

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.723-31:544.774.4

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В МАТРИЦАХ, ОБРАЗОВАННЫХ  
ПЛОТНОЙ УПАКОВКОЙ СФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2021 г. А. И. Шарапаев<sup>а, \*</sup>, С. А. Кузнецова<sup>а</sup>, А. Н. Норенко<sup>а</sup>,  
А. Г. Мурадова<sup>а</sup>, Н. П. Симоненко<sup>б</sup>, Е. В. Юртов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: a.sharapaev@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2020 г.

После доработки 23.12.2020 г.

Принята к публикации 24.12.2020 г.

Разложением нитрата железа(III) в пустотах плотной упаковки сфер диоксида кремния получены смеси полиморфных модификаций оксида железа(III) с высоким содержанием  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показана возможность управления фазовым составом нанопорошков Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет использования сфер диоксида кремния различного размера. Определены критические размеры наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответствующие переходам  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые составляют 10 ± 2 и 28 ± 3 нм соответственно. Максимальное содержание  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигается при размере сфер диоксида кремния 110 нм и составляет 83%.

*Ключевые слова:* оксиды железа, наноматериалы, опалоподобные матрицы, темплатный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X21050172

ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы на основе оксидов железа находятся в центре внимания исследователей благодаря возможности их применения при создании новых биомедицинских препаратов, магнитных адсорбентов, катализаторов, в электронике, космической технике [1–5]. Среди разнообразных оксидов железа особое место занимает модификация  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 7]. Высокая коэрцитивная сила (~20 кЭ) [8, 9], умеренная намагнитченность насыщения и ферроэлектрические свойства делают  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> перспективным материалом для поглощения и аттенюации электромагнитного излучения в диапазоне 50–200 ГГц, а также для хранения информации [9–11].

Термодинамически наиболее устойчивой формой оксида железа(III) является  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7], однако в случае наночастиц возможна стабилизация других модификаций за счет минимизации поверхностной энергии. В связи с этим фазовый состав нанопорошков Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сильно зависит от размера образующих их наночастиц. Известно, что при размере наночастиц менее 20 нм преобладает  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, размер частиц более 60–100 нм благоприятствует образованию  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в области размеров 20–60 нм возможно преобладание  $\beta$ - и  $\epsilon$ -модификаций Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 7, 12].

Кристаллизация наночастиц и протекание полиморфных превращений в системах на основе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> требуют воздействия высоких температур (более 600°C) [12–14]. Действие высокой температуры приводит к укрупнению наночастиц, поэтому целенаправленное получение  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически всегда включает ограничение агрегации и роста наночастиц. Имеются сведения о получении  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без использования матрицы диоксида кремния путем термического разложения железосодержащих минералов [7], гидротермального [15] и плазмодинамического синтеза [16, 17] и даже с использованием магнетотактических бактерий [18], однако подобные методы либо не обеспечивают высокого содержания целевой модификации, либо неявно включают процесс разделения модификаций. Поэтому задача получения материалов с высоким содержанием  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по-прежнему требует решения.

Наиболее простым и распространенным способом получения  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является использование аморфного геля диоксида кремния с включениями гидроксидов железа [19, 20] либо сочетание золь-гель и микроэмульсионного методов [21, 22]. При этом для получения нанопорошков с высоким содержанием  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> требуется введение небольших количеств ионов щелочноземельных металлов (Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) для ограничения роста нанокри-

сталлитов. Использование такого подхода не позволяет точно контролировать размер получаемых наночастиц и, как следствие, достигать высокого содержания  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

С целью более точного контроля размера получаемых наночастиц и увеличения доли  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  используется термическая обработка наночастиц-предшественников заданного размера ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [23],  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [24],  $\text{FeO}$  [25],  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  [26, 27] или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [28]) в оболочке диоксида кремния или пропитка мезопористых силикагелей соединениями железа ( $\text{FeSO}_4$  [12, 29],  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  [30–32],  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CHO})$  [12, 33]). Максимальное содержание  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при этом ограничивается распределением по размерам исходных наночастиц или пор силикагеля и не превышает 70%. Причиной этого является широкое распределение по размерам наночастиц-предшественников в первом случае и малый размер пор силикагелей – во втором. Существенным недостатком использования наночастиц-предшественников является и то, что в большинстве случаев не удается добиться изолированного покрытия отдельных наночастиц оболочкой диоксида кремния.

