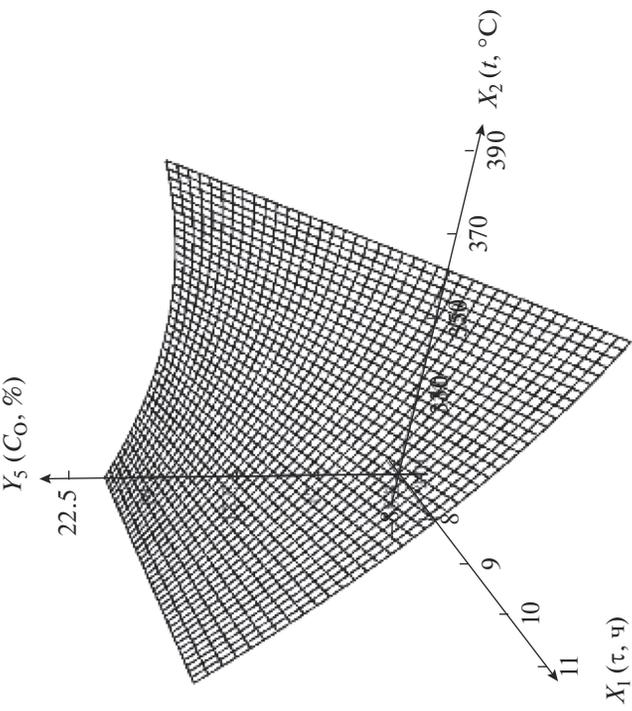
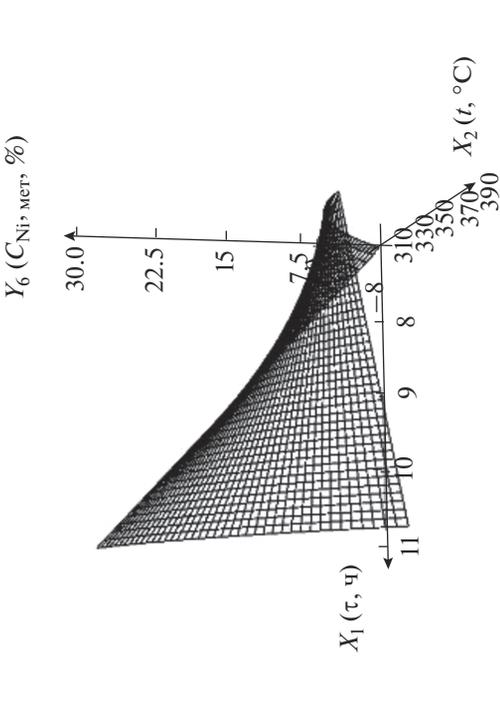
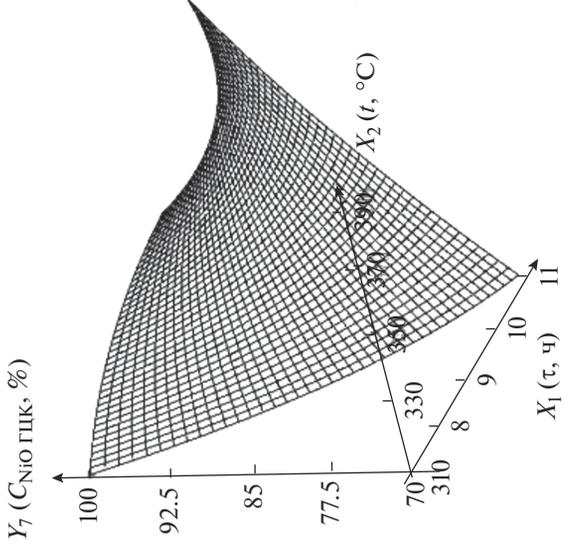
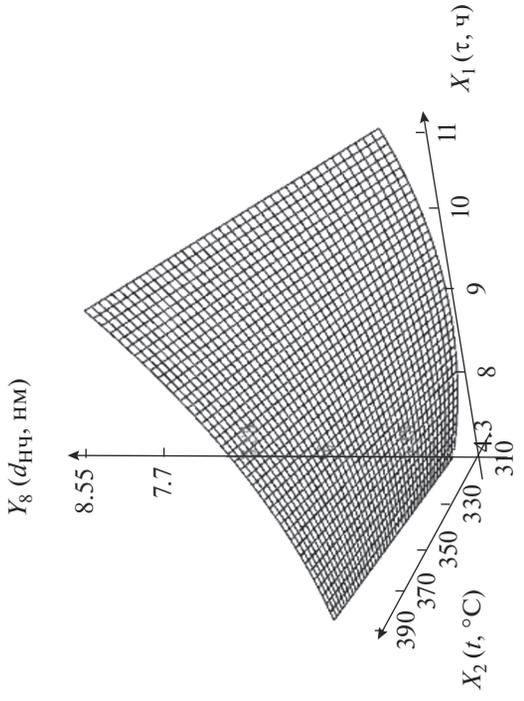
№ п/п	Функция отклика	Уравнение регрессии	Поверхность отклика
5	Содержание кислорода в нанокompозите, мас. %	$Y_5 = 34.0 + 14.3X_1 - 0.345X_2 - 0.0451X_1X_2 + 0.000951X_2^2$	
6	Содержание фазы β-никеля в нанокompозите, мас. % (сумма фаз Ni и NiO равна 100%)	$Y_6 = -617 + 43.3X_1 + 2.52X_2 - 0.116X_1X_2 - 0.00223X_2^2$	

