

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 621.318.1

МАКРОПОРИСТЫЕ МАГНИТНЫЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА И ИХ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

© 2020 г. Е. К. Папынов^{a, b, *}, А. Д. Номеровский^a, А. С. Азон^a, В. О. Главинская^a,
И. Ю. Буравлев^{a, b}, А. В. Огнев^a, А. С. Самардак^a,
А. Н. Драньков^a, С. Г. Красицкая^a, И. Г. Тананаев^{a, c, d}

^aДальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690091 Россия

^bИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

^dОзерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, пр-т Победы, 48, Озерск, 456780 Россия

*e-mail: papunov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 18.06.2020 г.

Принята к публикации 20.06.2020 г.

Предложен способ получения макропористых магнитных оксидов железа и их железо-алюминатных композитов, обеспечивающих эффективное жидкофазное каталитическое окисление. Материалы получены методом золь-гель синтеза в результате смешивания прекурсоров металлов с раствором коллоидного темплата на основе силоксан-акрилатной эмульсии. В работе исследована пористая структура и магнитные свойства композитов в зависимости от температуры и величины магнитного поля. Продемонстрировано влияние режимов термической обработки на фазовый состав, пористость и каталитические свойства получаемых материалов. Результаты исследования подкреплены данными растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ядерного гамма-резонанса и низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что введение ионов алюминия в процессе темплатного синтеза позволяет сохранить пористую структуру материалов при высокотемпературной обработке, что улучшает каталитические свойства и существенным образом оказывает влияние на магнитные характеристики получаемых магнитных композитов.

Ключевые слова: золь-гель технология, темплатный синтез, макропористые материалы, оксиды железа, катализ, нитрат алюминия, алюминат натрия, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X2011015X

ВВЕДЕНИЕ

Современные каталитические технологии жидкофазного окисления представляют основу процессов очистки сточных, производственных и бытовых вод от опасных органических загрязнителей высокой токсичности, не подвергающихся естественному биологическому разложению [1, 2]. Преимущества этих технологий обусловлены низкими эксплуатационными расходами, экологической безопасностью, а также эффективностью удаления таких сложных загрязнителей, как металлоорганические комплексы с радионуклидами, образующиеся в составе технических вод атомных электростанций [3]. В этом случае, согласно работам [4, 5], окислительный катализ является одним из наиболее конструктивных решений переработки жидких радиоактивных сред с использованием оксидных катализаторов. Ука-

занные исследования показывают, что вне зависимости от эффективности имеющихся катализаторов окисления всегда сохраняется потребность в разработке новых каталитически активных оксидных систем с более высокими служебными характеристиками, чем аналоги.

Например, среди известных катализаторов вызывают интерес оксиды железа, которые являются перспективной альтернативой из-за их низкой токсичности, высокой распространенности и экологически благоприятных характеристик. Дополнительным преимуществом, обусловленным наличием собственного магнитного момента, является простота извлечения из жидкофазной системы с использованием внешнего магнитного поля [6]. Существуют различные кристаллические структуры оксида железа: магнетит (Fe_3O_4), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

и вюстит (FeO). Среди этих кристаллических структур гематит является наиболее стабильным состоянием оксида железа в условиях окружающей среды [7]. Широкое применение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обусловлено его превосходными физическими и химическими свойствами, которые могут проявляться в образцах с различной морфологией, размером частиц, а также в композитных структурах, что особенно важно при создании эффективных гетерогенных катализаторов окисления.

Кроме химически активного оксидного состава эффективность селективных катализаторов в значительной степени определяется их пористой структурой [4, 5]. При этом существует ряд трудностей в процессе синтеза пористых оксидов. Во-первых, сложность формирования пористой структуры с узким распределением пор по размерам (>100 нм), так как большинство применяемых темплатирующих агентов обеспечивают получение материалов с размерами пор 2–50 нм. Важно отметить, что если размер наночастиц эффективных катализаторов на основе благородных металлов составляет, как правило, 2–10 нм, то для придания магнитных свойств материалам в большинстве случаев требуется создать в матрице кластеры с размерами от нескольких десятков до сотен нанометров. Во-вторых, необходимо отметить сложность, связанные с отсутствием установленных корреляций условия синтеза—структура—функциональные свойства для ряда систем, что не позволяет проводить направленный синтез материалов с заранее заданным комплексом структурных характеристик и специфических свойств материалов определенного химического состава.

Из огромного разнообразия методов синтеза неорганических систем предпочтение отдается лишь тем, которые позволяют контролировать и управлять структурой на стадии ее формирования. В частности, следует отметить золь-гель технологию с элементами темплатного синтеза, которая обеспечивает получение неорганических соединений требуемого состава, в том числе оксидных материалов [8, 9], и позволяет сформировать пористую структуру с заданными параметрами за счет введения коллоидных темплатов определенного размера и формы, как было показано нами ранее для оксидов вольфрама, молибдена и кобальта [4, 5, 10]. В качестве темплатов могут выступать мицеллы поверхностно-активных веществ [11], эмульсии типа “масло в воде” [12], блочные амфифильные полимеры [13] и многое другое [8].

Таким образом, цель настоящей работы — получение с помощью оригинального золь-гель (темплатного) синтеза макропористых магнитных материалов на основе оксидов железа и их композитных форм в составе с алюминием, исследование состава, структуры, магнитных харак-

теристик и каталитических свойств полученных материалов для дальнейшего применения в процессе жидкофазного окислительного катализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для темплатного синтеза использовали промышленную силоксан-акрилатную эмульсию марки “КЭ 13-36” (содержание твердой фазы 50%, средний размер частиц 160 нм) производства ООО “Астрохим” (Электросталь), частицы которой имеют четкую сферическую форму и средний размер 160 нм, хлорид железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки “х. ч.”, нитрат алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) “ч. д. а.” и моноалюминат натрия (NaAlO_2) “ч. д. а.”.

Методика синтеза

Синтез пористых неорганических материалов осуществляли по следующей схеме.

Оксиды железа. К 10 мл промышленной силоксан-акрилатной эмульсии добавляли 100 мл дистиллированной воды (соотношение 1 : 10), затем при перемешивании приливали 22 мл раствора хлорида железа ($C(\text{Fe}) = 46$ мг/мл) и далее по каплям добавляли 60 мл 1н NaOH до образования геля гидратированного оксида железа коричневого цвета (рН раствора 6–7). Полученный раствор выдерживали на магнитной мешалке в течение 30 мин, после чего отстаивали, затем отфильтровывали образовавшийся осадок на бумажном фильтре “синяя лента”, тщательно промывали дистиллированной водой и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 2 ч до полного удаления избыточной влаги и образования ксерогеля гидроксида железа.