В качестве альтернативы мезопористым силикагелям в роли темплата могут выступать плотноупакованные опалоподобные структуры из сферических частиц диоксида кремния. Размер пустот в таких матрицах определяется размерами частиц  $\text{SiO}_2$  [34, 35], что позволяет достаточно точно управлять размером формируемых наночастиц.

Подобные структуры широко используются для создания новых каталитических и сенсорных материалов на основе оксидов-перовскитов и ферритов-шпинелей [36, 37]. Известно, что размер пустот таких матриц оказывает влияние на фазовый состав синтезируемых в них наночастиц (например, титанатов висмута [38], оксида титана [39]). Получение оксидов железа в подобных матрицах также исследовалось. Так, в работе [40] прокаливанием при  $450^\circ\text{C}$  опалоподобной матрицы с размером исходных частиц 280 нм, пропитанной нитратом железа, была получена смесь наночастиц  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Несмотря на широкое использование, темплатный синтез в пустотах плотноупакованных и опалоподобных структур диоксида кремния для получения наночастиц  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ранее не применялся.

В настоящей работе для контроля размера наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и направленного получения  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  был использован темплатный синтез в матрицах, образованных плотной упаковкой монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  размером 80–140 нм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  использовали тетраэтоксисилан (99+%, Across), 25%-ный раствор аммиака (Лаверна) и изопропиловый спирт (х. ч., ЭКОС-1). Для пропитки матриц применяли  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99+%, Across). Реактивы использовали без дополнительной очистки. Бидистиллированная вода была получена в лаборатории.

Исследование пленок диоксида кремния методом оптической микроскопии в проходящем свете выполняли на микроскопе Axiostar Plus (Zeiss, Германия) с цифровой фотокамерой Canon, при этом использовали стандартную процедуру настройки по Келлеру.

Для определения размера, формы и микроструктуры частиц  $\text{SiO}_2$  и структур на их основе применяли сканирующий электронный микроскоп JEOL JEM-6510LV. Исследование наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли на микроскопе JEOL JEM-1011.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, измерения проводили в режиме  $2\theta$ – $\theta$  с шагом  $0.01^\circ$ , время накопления в точке  $0.5$  с.

Сферические частицы диоксида кремния размером  $<100$  нм получали в ходе щелочного гидролиза тетраэтоксисилана в среде изопропилового спирта (метод Штобера) [41], наночастицы большего размера – путем доращивания слоя диоксида кремния на поверхности наночастиц-затравок [42]. В качестве наночастиц-затравок использовали наночастицы диоксида кремния, полученные методом Штобера.

Матрицы для создания наночастиц  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были получены путем естественного осаждения сферических частиц  $\text{SiO}_2$  из водно-спиртовой дисперсии в неоднородном поле температур. В качестве подложек использовали чашки Петри. Объем дисперсии частиц  $\text{SiO}_2$  выбирали исходя из необходимой расчетной толщины матрицы. Градиент температуры создавался за счет нагрева нижней части чашек Петри до  $70^\circ\text{C}$ . Испарение растворителя происходило в течение 30 мин.

После высушивания матрицы пропитывали раствором нитрата железа(III). Избыток раствора удаляли вакуумной фильтрацией, после чего матрицы высушивали при  $120^\circ\text{C}$  и прокаливали при температурах  $900$ – $1100^\circ\text{C}$  в течение 2–16 ч. Для исследования наночастиц оксида железа методом ПЭМ диоксид кремния растворяли в 5 М растворе  $\text{NaOH}$  в течение 72 ч.