Таблица 7. Окончание

№ п/п	Функция отклика	Уравнение регрессии	Поверхность отклика
7	Содержание фазы NiO в нанокompозите, мас. %	$Y_7 = 410 - 61.4X_1 - 0.279X_2 + X_1^2 + 0.116X_1X_2 - 0.000991X_2^2$	
8	Диаметр наночастиц, нм	$Y_8 = 26.4 - 3.99X_1 - 0.0502X_2 + 0.0872X_1^2 + 0.00803X_1X_2$	

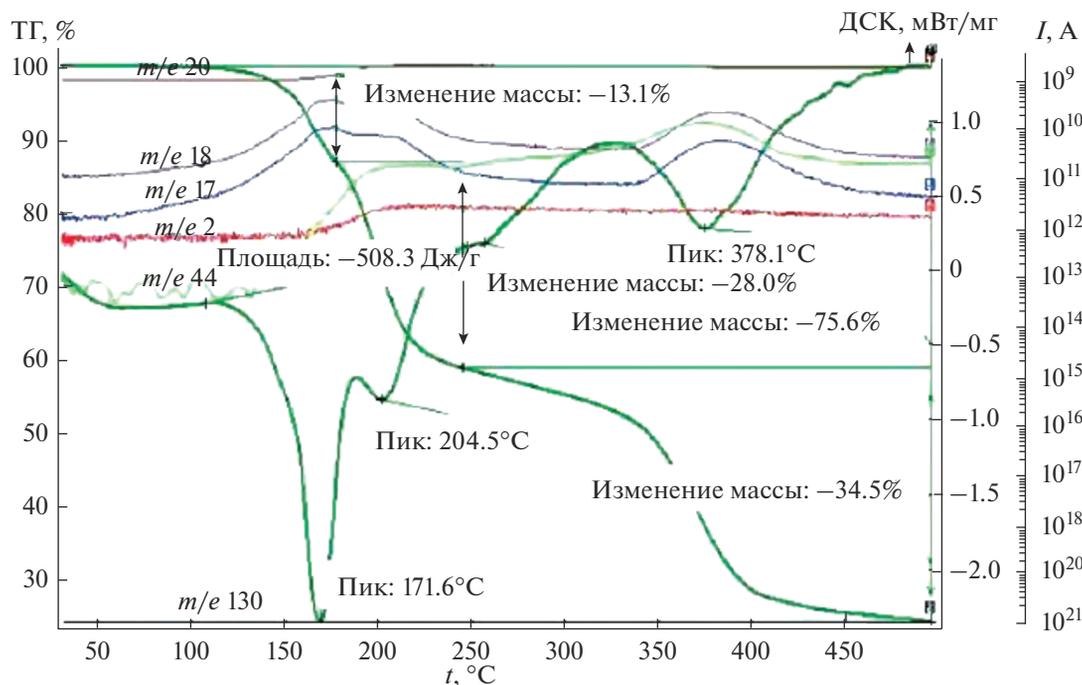


Рис. 4. Данные ТГА, ДСК и масс-спектры итаконата никеля (скорость нагрева 10 град/мин, аргон). Общая потеря массы 75.65% [17].