Смешанные железо-алюминатные оксидные системы. К разбавленному раствору эмульсии (1 : 10) добавляли 10 мл раствора нитрата алюминия или алюмината натрия ($C(\text{Al}) = 7.2$ мг/мл) и тщательно перемешивали. Образование геля гидратированных оксидов контролировали изменением рН раствора: в случае нитрата алюминия в пределах 6–7, в случае алюмината натрия не ниже 3. Дальнейшие стадии аналогичны таковым при синтезе вышеописанных оксидов железа: фильтрация, промывание, сушка.

Завершающей стадией формирования оксидной основы и, соответственно, структуры конечных материалов является удаление органического темплата методом термической деструкции, которое осуществляли путем температурной обработки ксерогелей в трубчатой печи марки RSR-B 120/500/11 (Nabertherm GmbH, Германия) в атмосфере воздуха при различных температурах (500, 900, 1000°C) с постоянной скоростью нагрева 5 град/мин и временем выдержки 1 ч.

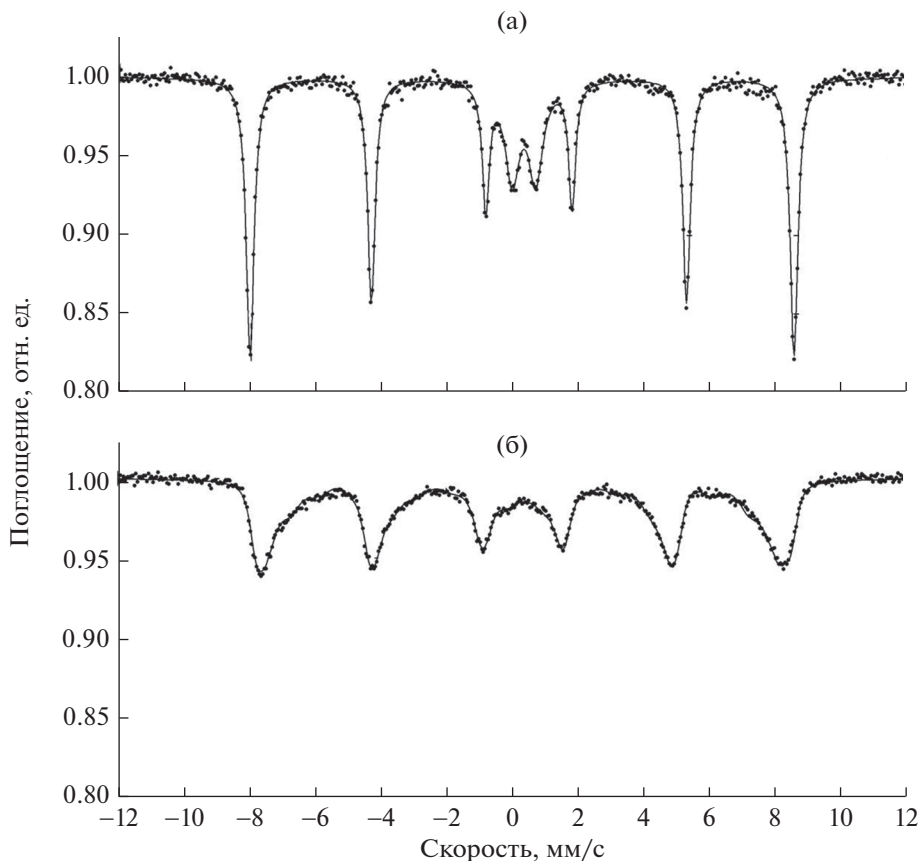


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов оксидов железа, полученных темплатным синтезом при прокаливании: а — 500°C; б — 900°C.

ставе синтезируемых материалов, но и кардинально влияет на структурные характеристики пористых оксидов железа. Так, в условиях низкотемпературной сорбции азота было установлено, что образцы, полученные при температурной обработке ксерогелей свыше 500°C, имеют низкую величину удельной поверхности и объема пор (рис. 4), что свидетельствует о разрушении пористой структуры оксида железа.

Данный факт объясняется возможным высокотемпературным ростом частиц при переходе магнетит—гематит, что наглядно подтверждают РЭМ-изображения, представленные на рис. 5.

При оценке каталитических свойств полученных материалов, где основополагающим процессом является реакция Фентона [15], на примере жидкофазного окисления тиазинового красителя (метиленового синего) было показано, что преобладание гематитовой фазы и отсутствие пористой структуры в образце, полученном термообработкой при 900°C, негативно сказываются на его каталитической способности. Причина этого заключается в меньшей скорости окисления (рис. 6, кривая 1) по сравнению с образцом, обработанным при 500°C (рис. 6, кривая 2).

Очевидно, что использование такого материала для катализа весьма ограничено. В связи с этим было проведено исследование влияния добавок алюминия на химический состав, структуру и, соответственно, каталитические свойства оксидов железа, получаемых темплатным синтезом.

Синтез смешанных железо-алюминатных оксидных систем. На рис. 7 и 8 представлены схемы получения композитных железо-алюминатных пористых материалов, где в качестве прекурсора алюминия, вводимого на стадии образования золя в момент гидролиза хлорида железа в присутствии эмульсии, использовали в первом случае нитрат алюминия, а во втором — алюминат натрия.

При синтезе пористых оксидов железа по схеме (рис. 7), основанной на введении в систему нитрата алюминия совместно с хлоридом железа при определенных условиях, образование гидратированных оксидов железа и алюминия происходит при изменении pH раствора от кислого к щелочному (pH не более 7). Однако в этом случае наблюдается разделение гидроксидных фаз металлов. После прокаливании таких материалов на дифрактограммах видны отдельные соединения железа и алюминия (рис. 9). Вероятно, в компо-