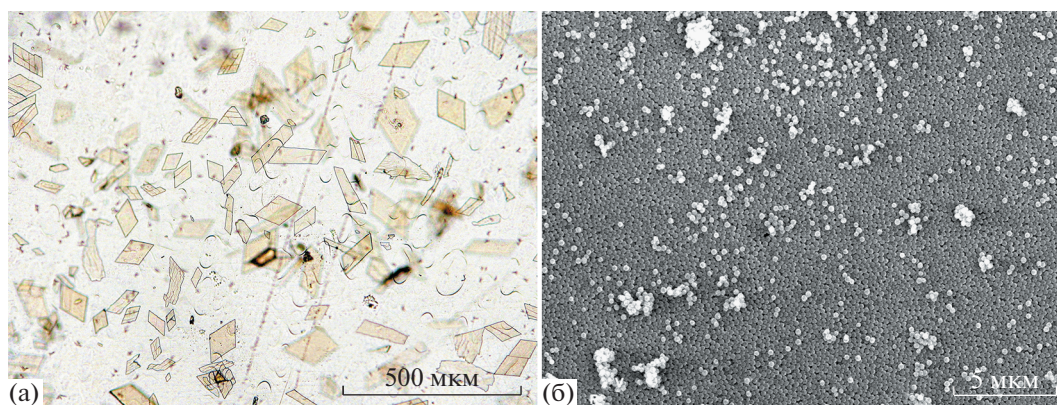


Рис. 1. Результаты оптической (а) и сканирующей электронной (б) микроскопии матрицы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние состава растворителя на однородность получаемых пленок. Для этого использовали водно-спиртовые дисперсии с концентрацией воды от 25 до 50 об. %, полученные разбавлением исходной дисперсии. Установлено, что увеличение содержания воды в дисперсии приводит к снижению однородности получаемых пленок, что можно объяснить повышением поверхностного натяжения раствора и соответствующим увеличением внутренних напряжений при его высыхании. На рис. 1 приведена оптическая микрофотография и результаты сканирующей электронной микроскопии пленки.

При средней расчетной толщине  $<10$ – $15$  мкм получаемые пленки обладают высокой макроскопической однородностью. Механическое разрушение таких пленок приводит к образованию относительно правильных ромбических фрагментов с углами, близкими к  $60^\circ$  и  $120^\circ$ , что объясняется гексагональной симметрией пленки, характерной для большинства коллоидных кристаллов (рис. 1а).

Как видно на изображении, полученном методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1б), пленки характеризуются плотной упаковкой сфер  $\text{SiO}_2$ . Увеличение средней толщины  $>25$  мкм приводит к формированию оптически неоднородных пленок, имеющих многочисленные макроскопические дефекты. Механическое разрушение таких пленок способствует образованию фрагментов произвольной формы. Для дальнейших исследований средняя толщина пленок была ограничена уровнем  $10$ – $15$  мкм.

Для проверки формирования упорядоченных структур дополнительно были получены пленки из дисперсий с размером частиц  $200$ – $300$  нм. При нормальном падении света на поверхность пленки наблюдается яркая окраска, цвет которой соответствует дифракции на плоскостях  $\{111\}$  структуры, образованной сферическими частицами

$\text{SiO}_2$  соответствующего размера. На рис. S1а представлено фотоизображение пленки, состоящей из наночастиц размером  $230$  нм. Структурная окраска при нормальном падении света сохраняется после пропитки матриц раствором нитрата железа(III) и прокаливании, что свидетельствует о сохранении структуры. При этом окраска изменяется в более длинноволновую область вследствие увеличения эффективного показателя преломления среды (рис. S1б).