текает более полно, в результате увеличивается доля никеля в нанокompозите.

Выход нанокompозита (процент продукта термoлиза по отношению к исходной массе образца) уменьшается как с ростом температуры, так и с течением времени из-за потери массы в ходе реакций дегидратации и декарбoксилирования, сопровождаемых выделением CO , CO_2 , H_2 и H_2O , причем с увеличением температуры выход значительно меньше. Это свидетельствует о том, что температура оказывает более сильное влияние на потерю массы образцом, чем время. Полученное уравнение регрессии позволяет прогнозировать потерю массы образцом при заданных условиях процесса термoлиза.

При повышении температуры и малом времени проведения термoлиза содержание кислорода в нанокompозите сначала уменьшается, а затем растет. Уменьшение содержания кислорода связано с выделением CO_2 и H_2O при протекании процессов дегидратации и декарбoксилирования, а рост — с уменьшением содержания в нанокompозите углерода и водорода в ходе термoлиза.

При большом времени проведения процесса с ростом температуры содержание кислорода снижается сильнее, чем при малом. Это связано с тем, что при большом времени термoлиза процессы дегидратации и декарбoксилирования протекают более полно.

С увеличением времени при низкой температуре содержание кислорода в нанокompозите меняется незначительно, что объясняется невысокой интенсивностью процессов дегидратации и декарбoксилирования. С увеличением температуры и времени содержание кислорода резко падает, что связано с более высокой интенсивностью реакций декарбoксилирования и дегидратации при высокой температуре.

Полученные результаты позволяют установить области на поверхности отклика, характеризующиеся невысоким содержанием кислорода в нанокompозите. Невысокое содержание кислорода в полученном нанокompозите свидетельствует о большем содержании ферромагнитной фазы металлического никеля и большей степени декарбoксилирования исходного прекурсора.

С увеличением температуры при небольшом времени термoлиза содержание фазы β -никеля увеличивается. Это связано с протеканием реакции декарбoксилирования и образованием фазы β -никеля. При большом времени содержание этой фазы уменьшается вследствие окисления никеля до NiO . С увеличением времени термoлиза при высокой температуре содержание металлического Ni уменьшается из-за его окисления до NiO . С увеличением времени при низкой температуре содержание металлического никеля растет, что объясняется реакцией декарбoксилирования, которая, согласно рис. 4, начинает протекать при $160\text{--}190^\circ\text{C}$.

Таблица 8. Статистические характеристики полученных уравнений регрессии

Номер уравнения регрессии	Дисперсия относительно среднего	Остаточная дисперсия	Критерий Фишера
1	177	7.42	23.8
2	4.38	1.78×10^{-8}	2.47×10^8
3	406	5.52×10^{-6}	7.36×10^7
4	335	79.4	4.22
5	47.9	2.97×10^{-8}	1.62×10^9
6	194	0.63×10^{-6}	0.308×10^9
7	166	2.38×10^{-6}	6.96×10^7
8	2.68	8.01×10^{-9}	3.35×10^8

Поскольку β -никель обладает ферромагнитными свойствами [9, 26], целесообразнее проводить термолиз длительное время (11 ч) при невысокой температуре (310°C), эти условия обеспечивают максимальное содержание фазы β -никеля.

С ростом температуры при малом времени термолиза содержание фазы NiO в нанокompозите уменьшается в связи с увеличением содержания металлического никеля (суммарное содержание NiO и β -никеля составляет 100%). При большом времени с ростом температуры содержание NiO растет, что связано с окислением металлического никеля.

С увеличением времени при невысокой температуре содержание NiO уменьшается, это связано с ростом содержания фазы металлического никеля. При высокой температуре с увеличением времени содержание NiO сначала уменьшается, а потом возрастает, это обусловлено влиянием двух противоположно направленных факторов: уменьшение связано с ростом содержания фазы металлического никеля, а рост — с окислением β -никеля до NiO.

Полученные результаты позволяют прогнозировать оптимальные условия образования более высокой доли ферромагнитной фазы нанокompозита, сокращая неизбежное из-за окисления β -никеля содержание в нем суперпарамагнитного оксида никеля [27, 28] и тем самым улучшая магнитные характеристики данного образца, — это температура 310°C и длительность процесса термолиза 11 ч.