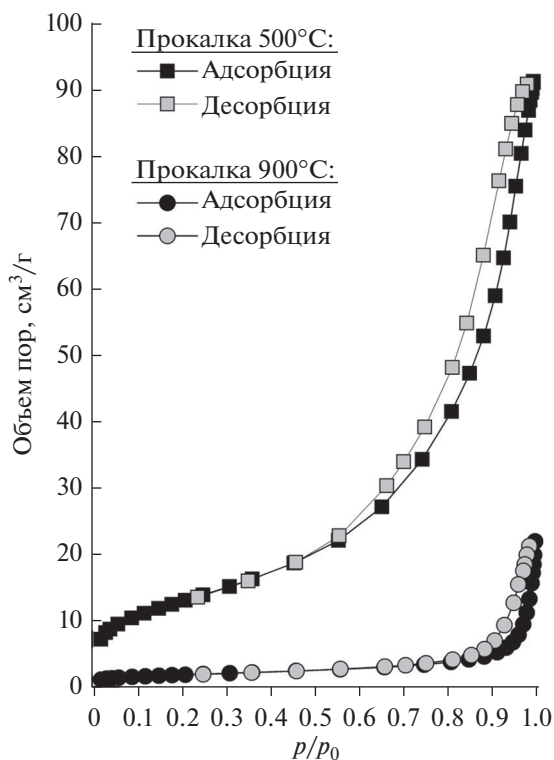


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной сорбции азота на образцах пористых оксидов железа, прокаленных при 500°C ($S_{уд} = 47.3 \text{ м}^2/\text{г}$) и 900°C ($S_{уд} = 6.2 \text{ м}^2/\text{г}$).

зитной матрице существуют области с высоким содержанием как алюминия, так и железа.

Реализация другой схемы (рис. 8) приводит к образованию гомогенного железо-алюминатного геля (далее ксерогеля), термообработка которого формирует фазы оксидов железа с включенным алюминием. Варьирование температурных условий позволяет изменять химический состав материалов (рис. 10). Так, при прокаливании в пределах 100°C наблюдается отсутствие кристаллической фазы в материале, а с повышением температуры формируются различные формы ок-

сидов железа, наличие алюминатных фаз не просматривается. Это, по-видимому, связано с тем, что алюминий в оксиде железа присутствует не в виде отдельного оксида, а равномерно распределен в объеме оксида железа в качестве добавки, его присутствие можно зафиксировать при термообработке свыше 1000°C, когда образуются твердые растворы гематита и герцинита (железная шпинель FeAlO_4) [16]. Дифрактограммы этих материалов приведены на рис. 10.

Следует отметить, что исходные прекурсоры (алюминат натрия, нитрат алюминия) не играют определяющей роли в направлении протекания синтеза тех или иных составов смешанных оксидов железа и алюминия. Ключевую роль играют порядок и скорость введения реагентов, а также pH раствора в момент добавления реактивов.

Основываясь на экспериментальных данных о структурных параметрах оксидных систем, следует отметить, что пористая структура материалов, получаемых по схеме рис. 7 на стадии высокотемпературной обработки материала, аналогична таковой при синтезе индивидуальных окисленных форм железа, рассмотренных выше. В этом случае наблюдается полное разрушение (спекание) пористых областей материала в момент перехода магнетит–гематит с очень низким значением ($\sim 2\text{--}3 \text{ м}^2/\text{г}$) удельной поверхности образца (рис. 11, кривая 1).

Однако осуществление синтеза по схеме рис. 8, где в материале отсутствует фаза оксидов алюминия (рис. 10), позволяет сохранить пористую структуру материалов, получаемых обработкой при 900°C, по сравнению с синтезом по схеме рис. 7 – удельная поверхность остается практически такой же высокой, как у низкотемпературных образцов (рис. 11, кривая 2). Этот факт подтверждается РЭМ-изображениями (рис. 12), на которых видно, что структура образца (б, б*), полученного по схеме на рис. 8, сохраняется, в отличие от образца (а, а*), полученного по схеме на рис. 7.

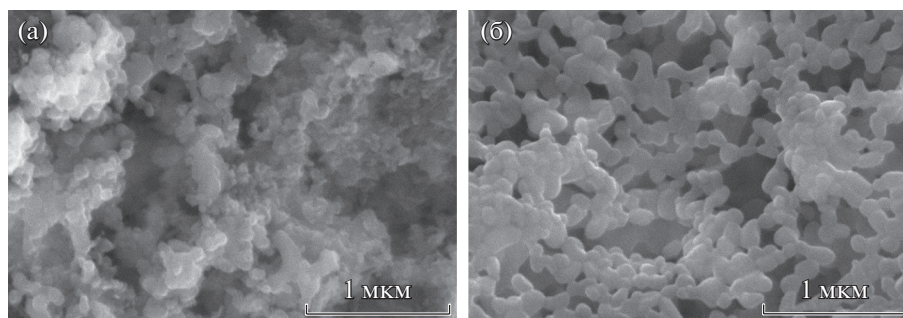


Рис. 5. РЭМ-изображения материалов на основе оксидов железа, полученных темплатным синтезом при температуре прокаливании 500 (а) и 900°C (б).

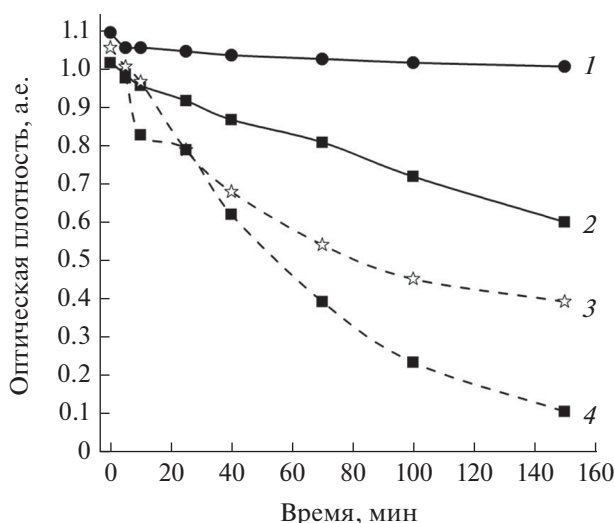


Рис. 6. Каталитическое окисление метиленового синего в присутствии макропористых оксидов железа, полученных при различных температурах прокаливания: 1 — α -Fe₂O₃ (гематит), 900°C; 2 — смесь γ -Fe₂O₃ (маггемит) и Fe₃O₄ (магнетит), 500°C; 3 — Fe₂O₃-Al₂O₃, 900°C; 4 — катализ при 500°C в присутствии материала 3.

