

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЬ–ЖЕЛЕЗО СМЕШАННОГО ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ КУБИЧЕСКОЙ ШПИНЕЛИ, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

© В. И. Симагина<sup>1,2</sup>, О. В. Комова<sup>1\*</sup>, Г. В. Одегова<sup>1</sup>, О. В. Нецкина<sup>1</sup>,  
О. А. Булавченко<sup>1</sup>, А. А. Почтарь<sup>1</sup>, Н. Л. Кайль<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Сибирский институт управления – филиал Российской академии народного хозяйства  
и государственной службы при Президенте РФ, Новосибирск

\* E-mail: komova@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 29 июня 2018 г.

После доработки 15 октября 2018 г.

Принята к публикации 23 октября 2018 г.

*Интерес к работам по синтезу и исследованию свойств сложных оксидов обусловлен их широким использованием в различных областях материаловедения и катализа. В данной работе в режиме горения при локальном иницировании глицин-нитратного предшественника, спрессованного в таблетку, синтезирован медь–железо смешанный оксид структуры кубической шпинели. Получен новый результат о положительном влиянии добавления аммиака в состав предшественника, что привело к снижению скорости его горения и увеличению содержания шпинели с 34 до 80% без дополнительной стадии высокотемпературного прокаливания. В ходе проведенного исследования (рентгенофазовый анализ, дифференцирующее растворение, инфракрасная спектроскопия НПВО, включая ближнюю ИК область) установлена стехиометрия меди и железа в фазе феррита меди, определено ее содержание в продукте горения, обсуждается влияние восстановительных условий, реализующихся в зоне горения, на характеристики формирующегося продукта.*

Ключевые слова: СВС, глицин-нитратное горение, феррит меди, шпинель, стехиометрия.

DOI: 10.1134/S0044461819010031

Феррит меди — смешанный оксид структуры обращенной шпинели [1], который нашел применение в различных областях. Прежде всего следует отметить интерес к нему со стороны материаловедения в силу его высокопроводящих и магнитных свойств [2]. Анализ литературы показывает, что он успешно применяется как катализатор разнообразных процессов, где среди новых направлений следует отметить фотокатализ под действием видимого света [3]. Интересным является его недавнее применение в качестве катализатора процесса гидролиза  $\text{NaBH}_4$ ,

позволяющего получать водород при температуре окружающей среды, что актуально для создания различных зарядных устройств и источников питания на основе низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной [4]. Отметим, что керамический способ синтеза этого соединения энергозатратен и осуществляется в течение длительного времени. Данным способом получить однофазное соединение практически невозможно [5].

Среди альтернативных способов получения высокодисперсных фаз сложных оксидов, в том числе

и феррита меди, можно выделить метод горения органометаллических предшественников, в основе которого лежит экзотермическая окислительно-восстановительная реакция [6–8]. Данный метод отличается простотой, доступностью и универсальностью. Его широко и успешно используют для синтеза различных соединений [9–13]. В отличие от многочасового прокаливания в муфельной печи стадия горения предшественника может осуществляться за секунды. Традиционно предшественники готовят путем растворения нитратов металлов и органического компонента (ОК) (лимонная кислота, крахмал, мочевины, глицин и др.) в минимальном количестве воды. Далее водный раствор компонентов упаривают до состояния вязкого геля (предшественника), дальнейший нагрев которого в оптимальных условиях приводит к самопроизвольному воспламенению с образованием большого количества газа и рыхлого высокодисперсного продукта горения. Такой режим горения относят к тепловому взрыву или объемному горению [6, 7, 14]. Его недостатком является плохая управляемость процесса, поскольку горение начинается внезапно, достаточно часто взрывообразно, сопровождается разбросом формирующегося продукта. Сушка геля предпочтительна, поскольку в присутствии воды наблюдается снижение температуры в зоне горения, так как энергия системы окислитель–топливо тратится на ее испарение и нагрев [7, 14].

Анализ литературы показывает, что для синтеза  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  используют органические компоненты различной природы, варьируют условия приготовления предшественника, его горения/разложения, а также температуру дополнительного прокаливания образующегося продукта. Данные рентгенофазового анализа (РФА) образцов феррита меди, полученных из предшественников на основе лимонной кислоты, этиленгликоля, мочевины и глицина, представлены в табл. 1, в зависимости от метода получения может сформироваться  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  как тетрагональной (т), так и кубической (к) структуры шпинели. В литературе также имеется информация о применении для синтеза феррита меди желатина [15], крахмала [16, 17], дизельного топлива совместно с моноолеатом сорбитана [18] и меда [2]. Видно, что характеристики образующегося кристаллического продукта зависят от условий синтеза (табл. 1). При этом природа органического топлива, соотношение топливо/нитраты, условия подготовки предшественника и режим его горения влияют на достигаемую температуру в зоне реакции и определяют фазовый состав образующегося продукта. Но, к сожалению, стехиометрию кубической шпинели  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  методом РФА невозможно

подтвердить без дополнительных исследований, поскольку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  обладают структурой шпинели и близкими параметрами решетки. Кроме того, достаточно редко обсуждается возможность восстановления образующейся оксидной фазы в зоне горения продуктами неполного окисления органического компонента.

В опубликованных ранее работах было показано, что использование режима автоволнового горения высушенного и спрессованного в таблетку глицин-нитратного предшественника более эффективно по сравнению с режимом объемного горения для синтеза фаз сложных оксидов ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [19],  $\text{LaFeO}_3$  [20],  $\text{LaCrO}_3$  [21]). Отметим, что этот режим является более управляемым, так как горение предшественника в этом случае инициируется кратковременным внешним тепловым воздействием [7]. За счет локализации процесса в узкой зоне и эффективной передачи тепла, выделяемого в зоне реакции, к последующему холодному слою предшественника, далее вступающему в реакцию, наблюдается достижение более высоких температур. Это обеспечивало формирование хорошо окристаллизованной и чистой фазы сложного оксида без дополнительной стадии высокотемпературного прокаливания. Автоволновой режим горения органометаллического предшественника, сопровождающийся выделением большого количества газа, достаточно редко применяется, и его возможности мало изучены.

В этой работе представлены новые данные об использовании горения высушенных глицин-нитратных предшественников, предварительно спрессованных в таблетки, для синтеза медь–железо смешанного оксида структуры кубической шпинели. Особое внимание уделено влиянию добавления водного раствора аммиака при приготовлении предшественника на его свойства, характер окислительно-восстановительной деструкции, а также фазовый состав образующегося продукта горения и стехиометрию фазы феррита меди.