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения наночастиц диоксида кремния, использованных для получения матриц. Как видно из рис. 2, наночастицы обладают узким распределением по размерам и склонны к самопроизвольному образованию слоев гексагональной симметрии с плотнейшей упаковкой наночастиц.

Для изучения влияния продолжительности прокаливании на кристаллизацию наночастиц оксида железа(III) прокаливании проводили при  $1000^\circ\text{C}$  от 2 до 16 ч. Средний размер частиц диоксида кремния, образующих матрицы, составлял  $120 \pm 4$  нм. Как видно из рис. 3, увеличение времени прокаливании сопровождается ростом контрастности наночастиц на электронно-микроскопических снимках, что свидетельствует об увеличении их кристалличности. Следует отметить наличие частиц округлой и продолговатой формы, что может свидетельствовать о различии их кристаллической структуры. Увеличение продолжительности прокаливании не оказывает значительного влияния на средний размер наночастиц, но приводит к увеличению количества наблюдаемых стержнеобразных частиц.

Результаты исследования наночастиц оксида железа, полученных в матрицах с различным размером сфер  $\text{SiO}_2$ , показывают, что размер наночастиц оксида железа пропорционален размеру частиц матрицы, что хорошо согласуется с образованием наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пустотах плотнейшей упаковки (рис. 4). Полученные результаты

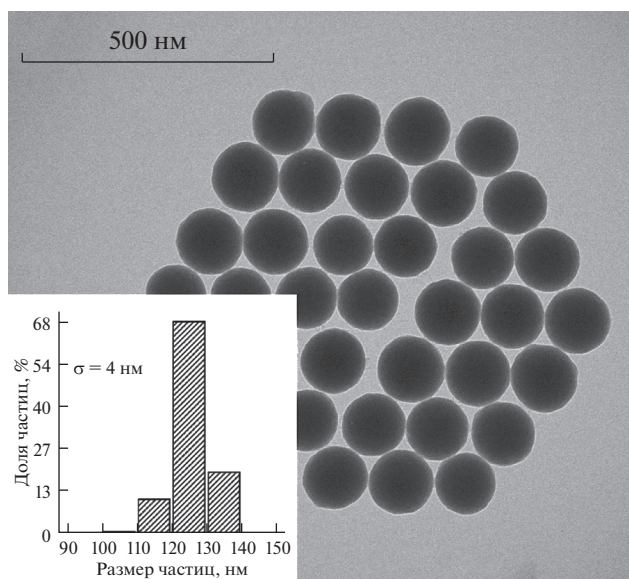


Рис. 2. ПЭМ-изображение и распределение наночастиц  $\text{SiO}_2$  по размерам.

свидетельствуют о том, что использованный подход позволяет управлять размером наночастиц оксида железа и получать наночастицы с размерами в области стабильности  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

На рис. 5 представлена характерная рентгеновская дифрактограмма нанопорошка. На дифрактограмме отчетливо видны рефлексы, соответствующие трем модификациям оксида железа(III):  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Наиболее интенсивным является рефлекс, соответствующий плоскостям (122)  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и расположенный в области  $32^\circ$  ( $2\theta$ ). Присутствие  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  нельзя полностью исключить, однако отсутствие наиболее интенсивных рефлексов данной модификации говорит о ее малом содержании.

Анизотропия уширения дифракционных пиков свидетельствует о том, что частицы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеют форму эллипсоидов вращения с отношением больших осей 1 : 3 : 2 для осей кристалличе-

ской решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно, что хорошо согласуется с результатами измерения анизометричных частиц по ПЭМ и кристаллографической симметрией  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (пр. гр.  $Pna2_1$ ).

В табл. 1 дана оценка фазового состава полученных нанопорошков. Приведенные данные показывают, что увеличение размера сфер, образующих матрицу, сопровождается постепенным изменением фазового состава. При этом характер изменения согласуется с общепринятой гипотезой о влиянии размера наночастиц на устойчивость полиморфных модификаций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и порядке их следования.