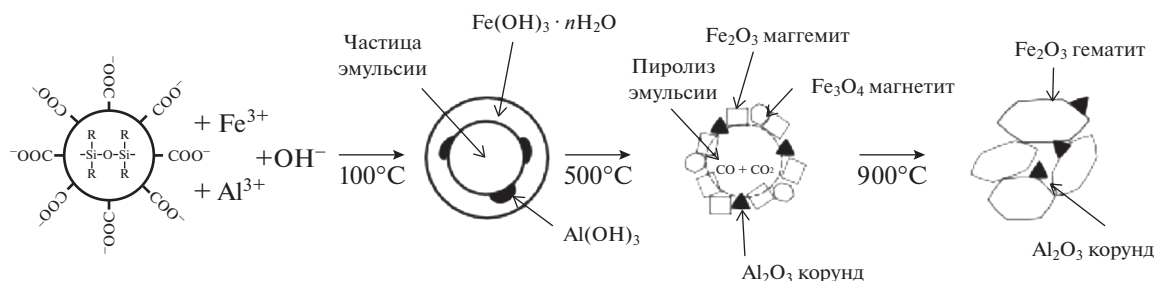


Рис. 7. Схема темплатного синтеза смешанных оксидов железа и алюминия (прекурсор алюминия — нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Как видно из приведенных мессбауэровских спектров (рис. 13, 14), образцы смешанных оксидов железа-алюминия, полученные по различным схемам, значительно отличаются друг от друга. При этом результаты РФА не всегда совпадают с результатами мессбауэровской спектроскопии. Так, РФА обнаруживает в образце только магнетит (рис. 10, кривая 2, образец после прокаливания при 500°C). Тогда как из мессбауэровских спектров следует, что при температуре 500°C в образце кроме маггемита проявляется вклад от гематита. После отжига при 900°C линии магнитного секстиплета усиливаются, что свидетельствует об увеличении вклада от гематита. Во всех спектрах присутствует суперпарамагнитный дуплет.

В спектрах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$, полученного темплатным синтезом по схеме рис. 8, наблюдается интерполяция секстиплета и дуплета (рис. 14). Дуплет характеризует вклад от ультрадисперсной фазы, который уменьшается с повышением температуры

прокаливания. На РЭМ-изображении (рис. 12б, 12б*) видны крупные наночастицы диаметром >50 нм и наноразмерная макропористая структура, вклад от которой проявляется в мессбауэровских спектрах. Улучшение гомогенности фазового состава после перехода магнетит-гематит и кристаллической структуры оксидов при прокаливании делает линии спектра более четкими.

Исследование магнитных свойств материалов

Для управления магнитными полями концентрацией создаваемых каталитических материалов были исследованы магнитные свойства полученных оксидов железа, в частности, температурные зависимости намагниченности образцов и гистерезисные свойства.

Образцы оксида железа. Согласно полученным данным, вид температурной зависимости намагниченности образца оксида железа, полученного

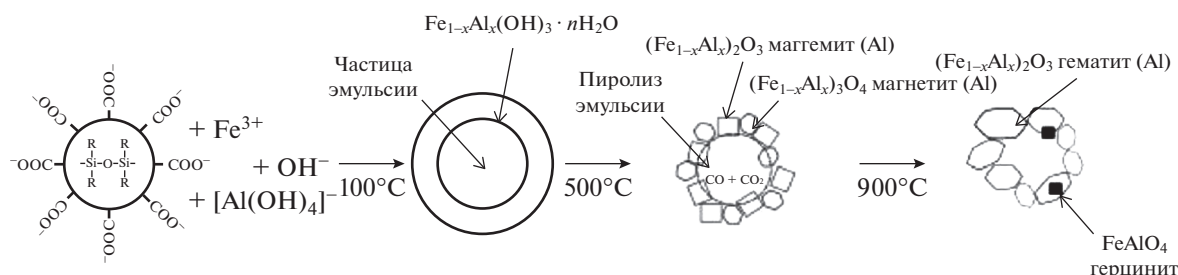


Рис. 8. Схема темплатного синтеза смешанных оксидов железа и алюминия (прекурсор алюминия — алюминат натрия (NaAlO_2)).

прокаливанием при 500°C , свидетельствует о том, что образец состоит из двух ферромагнитных фаз (рис. 15а). Сопоставление экспериментальных данных по намагниченности позволяет предположить, что в образце имеются крупные частицы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с температурой Кюри $T_c \sim 860\text{ K}$, что соответствует T_c массивного материала [17] и мелкодисперсной фазы с $T_c = 570\text{ K}$, которая характерна для наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 со средним диаметром $< 10\text{ nm}$ [18].

Полученные полевые зависимости намагниченности данного образца показали наличие гистерезиса при комнатной температуре. Увеличение H_c при низких температурах свидетельствует о суперпарамагнитном вкладе в процессы перемагничивания (рис. 15б). Намагниченность насыщения равна $\sim 20\text{ эме/г}$, что в 4.5 ниже, чем у

магнетита. По-видимому, это связано с пористой структурой материала.

Совершенно иначе обстоит дело с оксидом железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленным при 900°C : на температурных зависимостях намагниченности образца можно выделить две характерные точки: $T_M \approx 256\text{ K}$ и $T_N \approx 940\text{ K}$ (рис. 16). Эти температуры практически совпадают с температурой Морина $T_M = 263\text{ K}$ (-10°C) и температурой Нееля $T_N = 948\text{ K}$ (675°C) для объемного гематита [19, 20]. Уменьшение критических температур обусловлено малым размером частиц [21]. Незначительный рост намагниченности при приближении к температуре 3 K является проявлением суперпарамагнитного вклада наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Форма петли магнитного гистерезиса, полученной при температуре $T = 300\text{ K}$, свидетель-

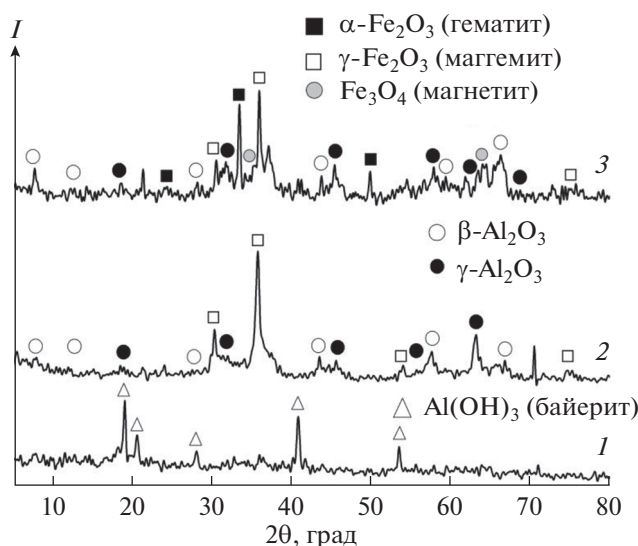


Рис. 9. Дифрактограммы композитных материалов на основе оксидов железа и алюминия, полученных темплатным синтезом по схеме рис. 7, при различных температурах прокаливания: 1 — 100°C , 2 — 500°C , 3 — 900°C .