Следует отметить существенное влияние температуры и длительности процесса на диаметр наночастиц. С ростом температуры диаметр наночастиц значительно увеличивается при большом времени термолиза. Это связано с тем, что в ходе декарбонирования высвобождаются все новые атомы никеля, которые принимают участие в процессе нуклеации. При малом времени проведения термолиза рост диаметра наночастиц с увеличением температуры не так заметен. С ро-

стом времени при высокой температуре диаметр наночастиц также в значительной степени увеличивается. Полученные результаты позволяют прогнозировать размер наночастиц при разной температуре и разном времени проведения термолиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные экспериментально-статистические математические модели термолиза итаконата никеля позволяют получить информацию о влиянии на характеристики процесса (концентрацию углерода, водорода, кислорода, никеля в нанокompозите, выход нанокompозита, содержание фаз β -никеля и оксида никеля, диаметр наночастиц) таких факторов, как время и температура.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00342, 16-03-00148, 17-43-500631).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pal M., De A.* // Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology / Ed. Merhari L. Springer Science + Business Media, 2009. P. 455.
2. *Manukyan A., Gyulasaryan H., Ginoyan A. et al.* // Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics / Eds. Maffucci A., Maksimenko S.A. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2016. P. 273.
3. *Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B.* // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 6. P. 489. doi 10.1070/RC2005v074n06ABEH000897 [Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.]

4. Баранов Д.А., Губин С.П. // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2009. Т. 1. № 1–2. С. 129.
5. Guimaraes A.A. Principles of nanomagnetism. Berlin–Heidelberg: Springer, 2009.
6. Huang K.C. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 374001.
7. Pankhurst Q.A., Thank N.T.K., Jones S.K., Dobson J. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 224001.
8. Zhentao L., Chao H., Chang Y., Jieshan Q. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2009. V. 9. P. 7473.
9. Bagmut A.G., Shipkova I.G., Zhuchkov V.A. // Techn. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2011. V. 56. № 4. P. 531. doi 10.1134/S1063784211040050 [Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А. // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 102.]
10. Tsurin V.A., Yermakov A.Y., Uimin M.A. et al. // Phys. Solid State. 2014. V. 56. № 2. P. 287. doi 10.1134/S1063783414020309 [Цурин В.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А. и др. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. Вып. 2. С. 287.]
11. Behera B.C., Ravindra A.V., Padhan P. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 17B510.
12. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways. London: Springer, 2014. 460 p.
13. Хлебников В.К., Вишвасрао Х.М., Сокольская М.А. и др. // Вестн. МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 64.
14. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Пономарев В.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. Т. 49. № 10. С. 1525.
15. Musatova V.Yu., Semenov S.A., Drobot D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 1111. doi 10.1134/S0036023616090163 [Мусатова В.Ю., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1168]
16. Semenov S. A., Musatova V. Yu., Drobot D. V., Dzhardimalieva G. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1424. doi 10.1134/S0036023618110153 [Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1400.]
17. Semenov S.A., Musatova V.Yu., Drobot D.V., Dzhardimalieva G.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1217. doi 10.1134/S0036023618090164 [Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1195. doi 10.1134/S0044457X18090167]
18. Pronin A.S., Semenov S.A., Drobot D.V., Dzhardimalieva G.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1041. doi 10.1134/S0036023618080193 [Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1005. doi 10.1134/S0044457X18080196]
19. Semenov S.A., Drobot D.V., Musatova V.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 8. P. 897. doi 10.1134/S0036023615080161 [Семенов С.А., Дробот Д.В., Мусатова В.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 991.]
20. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
21. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. № 7–8. С. 309. [Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. Т. 42. № 8. С. 16.]
22. Визильтер Ю.В. Обработка и анализ цифровых изображений с примерами на LabVIEW IMAQ Vision М.: ДМК Пресс, 2009. 464 с.
23. Semenov S.A., Reznik A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 11. P. 1775. [Семенов С.А., Резник А.М. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 11. С. 1934.]
24. Porollo N.P., Aliev Z.G., Dzhardimalieva G.I. et al. // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 46. № 2. P. 362. [Поролло Н.П., Алиев З.Г., Джардималиева Г.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 2. С. 375.]
25. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 258 с.
26. Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 3. P. 1187. doi 10.1021/jp054608b
27. Mahendraprabhu K., Elumalai P. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015. V. 73. P. 428.
28. Thota S., Kumar J. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 1951.