Для установления пороговых значений, соответствующих границам стабильности полиморфных модификаций, были рассчитаны квантили распределений объема наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Распределения объема наночастиц были построены по результатам просвечивающей электронной микроскопии. Критический размер, соответствующий переходу  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , составил  $10 \pm 2$  нм. Размер, соответствующий переходу  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , составил  $28 \pm 3$  нм.

Наблюдаемые распределения объемов наночастиц могут быть описаны логарифмически-нормальным распределением, параметры которого зависят от размера частиц матрицы. Установленные пороговые значения размеров, соответствующих стабилизации полиморфных модификаций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , указывают на максимальное содержание  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при размере частиц матрицы 100–110 нм, что хорошо объясняет экспериментально наблюдаемые результаты.

Максимальное содержание  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и размер наночастиц матрицы, при котором оно достигается, сильно зависят от размеров, соответствующих переходам  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Максимальное содержание  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  составляет от 70 до 80% для диапазонов переходов 8–12 и 25–30 нм соответственно.

Для подтверждения полученных закономерностей использовали плотноупакованные матри-

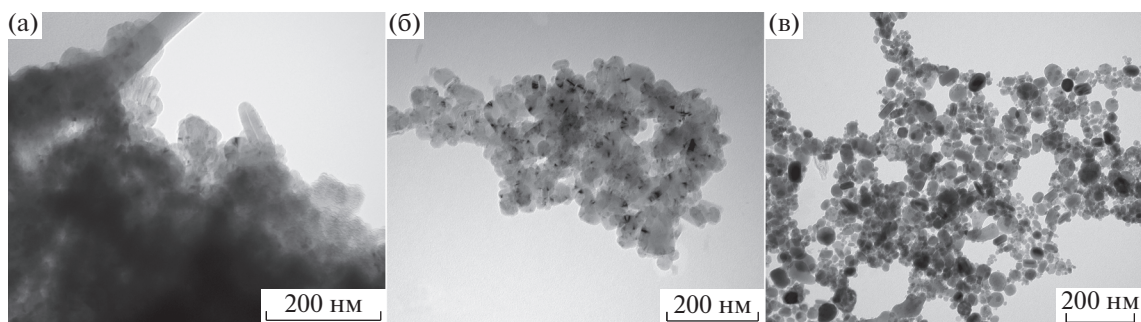
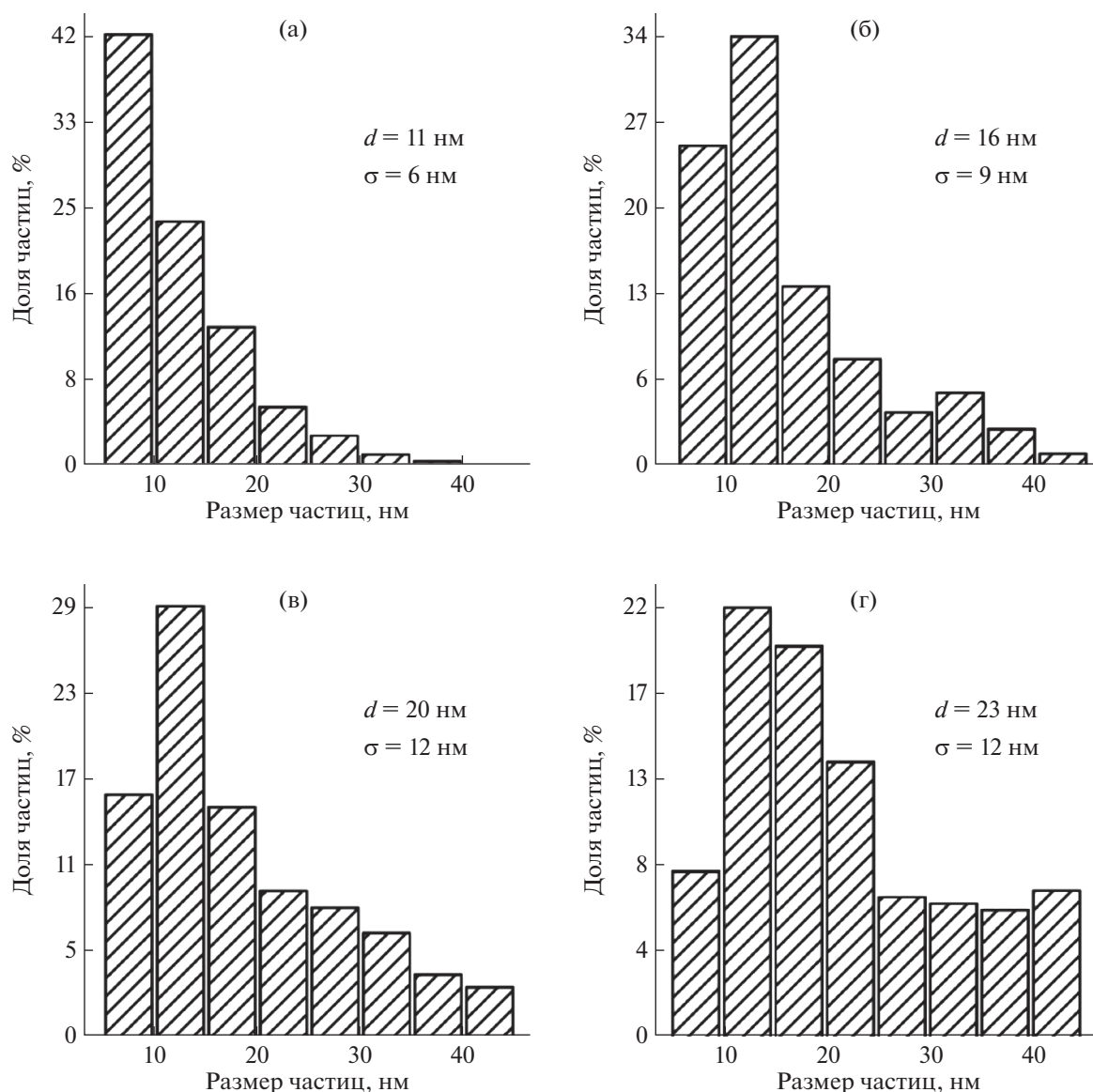