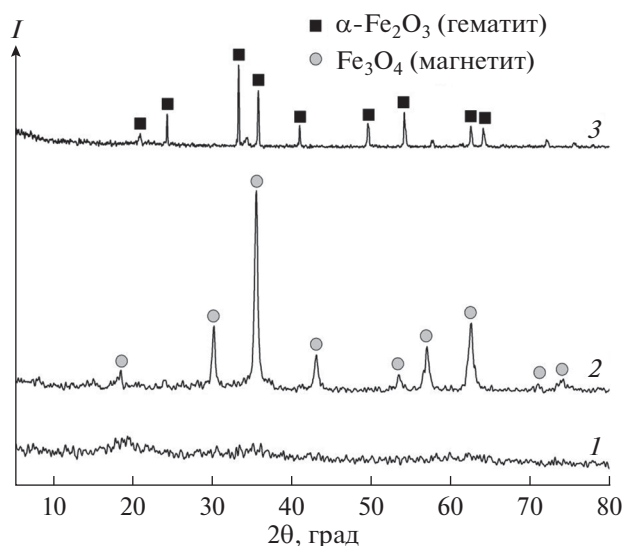


Рис. 10. Дифрактограммы композитных материалов на основе оксидов железа и алюминия, полученных темплатным синтезом по схеме рис. 8, при различных температурах прокаливания: 1 — 100°C , 2 — 500°C , 3 — 1000°C .

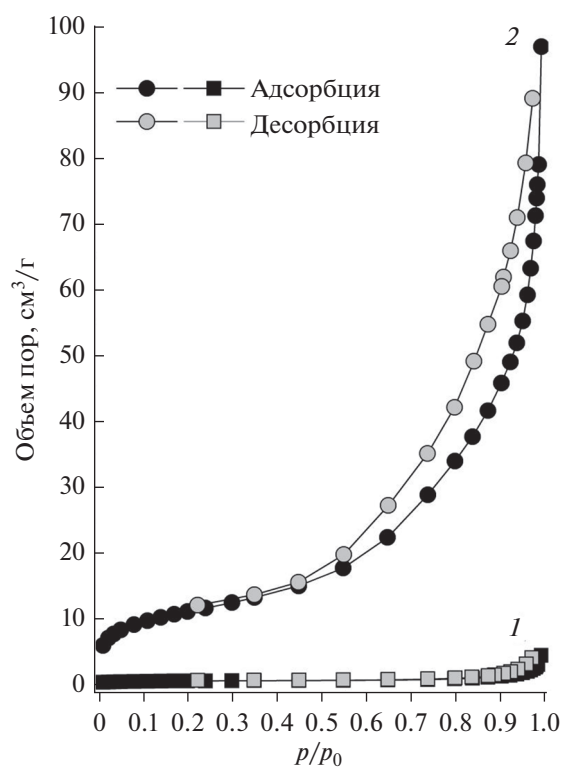


Рис. 11. Изотермы низкотемпературной сорбции азота на образцах, полученных при высокотемпературной термообработке (900°C): 1 – по схеме рис. 7 ($S_{уд} = 2.7 \text{ м}^2/\text{г}$); 2 – по схеме рис. 8 ($S_{уд} = 40.2 \text{ м}^2/\text{г}$).

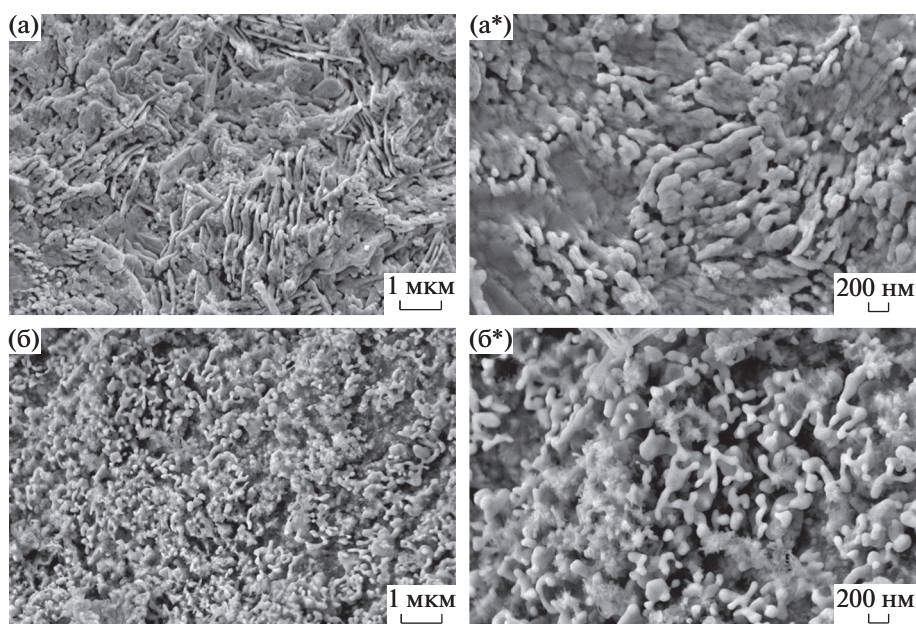


Рис. 12. РЭМ-изображение образцов макропористого материала $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$, полученного темплатным синтезом при 900°C: (а, а*) – по схеме на рис. 7; (б, б*) – по схеме на рис. 8.