## Экспериментальная часть

*Приготовление глицин-нитратных предшественников и модельных соединений.* Использовали следующие реактивы:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  — 98 мас.% (Sigma-Aldrich, CAS 19004-19-4);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  — «чистый» (ОАО УЗХР, ГОСТ 4111-74); глицин  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$  — «чистый» (ООО Спектр-Хим, ГОСТ 5860-75); аммиак водный — ос.ч. (ЗАО База № 1 Химреактивов, ГОСТ 24147-80);  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — ч.д.а. (ООО Промхимкомплект, ГОСТ 22867-77),  $\text{HNO}_3$  — ос.ч. 18-4 (ГОСТ 11125-84),  $\text{HClO}_4$  — х.ч. (ЗАО Век-

**Таблица 1**  
Приготовление  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  методом горения

Органический компонент	Описание	OK/ $\text{NO}_3$ , моль	Дополнительное прокаливание, °C	Данные РФА
Лимонная кислота [22]	Нагрев высушенного геля	0.34	200	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ (9 нм)
Лимонная кислота [23]	Прокаливание высушенного геля	0.38	150 400 700	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (10 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (10 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (30 нм)
Этиленгликоль [24]	Интенсивное кипение раствора на основе 0.1 М $\text{HNO}_3$ с воспламенением при 300°C	6.15	—	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ (10 нм)
Этиленгликоль [24]	Прокаливание высушенного геля	6.15	700 1100	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т}) + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (40 нм)
Мочевина [25]	Нагрев раствора, воспламенение при 300°C	0.83	700 1000	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т}) + \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$
Мочевина [26]	Нагрев раствора, воспламенение при 300°C	0.83	500 800 900 1000	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (98 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (110 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (155 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (191 нм)
Мочевина [27]	Нагрев раствора, воспламенение при 500°C	0.83	—	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ (8 нм)
Мочевина [28]	Нагрев раствора, воспламенение при 250°C	0.13	— 700 800 900	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ (26 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (37 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (34 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (40 нм)
Глицин [29]	Нагрев растертой смеси реагентов при 300°C	0.67 1.33 2.00 2.67	— — — —	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ (34 нм) + CuO $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ (40 нм) + CuO $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ (37 нм) + + $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$
Глицин [30]	Прокаливание растертой и высушенной смеси реагентов	0.56	800	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (24 нм) + CuO + + $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Глицин [31]	Нагрев раствора, воспламенение	1; 1.48 1; 1.48 2 2	800 1000 800 1000	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
Глицин [28]	Нагрев раствора, воспламенение при 250°C	0.13	— 500 700 800 900	$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{к})$ (13 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (36 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (39 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (37 нм) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{т})$ (39 нм)
Глицин [32]	Нагрев высушенного геля	1.4 1.7 1.9	200 200 200	$\text{CuFeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CuFeO}_2$ $\text{CuFeO}_2 + \text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4$

тон, ТУ 6-09-2878),  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, CAS 15201-61-3),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — х.ч. (ЗАО СоюзХимПром, ГОСТ 4148–78),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — «чистый» (ЗАО СоюзХимПром, ГОСТ 4147–74),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — NANOCAT®Superfine (MACH I Inc.).

Для приготовления предшественника  $\text{CuFeGly}$  предварительно в стеклянном стакане готовили водный раствор требуемых количеств исходных реагентов [1.165 г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , 4.04 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 1.875 г глицина (Gly)] в 10 мл воды, который перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин. Мольное отношение  $\text{Gly}/\text{NO}_3 = 0.63$ . Показатель pH раствора, измеренный pH-метром Анион 4100 (НПП Инфраспек-Аналит, Россия), составил 0.9. Далее полученный раствор компонентов грели на магнитной мешалке с постоянным перемешиванием в течение 2 ч, поддерживая температуру в растворе  $60^\circ\text{C}$ , в результате чего формировался вязкий гель. Процедура приготовления предшественника  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$  аналогичная, отличием являлось добавление по каплям в раствор нитратов металлов и глицина 1.9 мл водного раствора аммиака ( $\rho = 0.908 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ ), что соответствовало мольному отношению  $\text{Gly}/\text{NH}_3 = 1$ . В этом случае pH водного раствора компонентов составил 2.9. Образцы гелеобразных предшественников досушивали в вакуумном шкафу в течение 2 ч при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Такая температура термообработки предшественников была выбрана для того, чтобы исключить окислительно-восстановительные превращения на этой стадии. Высушенные образцы измельчали в агатовой ступке до состояния порошка, который хранили в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), выполненным на приборе Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), показано, что мольное отношение  $\text{Fe}/\text{Cu}$  в образцах  $\text{CuFeGly}$  и  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$  составило 2.19 и 2.24 соответственно.

Образцы, обозначенные как  $\text{GlyNH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{GlyHNO}_3$ , были синтезированы в качестве соединений сравнения (для анализа ИК спектров предшественников): водные растворы глицина и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (либо  $\text{HNO}_3$ ) смешивали в мольном соотношении 1:1. В остальном синтез аналогичен синтезу предшественников.

Комплексное соединение  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \times (\text{ClO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (шифр  $\text{FeGlyClO}_4$ ) было приготовлено по методике, адаптированной из [33, 34]. Готовили раствор перхлората железа (0.005 моль в 80 мл) и водный раствор глицина (0.01 моль в 4 мл). Смешивали их в химическом стакане, добавляли по каплям (0.4 мл) 61%  $\text{HClO}_4$ , стакан накрывали калькой и нагревали в течение 12 ч при  $40^\circ\text{C}$ , обеспечив мед-

ленный процесс испарения, после чего наблюдали выпадение мелких игольчатых рыжих кристаллов. Осадок отфильтровывали и отмывали сухим эфиром на стеклянном фильтре. Сушка осуществлялась в вакуумном шкафу без нагрева в течение 4 ч. Полученный образец хранили в эксикаторе. Сравнение ИК спектра этого образца с литературными данными [33, 34] свидетельствует о том, что синтезированное соединение является  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Образцы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  готовили по традиционной методике осаждением. Для удаления примеси кислорода дистиллированную воду продували аргоном. В трехгорлую колбу (500 мл) перенесли навески солей: 2.8 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 5.4 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в случае  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$  (образец  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ ); 1.4 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 3.7 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в случае  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2.7$  (образец  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$ ), добавили 150 мл подготовленной воды. Включили продувку аргоном при перемешивании, затем внесли в колбу 1 мл олеиновой кислоты и 10 мл 28%-ного раствора аммиака. Образовался черный коллоид, который нагревали при  $40^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Полученный образец промыли 3 раза водой, затем спиртом и ацетоном, сушили на воздухе. Рентгенофазовый анализ подтвердил структуру кубической шпинели этих образцов, размеры ОКР составили 110 Å.