Рис. 3. ПЭМ-изображения наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученных при прокаливании в течение 2 (а), 4 (б) и 8 ч (в).



**Рис. 4.** Распределение наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по размерам для матриц, образованных частицами  $\text{SiO}_2$  размером 80 (а), 100 (б), 120 (в) и 140 нм (г).

цы, полученные из дисперсий  $\text{SiO}_2$  со средним размером частиц 110 нм, прокалывание проводили при  $1000^\circ\text{C}$ . Полученные при этом образцы содержат до 83%  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (по сравнению с другими модификациями) с учетом большого количества аморфного диоксида кремния и возможного наложения рефлексов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций, снижающих точность количественного фазового анализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена возможность получения  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  путем термического разложения нитрата железа(III) в пустотах матриц, образованных плотной упаковкой монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$ .

Критические размеры наночастиц, соответствующие переходам  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , составляют  $10 \pm 2$  и  $28 \pm 3$  нм соответственно. Вследствие этого фазовый состав нанопорошков определяется размером наночастиц  $\text{SiO}_2$ , образующих матрицу. Максимальное содержание  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  достигается при размере частиц матрицы 100–110 нм, что было подтверждено экспериментально. Результаты работы могут быть использованы для контролируемого получения наночастиц  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кроме того, предложенный подход можно применять для установления размерных границ стабильности полиморфных модификаций других неорганических соединений.