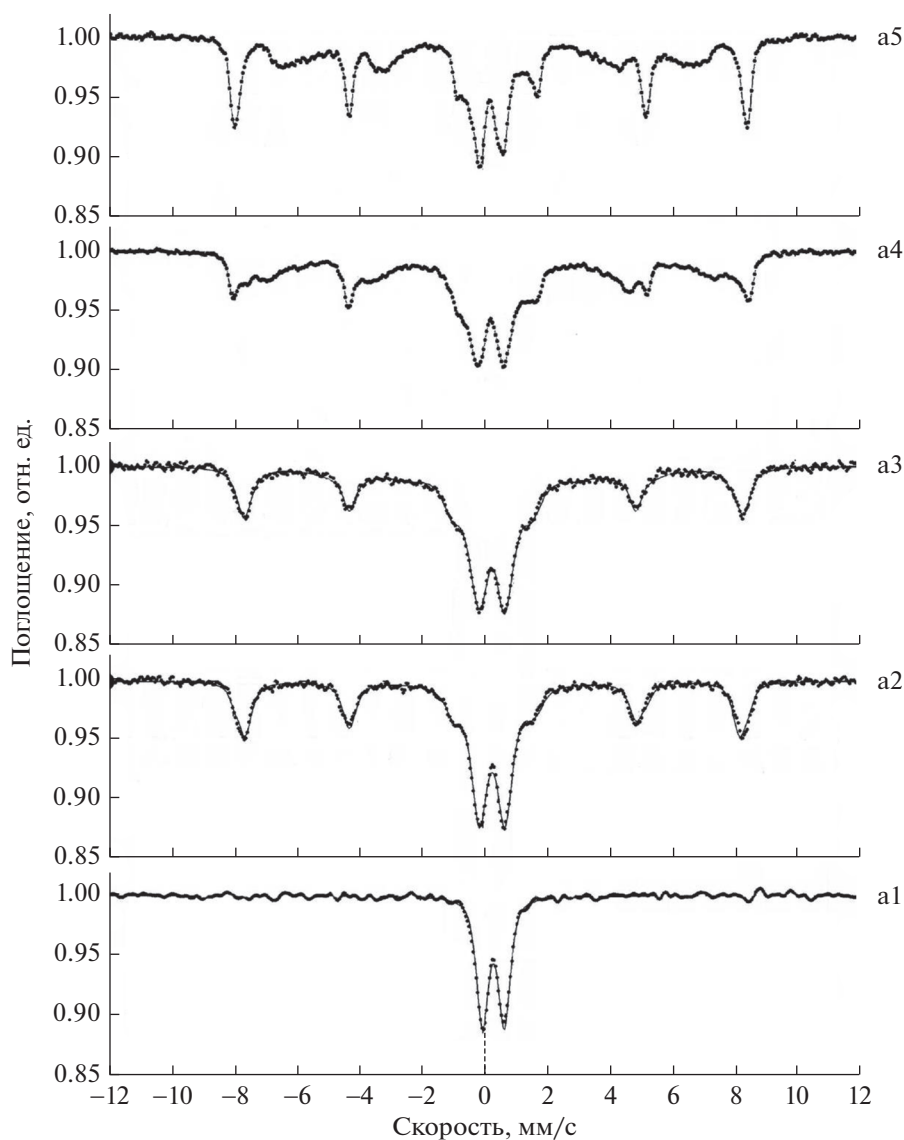


Рис. 13. Мессбауэровские спектры образцов смешанных оксидов железа-алюминия, полученных темплатным синтезом по схеме на рис. 7. Температура прокаливания: a1 – 100; a2 – 300; a3 – 500; a4 – 900; a5 – 1000°C.

ствует о наличии низко- и высококоэрцитивных компонент. Первая компонента обусловлена суперпарамагнитным вкладом малых наночастиц. Высокое значение H_c определяется закреплением намагниченности в процессе когерентного вращения на дефектах, так как однодоменное состояние является энергетически выгодным для частиц гематита размером до 20 мкм [22]. Широкий диапазон значений коэрцитивной силы (от сотен до нескольких тысяч эрстед) обусловлен разбросом размеров микрочастиц. При этом узкие максимумы на дифрактограммах (рис. 2) свидетельствуют о поликристаллической структуре частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером зерна ~ 100 нм [23]. При низких температурах мы наблюдаем петлю гистерезиса

только от суперпарамагнитной фазы (рис. 17). Сдвиг петли гистерезиса при 3 К в область отрицательных полей свидетельствует о наличии обменно-смещенного антиферромагнитного взаимодействия. В обоих случаях ($T = 3$ и 300 К) намагниченность не достигает насыщения.

Смешанный железо-алюминатный композитный материал. Вид температурной зависимости, представленной на рис. 18, говорит о ферро-ферри-магнитной природе образца, представляющего собой пористый смешанный железо-алюминатный композитный материал, полученный по схеме рис. 7 в условиях термообработки при 900°C.

На петлях магнитного гистерезиса есть вклады от двух фаз: низко- и высококоэрцитивной

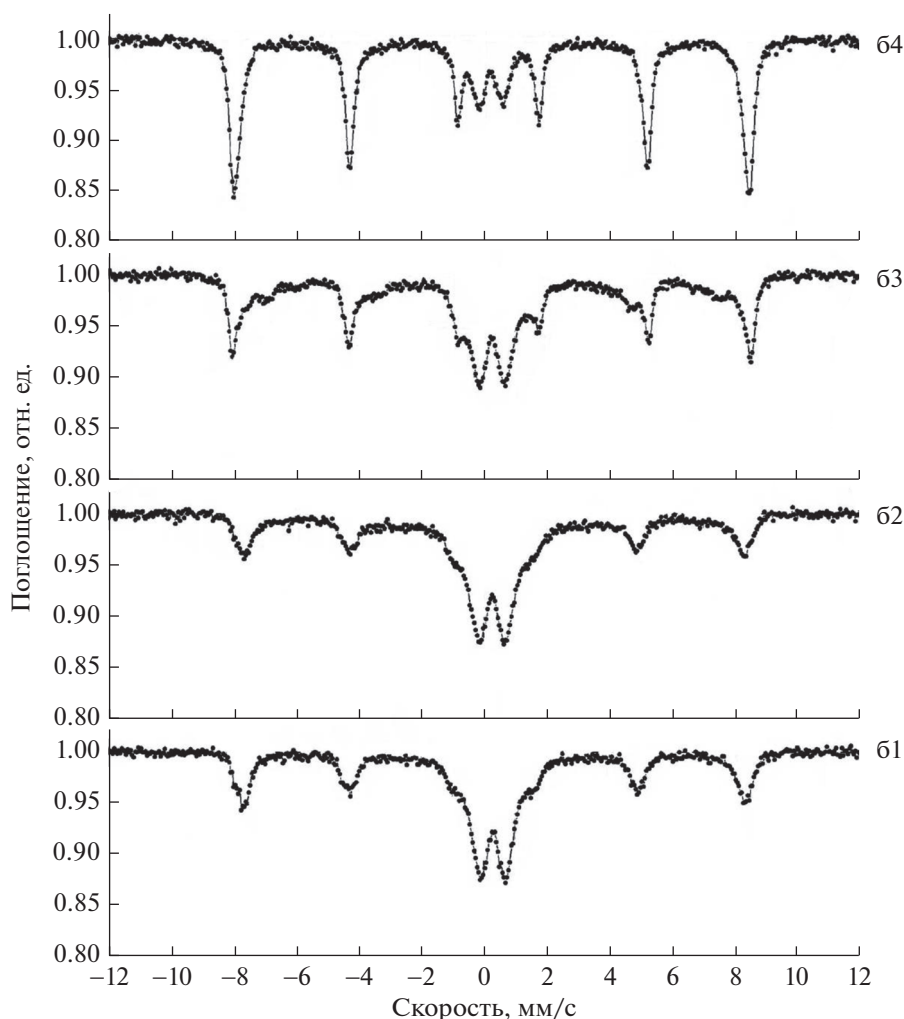


Рис. 14. Мессбауэровские спектры образцов смешанных оксидов железа-алюминия, полученных темплатным синтезом по схеме на рис. 8. Температура прокаливания: 61 – 300; 62 – 500; 63 – 800; 64 – 900°C.