*Приготовление медь–железо смешанных оксидов методом горения.* Горение высушенных предшественников [ $\text{CuFeGly}$ ,  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$ ] проводили следующим образом: порошок навеской 600 мг предварительно прессовали в таблетку диаметром 12 мм и толщиной ~4 мм с помощью лабораторного настольного гидравлического пресса ПГР-10 (ООО ЛабТулс, Россия) под давлением 70 бар, затем горение таблетки инициировали в течение ~2 с с помощью бытовой пропан-бутановой зажигалки, после чего источник нагрева убрали и наблюдали образование увеличивающихся в длине черных рыхлых «змеек» продуктов горения. Скорость горения таблетки определяли следующим образом: измеряли общее время ее сгорания секундомером (после короткого процесса инициирования). Рассчитывали массовую скорость горения ( $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Полученные значения усредняли, различия между ними в одной серии экспериментов не превышали 10 отн%. Продукты [ $\text{CuFe-Ign}$  из  $\text{CuFeGly}$ ,  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{-Ign}$  из  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$ ], получаемые в ходе горения отдельных таблеток, усредняли перемешиванием и изучали рядом физико-химических методов.

*Исследование образцов физическими методами.* Инфракрасную спектроскопию нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) проводили на спектрометре Agilent Cary 600 (Agilent Technologies,

США), оснащенном приставкой Gladi ATR (PIKE Technologies, США), в диапазоне 250–10 000  $\text{cm}^{-1}$  без дополнительной подготовки образцов.

Термический анализ соединений выполняли на установке Netzsch STA 449 C Jupiter, оснащенной держателем ДТА/ТГ, в интервале температур 20–1000°C в токе He. Скорость нагрева образцов составляла 10 град·мин<sup>-1</sup>, навески образцов — 10 мг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в интервале углов 10–80° с шагом по  $2\theta$  0.05° при времени накопления 3 с в каждой точке с применением линейного детектора Лунхеуе. Использовалось монохроматизированное  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Был проведен количественный фазовый анализ методом Ритвельда и уточнены параметры решетки соединений. Результаты суммированы в табл. 2. Средние размеры ОКР определялись по следующим рефлексам: 311 для кубической шпинели ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), 111 для  $\text{CuO}$ , 111 для  $\text{Cu}$ , 104 для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для идентификации фаз использовались данные: кубическая шпинель  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (PDF 25-283),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF 26-1136),  $\text{CuO}$  (PDF 45-937),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PDF 5-667),  $\text{Cu}$  (PDF 4-836),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF 33-664),  $\text{CuFeO}_2$  (ICSD 98488).

Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) были получены с помощью оборудования JSM-6460 LV (Jeol).

Удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  продуктов горения определяли методом десорбции аргона с использованием Сорботметра Сорби-М (ЗАО Мета, Россия).

Дифференцирующее растворение анализируемой пробы продукта горения [3.37 мг,  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{-Ign}$ ] проводили в проточном динамическом режиме при увеличении во времени концентрации и температуры растворения с использованием стехиографа. Оптимизировали условия растворения в режиме

стехиографического титрования. Проточный динамический режим начинали с водного раствора  $\text{HCl}$  (pH 2), постепенно переходили к 1.2 М  $\text{HCl}$ , 3 М  $\text{HCl}$ , затем к 6 М  $\text{HCl}$ . Растворение проводили при постепенном повышении температуры от 20 до 80°C. Поток образующегося раствора пробы направляли в детектор-анализатор стехиографа АЭС-ИСП. Элементный состав потока определяли каждые 5 с по спектральным линиям элементов (нм):  $\text{Cu}$  324.7,  $\text{Fe}$  238.2. Эти линии выбраны с учетом отсутствия их спектрального наложения.

### Обсуждение результатов

*Исследование предшественников методом ИК НПВО.* На рис. 1 представлен ИК спектр исследуемого образца  $\text{CuFeGly}$ , приготовленного в кислой среде без добавления аммиака, и образца  $\text{FeGlyClO}_4$ , рассматриваемого в качестве модельного соединения, структура и ИК спектр которого хорошо изучены и описаны в литературе [33, 34]. Видно, что спектры очень близки между собой. Различия связаны с колебаниями ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , которые поглощают в разных областях ИК спектра. Это свидетельствует о том, что соединение, полученное из кислого раствора глицина, имеет близкую структуру с  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{X})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (I), где  $\text{M} — \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{X} — \text{ClO}_4^-$  или  $\text{NO}_3^-$ . Отличительными спектральными характеристиками этого соединения являются полосы поглощения (п. п.)  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  при 1645  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  при 1413  $\text{cm}^{-1}$  и п. п.  $\nu(\text{Fe-O})$  в области 580–530 и 390  $\text{cm}^{-1}$ . Следует отметить, что в ИК спектре образца  $\text{CuFeGly}$  не обнаруживаются п. п., соответствующие соединениям меди. Это дает основание предположить вхождение основной части ионов меди в структуру обнаруженного соединения. Присутствие