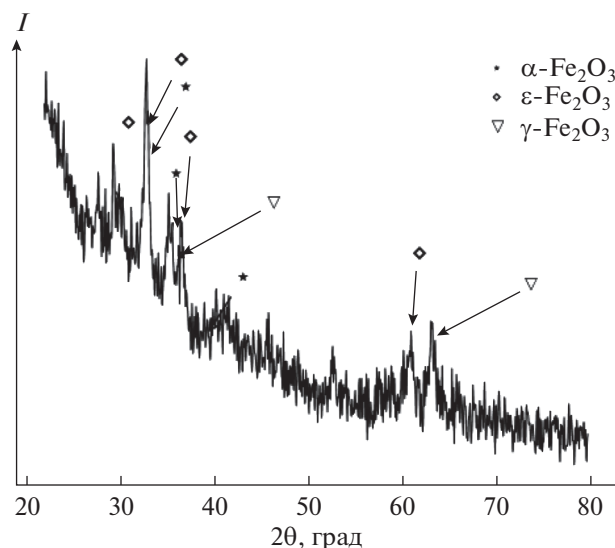


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма матрицы после термообработки.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–03–00668.

#### ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.И. Шарапаев – идея и планирование экспериментов, термическая обработка экспериментальных образцов, анализ методом просвечивающей электронной микроскопии, анализ экспериментальных данных, написание статьи. С.А. Кузнецова – получение монодисперсных частиц оксида кремния, получение плотноупакованных матриц. А.Н. Норенко – получение монодисперсных частиц оксида кремния, получение плотноупакованных матриц, пропитка матриц. А.Г. Мурадова – организация инструментальных исследований, анализ экспериментальных данных, на-

Таблица 1. Фазовый состав продуктов термообработки в зависимости от размера сфер, образующих матрицу, %

Размер сфер SiO <sub>2</sub> , нм	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
72	15	32	53
80	15	16	69
100	15	9	76
120	19	15	66
140	24	9	67

писание статьи. Н.П. Симоненко – рентгенофазовый анализ экспериментальных образцов. Е.В. Юртов – разработка идеи и планирование экспериментов, написание статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. S1. Матрица SiO<sub>2</sub> до (а) и после (б) пропитывания раствором Fe(NO)<sub>3</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strapolova V.N., Yurtov E.V., Muradova A.G. et al. // J. Spacecr. Rockets. 2017. V. 55. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.2514/1.A33805>
2. Zarschler K., Rocks L., Licciardello N. et al. // Nano-medicine Nanotechnology, Biol. Med. 2016. V. 12. № 6. P. 1663. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.02.019>
3. Ali A., Zafar H., Zia M. et al. // Nanotechnol. Sci. Appl. 2016. V. 9. P. 49. <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>
4. Mjakin S.V., Nikolaev A.M., Khamova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 626. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040129>
5. Naderi S., Morsali A., Bozorgmehr M.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 503. <https://doi.org/10.1134/S0036023619040156>
6. MacHala L., Tuček J., Zbořil R. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 14. P. 3255. <https://doi.org/10.1021/cm200397g>
7. Lee S., Xu H. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. Acs. Jpcc.6b05287. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05287>
8. Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K. // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.1002/adma.200305297>
9. Tuček J., Zbořil R., Namai A. et al. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 24. P. 6483. <https://doi.org/10.1021/cm101967h>
10. Namai A., Sakurai S., Nakajima M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 3. P. 1170. <https://doi.org/10.1021/ja807943v>
11. Ohkoshi S.I., Kuroki S., Sakurai S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 44. P. 8392. <https://doi.org/10.1002/anie.200703010>
12. Sakurai S., Namai A., Hashimoto K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 51. P. 18299. <https://doi.org/10.1021/ja9046069>
13. Brázda P., Večerníková E., Pližingrová E. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 117. № 1. P. 85. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3711-9>
14. Gich M., Roig A., Taboada E. et al. // Faraday Discuss. 2007. V. 136. P. 345. <https://doi.org/10.1039/b616097b>