(рис. 18б). Причины их появления аналогичны рассмотренным выше. Сложный вид петли гистерезиса сохраняется и при низкой температуре. Сдвиг петли гистерезиса при 3 К в область отрицательных полей свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа антиферромагнетик/ферро-ферримагнетик вследствие присутствия гематита.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение ионов алюминия в процессе темплатного синтеза макропористых оксидов железа не только позволяет сохранить пористую структуру материалов при высокотемпературной обработке, что улучшает каталитические свойства (рис. 6, кривые 3 и 4), но и существенным образом влияет на магнитные свойства получаемых оксидов железа (рис. 18).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованный в работе способ темплатного синтеза смешанных железо-алюминатных оксидных систем позволяет получать пористые материалы с эффективными магнитными и каталитическими свойствами. Установлено, что каталитические свойства материалов, синтезированных из железо-алюминатных оксидных систем, превосходят свойства материалов, полученных синтезом из оксида железа. Введение ионов алюминия в процессе темплатного синтеза макропористых оксидов железа позволяет сохранить пористую структуру материалов при высокотемпературной обработке, что улучшает каталитические свойства и существенным образом влияет на магнитные свойства получаемых оксидов железа при неизменной удельной поверхности образцов, столь же высокой, как и у образцов, прокаленных при низкой температуре.

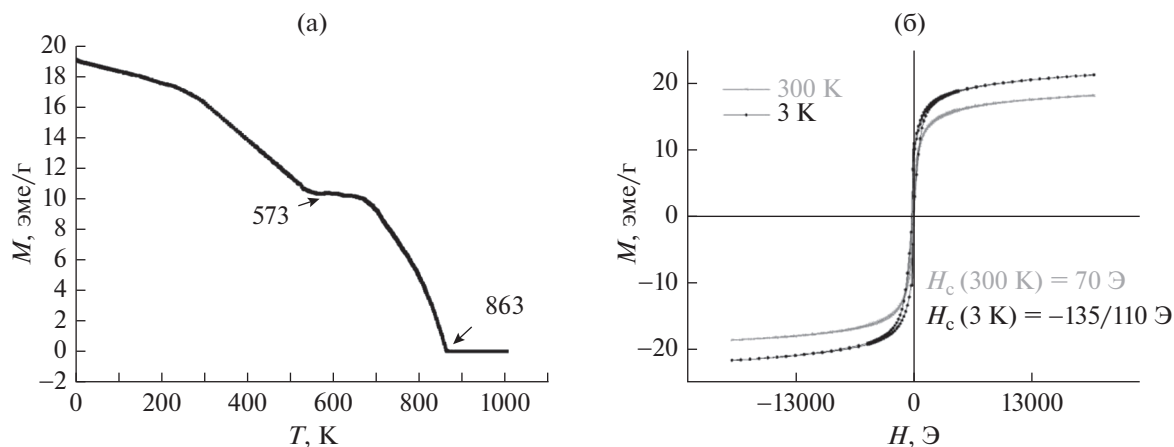


Рис. 15. Температурные (а) и полевые зависимости (б) намагниченности макропористого оксида железа, полученного прокаливанием при 500°C (γ - Fe_2O_3 — маггемит, Fe_3O_4 — магнетит). Измерения $M = f(T)$ проводили в поле $H = 5000$ Э.

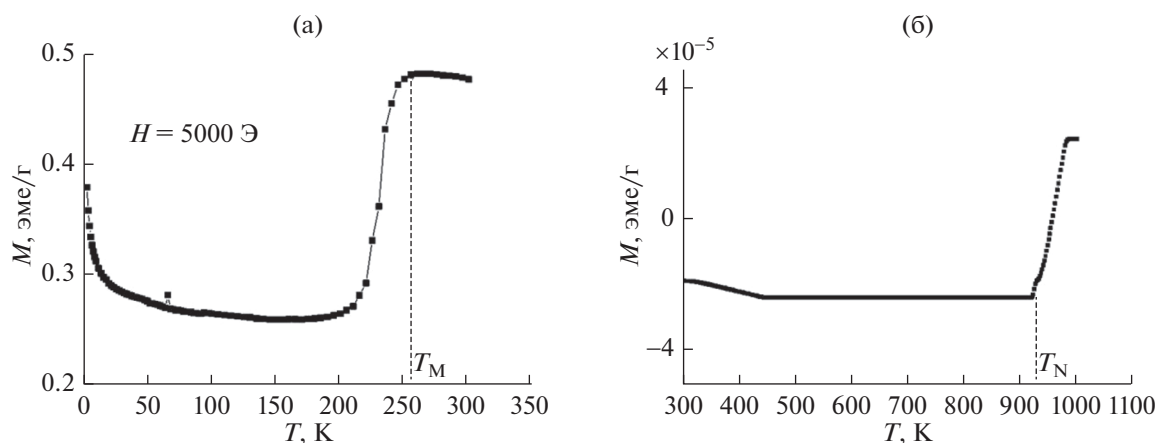


Рис. 16. Температурные зависимости намагниченности макропористого оксида железа, полученного прокаливанием при 900°C, в поле $H = 5000$ Э.