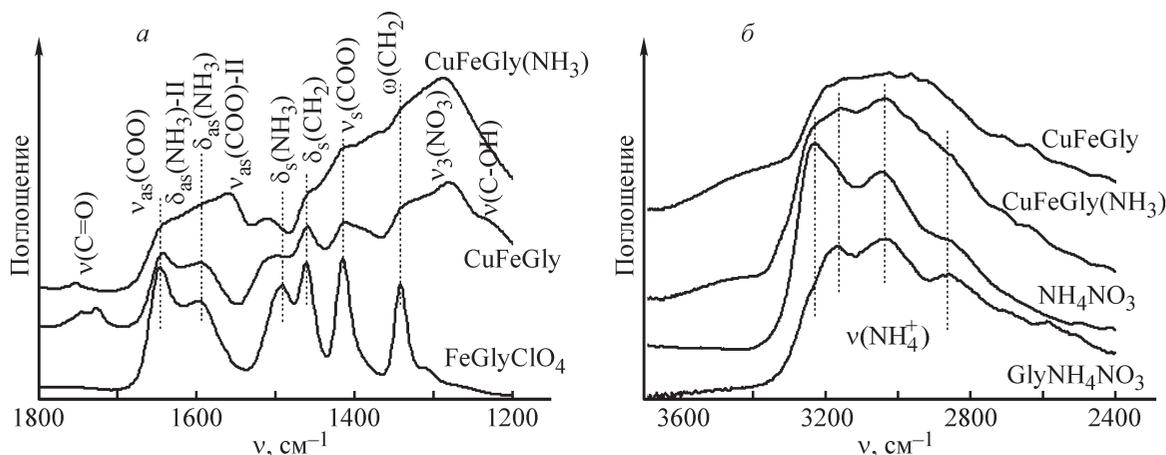


Рис. 1. Сравнение ИК спектров  $\text{CuFeGly}$  и  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$  со спектрами модельных соединений.

неинтенсивных п. п., характерных для колебаний функциональных групп  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\nu(\text{C}-\text{OH})$  (рис. 1, *a*), свидетельствует о взаимодействии небольшой части глицина с азотной кислотой [35].

Известно, что в водном растворе в условиях высокой кислотности глицин преимущественно находится в протонированной форме ( $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ ). Добавление аммиака и увеличение pH раствора до 2.9 приводит к увеличению концентрации цвиттер-иона ( $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), что, по-видимому, отражается на характере взаимодействия глицина с катионами металлов. Из рис. 1, *a* видно, что приготовление образца  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$  в среде с добавлением аммиака приводит к снижению интенсивности п. п.  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и усложнению ИК спектра в области колебаний функциональных групп  $\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_3^+$ . Наряду с п. п.  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  при  $1642\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$  при  $1594\text{ см}^{-1}$ , характерными для соединений со структурой типа (I), в спектре дополнительно наблюдаются интенсивная п. п. при  $1562\text{ см}^{-1}$  и плечо при  $1627\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  и  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$  соответственно (тип II). Можно предположить, что при добавлении аммиака в состав предшественника реализуется другой тип взаимодействия карбоксильной группы с катионами металлов, характеризующийся более низкой величиной  $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 151\text{ см}^{-1}$ , в то время как для соединений структуры (I) она составляет  $\sim 230\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, введение аммиака способствует нейтрализации высвобождающейся азотной кислоты с образованием нитрата аммония. Методом ИК НПВО показано, что в состав предшественника  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$  входят и ионы  $\text{NH}_4^+$ , о чем свидетельствует наличие в спектре п. п. при  $3165$  ( $\nu_3$ ),  $3040$  ( $\nu_2 + \nu_4$ ) и  $2890\text{ см}^{-1}$  ( $2\nu_4$ ), совпадающих по положению с п. п., наблюдае-

мыми в спектрах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и модельного соединения  $\text{GlyNH}_4\text{NO}_3$  (рис. 1, *б*).

Исследование предшественников методом термического анализа. На рис. 2 представлены данные термического анализа для  $\text{CuFeGly}$  и  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$  в атмосфере гелия. Видно, что разложение  $\text{CuFeGly}$  с высокой скоростью начинается в районе  $160^\circ\text{C}$  и заканчивается уже при  $180^\circ\text{C}$ . Такое быстрое развитие окислительно-восстановительного взаимодействия компонентов сопровождается резким выделением тепла на кривой ДТА (рис. 2, *б*). Использование аммиака при синтезе предшественника, как показано методом ИК спектроскопии, снизило его структурную однородность: было зарегистрировано два состояния карбоксильной группы глицина, взаимодействующей с катионами металлов, выявлено присутствие ионов аммония, предположительно входящих в состав предшественника в виде соединения нитрата аммония с глицином. Эти изменения в составе и строении исследуемого образца отразились на его термических свойствах. В этом случае разложение начинается при более низкой температуре ( $\sim 140^\circ\text{C}$ ), протекает с меньшей скоростью и заканчивается при  $250^\circ\text{C}$  (рис. 2).

Влияние аммиака на скорость разложения предшественника в ходе термического анализа соотносится с измеренными величинами скоростей горения таблеток предшественников на воздухе. Так, средняя массовая скорость горения таблетки массой  $600\text{ мг}$  при переходе от  $\text{CuFeGly}$  к  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$  снижается с  $60$  до  $12\text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Влияние способа приготовления предшественников на состав продуктов горения. Данные РФА продуктов горения (рис. 3, табл. 2) показывают, что использование  $\text{CuFeGly}$  предшественника не позво-

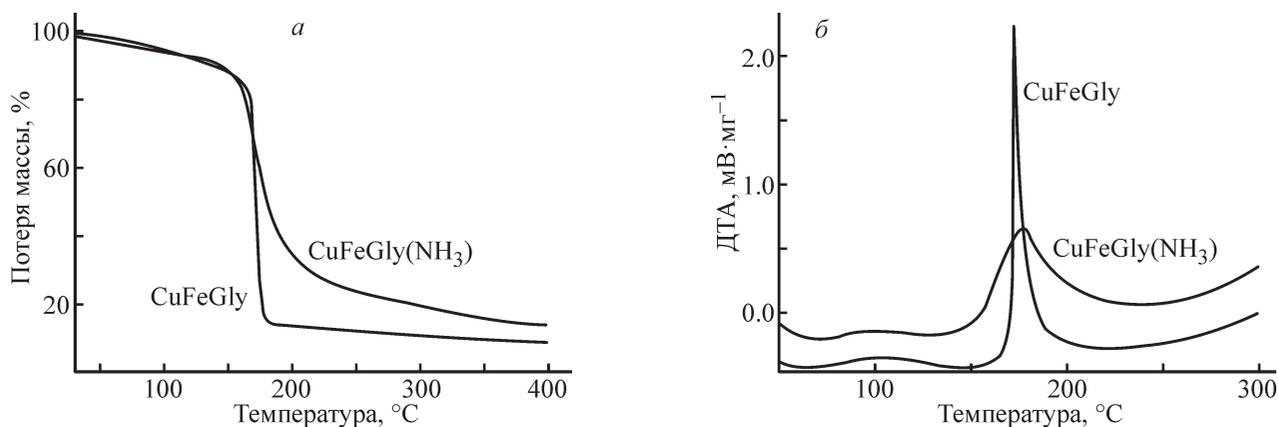


Рис. 2. Данные термического анализа CuFe-предшественников: кривые ТГ (*a*), ДТА (*б*); He, 10 мг, 10 град·мин<sup>-1</sup>.