15. *Ma J., Chen K.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 16. P. 19338.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.162>
16. *Shanenko I., Sivkov A., Ivashutenko A. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 774. P. 637.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.019>
17. *Sivkov A., Naiden E., Ivashutenko A. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 405. P. 158.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.072>
18. *Wen T., Zhang Y., Geng Y. et al.* // *Biomater. Res.* 2019. V. 23. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1186/s40824-019-0162-1>
19. *Nikolic V.N., Spasojevic V., Panjan M. et al.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 10. P. 7497.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.030>
20. *Barick K.C., Varaprasad B.S.D.C.S., Bahadur D.* // *J. Non. Cryst. Solids* 2010. V. 356. № 3. P. 153.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.001>
21. *Jin J., Hashimoto K., Ohkoshi S.* // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 10. P. 1067.  
<https://doi.org/10.1039/B416554C>
22. *López-Sánchez J., Muñoz-Noval A., Serrano A. et al.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 52. P. 46380.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA01912A>
23. *Tadić M., Spasojević V., Kusigerski V. et al.* // *Scr. Mater.* 2008. V. 58. № 8. P. 703.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.12.009>
24. *Taboada E., Gich M., Roig A.* // *ACS Nano* 2009. V. 3. № 11. P. 3377.  
<https://doi.org/10.1021/nn901022s>
25. *Nakaya M., Nishida R., Hosoda N. et al.* // *Cryst. Res. Technol.* 2017. V. 52. № 11. P. 1700110.  
<https://doi.org/10.1002/crat.201700110>
26. *Tadic M., Milosevic I., Kralj S. et al.* // *Nanoscale.* 2017. V. 9. № 30. P. 10579.  
<https://doi.org/10.1039/c7nr03639f>
27. *Tadic M., Milosevic I., Kralj S. et al.* // *Acta Mater.* 2020. V. 188. P. 16.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.058>
28. *Klekotka U., Satuła D., Kalska-Szostko B.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 497. At. 165999.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165999>
29. *Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Bayukov O.A. et al.* // *J. Nanoparticle Res.* 2011. V. 13. № 10. P. 5527.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-011-0542-5>
30. *Delahaye E., Escax V., El Hassan N. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 51. P. 26001.  
<https://doi.org/10.1021/jp0647075>
31. *Kubičková L., Kohout J., Brázda P. et al.* // *Hyperfine Interact.* 2016. V. 237. № 1.  
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1356-8>
32. *Brázda P., Kohout J., Bezdička P. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 1039.  
<https://doi.org/10.1021/cg4015114>
33. *Nakamura T., Yamada Y., Yano K.* // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. № 25. P. 2417.  
<https://doi.org/10.1039/B604025J>
34. *Rouault Y., Assouline S.* // *Powder Technol.* 1998. V. 96. № 1. P. 33.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(97\)03355-X](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(97)03355-X)
35. *Aste T., Weaire D.* // *The pursuit of perfect packings.* Taylor & Francis Group, 2008.
36. *Sadakane M., Takahashi C., Kato N. et al.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2007. V. 80. № 4. P. 677.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.80.677>
37. *Qin J., Cui Z., Yang X. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2015. V. 209. P. 706.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.046>
38. *Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куцев С.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 11. С. 1439.  
<https://doi.org/10.7868/s0044457x15110082>
39. *Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ляпина О.А. и др.* // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 11. С. 1337.
40. *Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ашмарин А.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2012. Т. 57. № 11. С. 1508.
41. *Ibrahim I.A.M., Zikry A.A.F., Sharaf M.A.* // *J. Am. Sci.* 2010. V. 6. № 11. P. 985.  
<https://doi.org/10.7537/marsjas061110.133>
42. *Zaytseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 12. P. 1684.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120239>