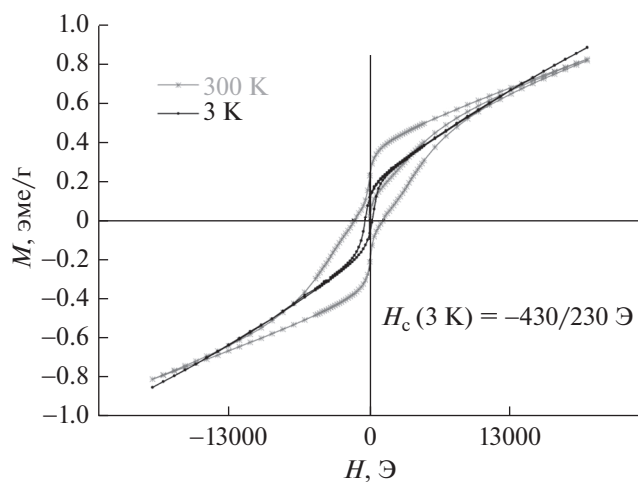


Рис. 17. Полевые зависимости намагниченности макропористого оксида железа, полученного прокаливанием при 900°C (α - Fe_2O_3 — гематит).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук А.С. Кучме (ДВФУ, Владивосток), а также сотрудникам ИХ ДВО РАН (Владивосток) за помощь в детализации результатов исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

Экспериментальная работа по измерению и анализу магнитных свойств разработанных материалов выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-20071).

В исследовании использовано оборудование междисциплинарного ЦКП в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ДВФУ, Россия,

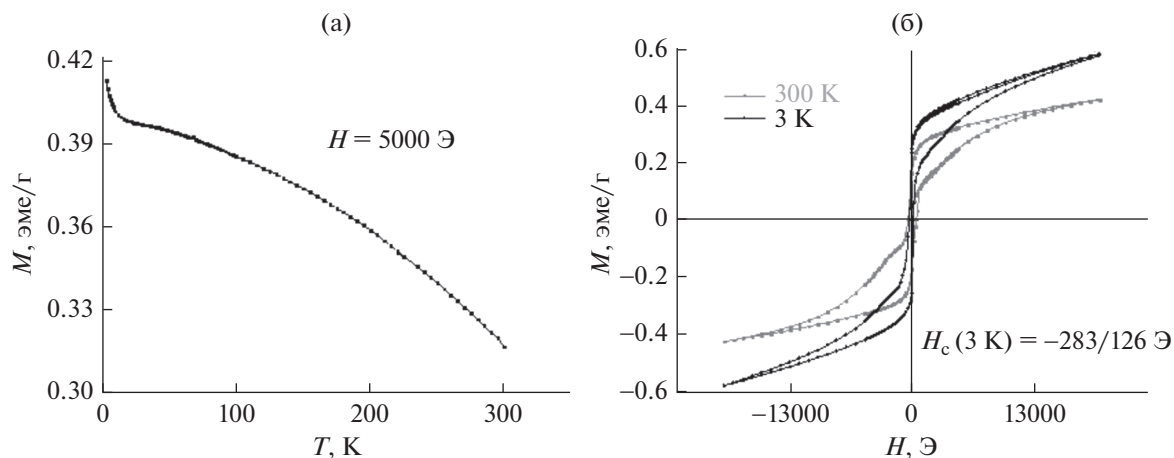


Рис. 18. Температурные (а) и полевые зависимости (б) намагниченности макропористого железо-алюминатного композитного материала, полученного прокаливанием при 900°C. Измерения $M = f(T)$ проводили в поле $H = 5000$ Э.

Владивосток) при поддержке поддержке из средств Программы повышения конкурентоспособности ДВФУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thuy U.T.D., Liem N.Q., Parlett C.M.A. et al. // Catal. Commun.* 2014. V. 44. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.07.030>
2. *Saranya M., Ramachandran R., Samuel E.J.J. et al. // Powder Technol.* 2015. V. 279. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.041>
3. *Avramenko V.A., Voit A.V., Dmitrieva E.E. et al. // Dokl. Chem.* 2008. V. 418. № 1. P. 19.
<https://doi.org/10.1134/S0012500808010072>
4. *Papynov E.K., Palamarchuk M.S., Mayorov V.Y. et al. // Solid State Sci.* 2017. V. 69. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.005>
5. *Papynov E.K., Mayorov V.Y., Palamarchuk M.S. et al. // Mater. Charact.* 2014. V. 88. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.12.003>
6. *Ambashta R.D., Sillanpää M. // J. Hazard. Mater.* 2010. V. 180. № 1–3. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.105>
7. *Santhosh C., Malathi A., Dhaneshvar E. et al. // Iron Oxide Nanomaterials for Water Purification, Elsevier Inc., 2018*
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00022-7>
8. *Guglielmi M., Kickelbick G., Martucci A. // Sol-Gel Nanocomposites, Springer, New York, 2014.*
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1209-4>
9. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1753.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>
10. *Papynov E.K., Drankov A.N., Tkachenko I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 6. P. 820.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060157>
11. *Wang W., Pang Y., Hodgson S.N.B. // Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 121. № 1–3. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.01.014>
12. *Zhao D., Huo Q., Feng J. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024.
<https://doi.org/10.1021/ja974025i>
13. *Partap S., Hebb A.K., Ur Rehman I. et al. // Polym. Bull.* 2007. V. 58. № 5–6. P. 849.
<https://doi.org/10.1007/s00289-006-0724-y>
14. *Gabbasov R., Polikarpov M., Cherepanov V. et al. // J. Magn. Mater.* 2015. V. 380. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.032>
15. *Fenton H.J.H. // J. Chem. Soc. Trans.* 1894. V. 65. P. 899.
16. *Turnock A.C., Eugster H.P. // J. Petrol.* 1962. V. 3. № 3. P. 533.
<https://doi.org/10.1093/petrology/3.3.533>
17. *Néel L. // Annales des Phys.* 1948. V. 12. № 3. P. 137.
18. *Никифоров В.Н., Игнатенко А.Н., Ирхин В.Ю. // Журн. эксперим. и теорет. физики.* 2017. V. 151. № 2. P. 356.
19. *Morin F.J. // Phys. Rev.* 1950. V. 78. № 6. P. 819.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.819.2>
20. *Amin N., Aaraj S. // Phys. Rev. B* 1987. V. 35. № 10. P. 4810.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.4810>
21. *Kubániová D., Kubičková L., Kmječ T. et al. // J. Magn. Mater.* 2019. V. 475. P. 611.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.126>
22. *Dunlop D.J. // Phys. Earth Planet. Inter.* 1981. V. 26. № 1–2. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0031-9201\(81\)90093-5](https://doi.org/10.1016/0031-9201(81)90093-5)
23. *Vallina B., Rodriguez-Blanco J.D., Brown A.P. et al. // J. Nanoparticle Res.* 2014. V. 16. № 3. P. 2322.
<https://doi.org/10.1007/s11051-014-2322-5>