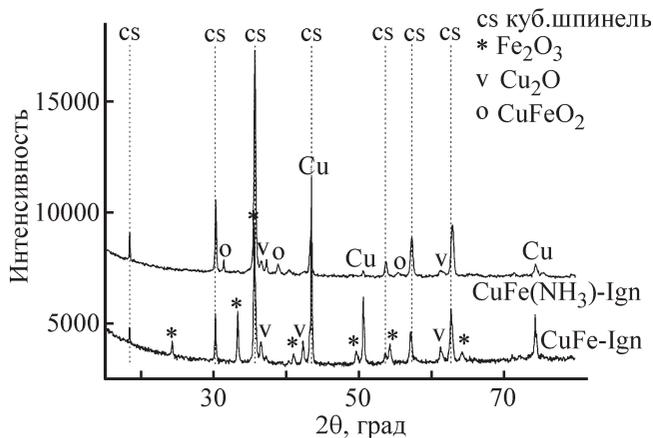


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов горения: CuFe-Ign (из CuFeGly) и CuFe(NH<sub>3</sub>)-Ign [из CuFeGly(NH<sub>3</sub>)].

ляет получать фазу шпинели с высоким выходом. При этом высокое значение ОКР фазы кубической шпинели, наличие Cu<sup>0</sup> и Cu<sub>2</sub>O свидетельствуют о том, что образец CuFe-Ign формировался в условиях высоких температур и недостатка кислорода воздуха. Это, полагаем, обусловлено энергетикой системы и высокой скоростью горения. Удельная поверхность этого продукта составила менее 1 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Использование аммиака на стадии синтеза предшественника CuFeGly(NH<sub>3</sub>) способствовало уменьшению скорости горения его таблетки. Это привело к повышению содержания кубической шпинели с 34 до 80%, снижению ее ОКР (табл. 2) и увеличению удельной поверхности до 4 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Исходя из содержания кристаллических фаз, определенных методом Ритвельда (табл. 2), и закладываемого содержания меди и железа в составе предшественника, можно предположить, что основной кристаллической фа-

зой в образце CuFe(NH<sub>3</sub>)-Ign является нестехиометричный смешанный оксид со структурой кубической шпинели — Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub>, где  $x \sim 0.4$ . В образце CuFe-Ign содержание меди в составе шпинели ниже, и величина  $x$  соответствует  $\sim 0.6$ .

Снижение содержания меди в структуре шпинели, по-видимому, связано с реализацией высоких температур и восстановительных условий в зоне формирования продукта. Известно, что восстановление феррита меди под действием метана, угля и СО происходит при относительно невысоких температурах ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) [36–38]. Этот процесс начинается с выделением металлической меди из структуры шпинели, формированием Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и его последующим восстановлением. По окончании процесса горения металлические фазы могут окисляться на воздухе до оксидов. Присутствие в продукте CuFe(NH<sub>3</sub>)-Ign примесной фазы CuFeO<sub>2</sub> связано с тем, что в процессе горения достигалась высокая температура ( $> 800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) [5, 32]. Отметим, что присутствие восстановленных Fe<sup>2+</sup> и Cu<sup>+</sup> в образцах феррита меди, синтезированных методом горения органометаллического предшественника, обсуждается в [16, 18, 39].

Полученные результаты формирования кубической шпинели согласуются с рядом опубликованных работ, посвященных исследованиям продуктов горения органометаллических предшественников различной природы (табл. 1). Это, по-видимому, связано с температурным режимом ее формирования в процессе горения. Хорошо известно, что нагрев CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> тетрагональной структуры до  $\sim 900^\circ\text{C}$  и быстрое охлаждение до комнатной температуры (процедура закалки) позволяет получать CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> кубической структуры [40]. Кроме того, снижение концентрации кислорода в газовой фазе и уменьшение отношения

Таблица 2

Данные РФА продуктов горения CuFe-предшественников

Образец	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Скорость горения, мг·с <sup>-1</sup>	Фазовый состав	Характеристики	
				параметр ячейки $a$ , Å	ОКР, нм
CuFe-Ign из CuFeGly	<1	60	34% кубическая шпинель 40% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18% Cu 7% Cu <sub>2</sub> O	8.395	77 66 >100
CuFe(NH <sub>3</sub> )-Ign из CuFeGly(NH <sub>3</sub> )	4	12	80% кубическая шпинель 2% Cu 3% Cu <sub>2</sub> O 6% CuO 9% CuFeO <sub>2</sub>	8.376	58

Cu/Fe также способствуют стабилизации шпинели кубической модификации [5]. Поскольку тетрагональное искажение октаэдров возникает в результате кооперативного эффекта Яна–Теллера за счет присутствия в них ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , формирование шпинели с тетрагональной или кубической структурой в процессе приготовления образцов будет зависеть от температурного режима и характера распределения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в анионной подрешетке.

На основании метода РФА сложно делать выводы о стехиометрии полученного смешанного оксида  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ , поскольку структуры и дифракционные картины смешанного Cu–Fe оксида и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  близки. На изменение параметров решетки влияет множество факторов, и довольно большой разброс в значениях параметра решетки кубической шпинели представлен в литературе. В то же время стехиометрия является наиболее важной характеристикой, определяющей проводящие, магнитные и каталитические свойства синтезируемых образцов феррита меди. Для установления стехиометрии Cu/Fe образец с содержанием кристаллической фазы шпинели 80% был изучен методом дифференцирующего растворения.

На рис. 4, а представлены кинетические кривые дифференцирующего растворения и стехиограмма Cu/Fe для образца  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{–Ign}$  из  $\text{CuFeGly}(\text{NH}_3)$ . Отметим, что в ходе эксперимента наблюдалось полное растворение образца. Видно, что на стехиограмме имеется линейный участок, соответствующий  $\text{Cu/Fe} = 0.29 \pm 0.2$ . После вычитания этой фазы из суммарных кинетических кривых растворения железа и меди очевидно выделение начального участка, соответствующего растворению медьсодержащей фазы, фазы со стехиометрией  $\text{Cu/Fe} = 1$  и железосодержащей фазы, которая растворяется в конце эксперимента в

условиях высоких значений концентрации кислоты и температуры (рис. 4, б).

Интегрирование соответствующих областей показало, что содержание фаз со стехиометрией  $\text{Cu}_{0.29}\text{Fe}_1$  и  $\text{Cu}_1\text{Fe}_1$  равно 64.5 и 16.8 мас% соответственно (без учета кислорода в их составе). Содержание железосодержащей фазы — 10.8 мас%. Содержание медьсодержащей фазы — 7.9 мас%. Этот фазовый состав согласуется с данными РФА этого образца (табл. 2), с учетом того что в методе дифференцирующего растворения анализируется растворение как кристаллических, так и рентгеноаморфных фаз. Если растворение железосодержащей фазы связать с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , то содержание фазы кубической шпинели будет соответствовать данным РФА. Таким образом, согласно дифференцирующему растворению, если принять, что растворение этого образца соответствует растворению фаз  $\text{Cu}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuFeO}_2$  и  $(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O})$ , то их содержание будет составлять 66, 11, 19 и 7 мас% соответственно. Элементный анализ этого образца составил 48.9 мас% Fe и 23.2 мас% Cu.

Таким образом, анализируемый образец  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{–Ign}$  содержит, по данным РФА, 80% кубической шпинели, по данным дифференцирующего растворения — 66% фазы  $\text{Cu}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_4$  и, возможно, примесь  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (11%). Снижение содержания меди в структуре шпинели  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) приводит к изменению электронного состояния меди и железа: наряду с  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в структуре могут присутствовать  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  [41]. При этом пары  $(\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+})$  и  $(\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$  более стабильны в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении соответственно.

Для подтверждения присутствия в образце  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{–Ign}$  ионов  $\text{Fe}^{2+}$  были записаны спек-

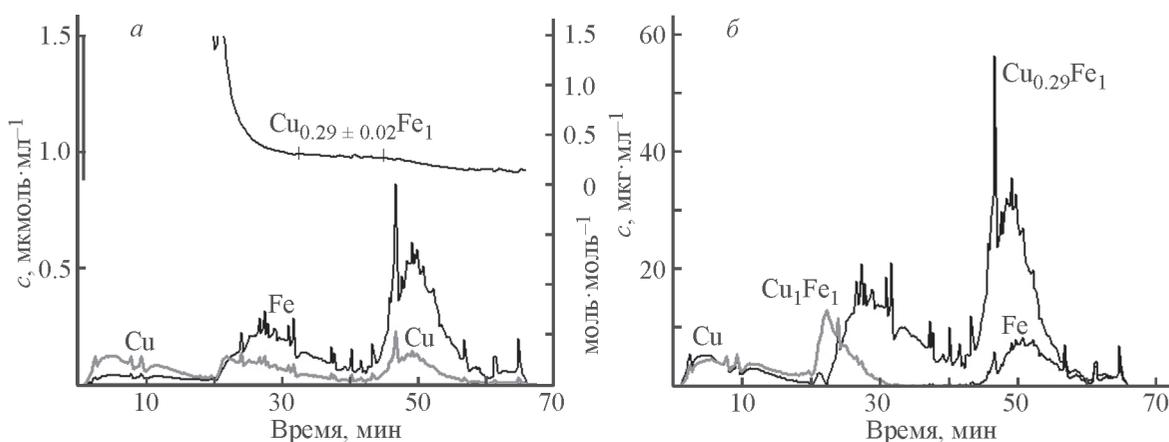


Рис. 4. Данные дифференцирующего растворения для образца  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{–Ign}$ : кинетические кривые растворения меди и железа и стехиограмма Cu/Fe (а), кинетические профили растворения выделенных фаз (б).

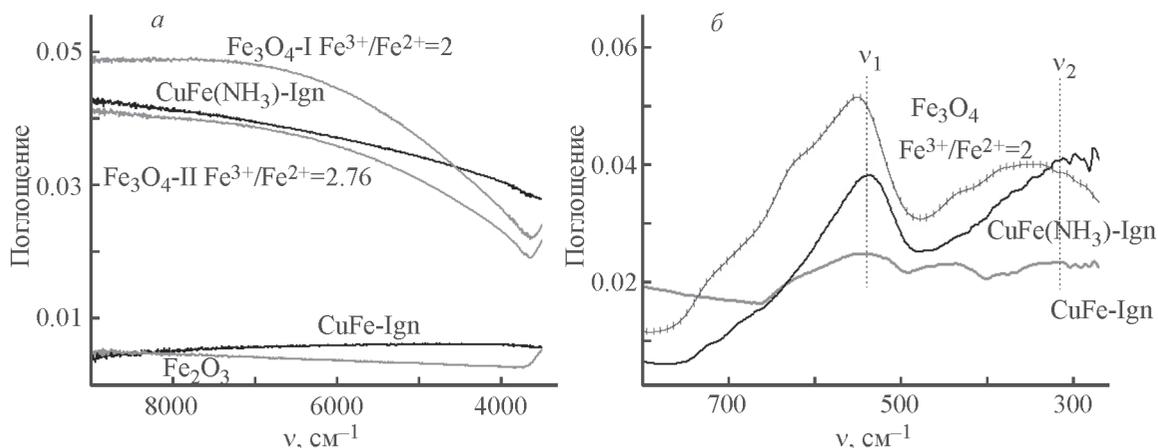


Рис. 5. ИК НПВО спектры продуктов горения [CuFe–Ign и CuFe(NH<sub>3</sub>)–Ign] и модельных соединений (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): ближняя ИК область (а), область колебаний металл–кислород (б).

тры НПВО в ближней ИК области. Согласно [42, 43] поглощение в этой области спектра для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обусловлено переносом заряда между близлежащими Fe<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении. В стехиометрическом CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, так же как в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, этот электронный перенос не наблюдается из-за отсутствия в структуре Fe<sup>2+</sup>. Из рис. 5, а видно, что спектр CuFe(NH<sub>3</sub>)–Ign, содержащего шпинель состава Cu<sub>0,67</sub>Fe<sub>2,33</sub>O<sub>4</sub>, характеризуется достаточно интенсивным поглощением в области 9000–5000 см<sup>-1</sup>, которое по интенсивности близко к поглощению образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, синтезированного при отношении Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 2.76. Это согласуется с предположением о присутствии Fe<sup>2+</sup> в образце CuFe(NH<sub>3</sub>)–Ign.

Присутствие Fe<sup>2+</sup> в составе образца подтверждается и данными инфракрасной спектроскопии в области колебаний металл–кислород. Наши исследова-

ния показывают (рис. 5, б), что в ИК спектре НПВО CuFe(NH<sub>3</sub>)–Ign присутствуют две интенсивные п. п. в области 540 (тетраэдр) и 320 см<sup>-1</sup> (октаэдр), которые, согласно [2, 17], хорошо соотносятся с опубликованными спектрами образцов ферритов меди, полученных в условиях горения органометаллических предшественников. Асимметрия высокочастотной п. п. в районе 600 см<sup>-1</sup> может быть связана с поглощением примесных фаз Cu<sub>2</sub>O и CuFeO<sub>2</sub>. Как и следовало ожидать, спектр продукта CuFe–Ign с низким содержанием шпинели (рис. 5, б) характеризуется набором широких относительно небольшой интенсивности п. п. в области 650–250 см<sup>-1</sup>. Помимо п. п., соответствующих поглощению шпинели, присутствие дополнительных п. п. при 610 (пл.), 450 и 383 см<sup>-1</sup> подтверждает наличие в образце фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, возможно, некоторого количества фазы Cu<sub>2</sub>O.

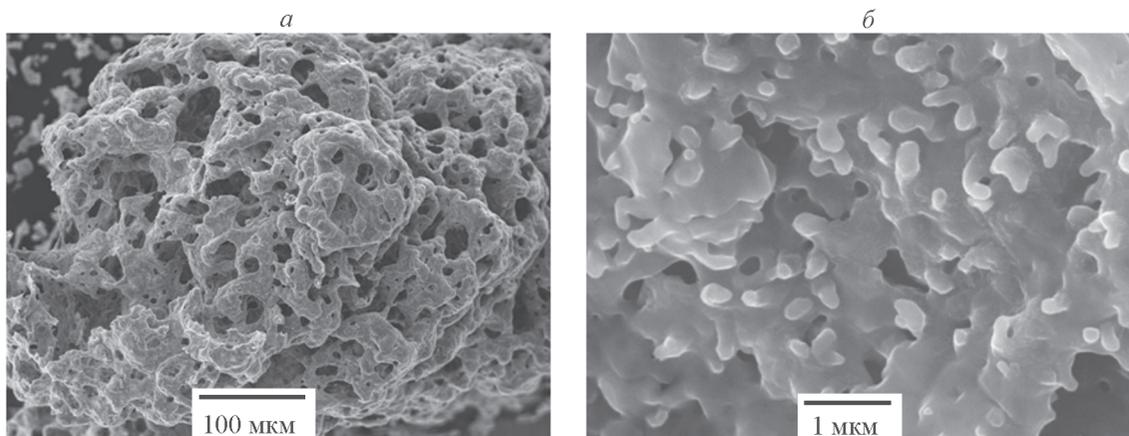


Рис. 6. РЭМ синтезированного образца медь–железо смешанного оксида CuFe(NH<sub>3</sub>)–Ign. Метки соответствуют 100 и 1 мкм для а и б соответственно.

По сравнению со спектральными характеристиками образцов феррита меди, полученных другими методами, спектр  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{-Ign}$  характеризуется более широким и несимметричным поглощением в области колебания октаэдра ( $400\text{--}300\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 5, б). При этом максимум этих колебаний более чем на  $70\text{ см}^{-1}$  смещен в область низких частот. Полагаем, что данные изменения обусловлены прежде всего присутствием  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрическом кислородном окружении, поскольку близкий спектр наблюдается для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 5, б). Различия спектров  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{-Ign}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , по-видимому, связаны с колебаниями катионов меди в октаэдрическом и тетраэдрическом окружениях в случае образца феррита меди.

Растровое электронное изображение анализируемого образца  $\text{CuFe}(\text{NH}_3)\text{-Ign}$  представлено на рис. 6. Видно, что во время горения формируется пористая макроструктура за счет выделяющихся газообразных продуктов, что приводит к увеличению удельной поверхности образца.

### Выводы

Методами ИК спектроскопии НПВО в области  $250\text{--}10\,000\text{ см}^{-1}$ , РФА и дифференцирующего растворения изучено формирование медь–железо смешанного оксида структуры кубической шпинели с развитой пористой макроструктурой при автоволновом горении высушенного и спрессованного в таблетки глицин-нитратного предшественника. Показана перспективность введения аммиака на стадии синтеза предшественника, что определило характер взаимодействия исходных компонентов и термические свойства формирующегося образца. В итоге снижение скорости горения таблетки позволило значительно увеличить выход фазы шпинели. Без дополнительной стадии прокаливания получен продукт с содержанием кубической шпинели, по данным РФА, 80 мас%. Анализ состава примесей свидетельствует о том, что в ходе горения органометаллического предшественника в зоне формирования продукта реализуются восстановительные условия, что подтверждается присутствием кристаллических фаз  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuFeO}_2$ . Использование метода дифференцирующего растворения позволило установить стехиометрию медь–железо смешанного оксида —  $\text{Cu}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_4$ , а также оценить содержание железо- и медьсодержащих примесей. Эти данные хорошо соотносятся с результатами РФА. Исследование образца, состоящего преимущественно из фазы кубической шпинели, методом ИК НПВО позволило предположить присутствие  $\text{Fe}^{2+}$  в его составе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710089-7), исследование спектральными методами проведено при поддержке программы президиума РАН № 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности». Авторы выражают благодарность А. В. Дербиной за приготовление образцов и Н. А. Рудиной за изучение образца методом РЭМ.

### Список литературы

- [1] Balagurov A. M., Bobrikov I. A., Maschenko M. S., Sangaa D., Simkin V. G. // *Crystallogr. Reports*. 2013. V. 58. N 5. P. 710–717.
- [2] Yadav R. S., Kuřitka I., Vilcakova J., Havlica J., Masilko J., Kalina L., Tkacz J., Hajdúchová M., Enev V. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2017. V. 28. N 8. P. 6245–6261.
- [3] Casbeer E., Sharma V. K., Li X. Z. // *Sep. Purif. Technol*. 2012. V. 87. P. 1–14.
- [4] Tang M., Xia F., Gao C., Qiu H. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. N 30. P. 13058–13068.
- [5] Kenfack F., Langbein H. // *Cryst. Res. Technol*. 2004. V. 39. N 12. P. 1070–1079.
- [6] Мержанов А. Г. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 4. С. 323–345 [Merzhanov A. G. // *Russ. Chem. Rev.* 2003. V. 72. N 4. P. 289–310].
- [7] Рогачев А. С., Мукасян А. С. // *Горение для синтеза материалов*. М.: Физматлит, 2013. 389 с.
- [8] Sutka A., Mezinskis G. // *Front. Mater. Sci*. 2012. V. 6. N 2. P. 128–141.
- [9] Попков В. И., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. // *ЖПХ*. 2014. Т. 87. № 10. С. 1416–1420 [Popkov V. I., Almjasheva O. V., Gusarov V. V. // *Russ. J. Appl. Chem*. 2014. V. 87. N 10. С. 1417–1421].
- [10] Комлев А. А., Вилежанинов Е. Ф. // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 9. С. 1373–1380 [Komlev A. A., Vilezhaninov E. F. // *Russ. J. Appl. Chem*. 2013. V. 86. N 9. P. 1344–1350].
- [11] Дьяченко С. В., Мартинсон К. Д., Черепкова И. А., Жерновой А. И. // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 4. С. 417–421 [Dyachenko S. V., Martinson K. D., Cherepkova I. A., Zhernovoi A. I. // *Russ. J. Appl. Chem*. 2016. V. 89. N 4. P. 535–539].
- [12] Комлев А. А., Гусаров В. В. // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50, № 12. С. 1346–1351 [Komlev A. A., Gusarov V. V. // *Inorg. Mater*. 2014. V. 50. N 12. P. 1247–1251].
- [13] Khaliullin S. M., Zhuravlev V. D., Russkikh O. V., Ostroushko A. A., Bamburov V. G. // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth*. 2015. V. 24. N 2. P. 83–88.
- [14] Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P. // *Proc. Combust. Inst*. 2007. V. 31. N 2. P. 1789–1795.

- [15] *Costa A. F., Pimentel P. M., Aquino, Melo D. M. A., Melo M. A. F., Santos I. M. G.* // *Mater. Lett.* 2013. V. 112. P. 58–61.
- [16] *Köferstein R., Walther T., Hesse D., Ebbinghaus S. G.* // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 213. P. 57–64.
- [17] *Yadav R. S., Havlica J., Masilko J., Kalina L.* // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 29. N 3. P. 759–769.
- [18] *Xu Z.-X., Xu G.-S., Fu X.-Q., Wang Q.* // *Nanomater. Nanotechnol.* 2016. V. 6. P. 1–10.
- [19] *Komova O. V., Mukha S. A., Netskina O. V., Odegova G. V., Pochtar A. A., Ishchenko A. V., Simagina V. I.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. N 1. Part B. P. 1869–1878.
- [20] *Komova O. V., Simagina V. I., Mukha S. A., Netskina O. V., Odegova G. V., Bulavchenko O. A., Ishchenko A. V., Pochtar' A. A.* // *Adv. Powder Technol.* 2016. V. 27. N 2. P. 496–503.
- [21] *Симагина В. И., Комова О. В., Нецкина О. В., Одегова Г. В., Булавченко О. А., Ищенко А. В.* // *Альтернатив. энергетика и экология.* 2017. № 25–27. С. 71–87.
- [22] *Chatterjee B. K., Bhattacharjee K., Dey A., Ghosh C. K., Chattopadhyay K. K.* // *Dalt. Trans.* 2014. V. 43. N 21. P. 7930–7944.
- [23] *Tasca J. E., Quincoces C. E., Lavat A., Alvarez A. M., González M. G.* // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. N 3. P. 803–812.
- [24] *Kongkaew T., Sakurai K.* // *Chem. Lett.* 2017. V. 46. N 10. P. 1493–1496.
- [25] *Selvan R. K., Augustin C. O., Berchmans L. J., Saraswathi R.* // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. N 1. P. 41–54.
- [26] *Iqbal M. J., Yaqub N., Sepiol B., Ismail B.* // *Mater. Res. Bull.* 2011. V. 46. N 11. P. 1837–1842.
- [27] *Shetty K., Renuka L., Nagaswarupa H. P., Nagabhushana H., Anantharaju K. S., Rangappa D., Prashantha S. C., Ashwini K.* // *Mater. Today Proc.* 2017. V. 4. N 11. P. 11806–11815.
- [28] *Pongpadung S., Kamwanna T., Amornkitbamrung V.* // *J. Korean Phys. Soc.* 2016. V. 68. N 5. P. 697–704.
- [29] *Deraz N. M.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 501. N 2. P. 317–325.
- [30] *Gingaşu D., Mîndru I., Patron L., Carp O., Matei D., Neagoe C., Balint I.* // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 425. N 1–2. P. 357–361.
- [31] *Hosseini S. N., Enayati M. H., Karimzadeh F., Sammes N. M.* // *Int. Sch. Sci. Res. Innov.* 2015. V. 9. N 7. P. 857–860.
- [32] *Chiu T.-W., Huang P.-S.* // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. Suppl.1. P. S575–S578.
- [33] *Straughan B. P., Lam O. M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1985. V. 98. N 1. P. 7–10.
- [34] *Tucker W. F., Asplund R. O., Holt S. L.* // *Arch. Biochem. Biophys.* 1975. V. 166. N 2. P. 433–438.
- [35] *Ghazaryan V. V., Fleck M., Petrosyan A. M.* // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 977. N 1–3. P. 117–129.
- [36] *Kang K.-S., Kim C.-H., Cho W.-C., Bae K.-K., Woo S.-W., Park C.-S.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. N 17. P. 4560–4568.
- [37] *Wang B., Yan R., Zhao H., Zheng Y.* // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. N 7. P. 3344–3354.
- [38] *Estrella M., Barrio L., Zhou G., Wang X., Wang Q., Wen W., Hanson J. C., Frenkel A. I., Rodriguez J. A.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. N 32. P. 14411–14417.
- [39] *Thapa D., Kulkarni N., Mishra S. N., Paulose P. L., Ayyub P.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. N 19. P. 195004 (5 pp).
- [40] *Roy S., Ghose J.* // *Mater. Res. Bull.* 1999. V. 34. N 10–11. P. 1805–1811.
- [41] *Nanba N.* // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. N 5. P. 2950–2952.
- [42] *Park S., Ishikawa T., Tokura Y.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. N 7. P. 3717–3720.
- [43] *Kim K. J., Lee J. H., Lee S. H.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 279. N 2–3. P. 173–177.