

**Московский Государственный Университет  
им. М.В.Ломоносова**

**Химический факультет**

**Синтез высокодисперсного феррита  $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$   
и определение его сенсорной активности**

студент 3 курса Казин А.П.

Научные руководители:

к.х.н., доцент Еремина Е.А.

асп. 3 г/о ФНМ Чеканова А.Е.

Москва 2007 г.

# Содержание

1. Введение	2
2. Экспериментальная часть	3
2.1. Синтез феррита $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$	3
2.2. Определение элементного состава продуктов	4
2.2.1. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	4
2.2.2. Рентгеноспектральный микроанализ	8
2.3. Рентгенофазовый анализ	10
2.4. Сенсорные свойства	11
3. Выводы	14
4. Список литературы	15

## 1. Введение

Сложные оксиды металлов общей формулы  $M^{II}M_2^{III}O_4$  со структурой шпинели давно привлекают внимание исследователей и имеют широкое практическое применение от катализаторов до магнитных материалов [1,2]. Соединения, в которых в качестве катиона  $M^{III}$  выступает ион  $Fe^{III}$ , называются ферритами. В ферритах между неспаренными электронами атомов переходных металлов осуществляется сильное обменное взаимодействие, приводящее к ферримагнетизму с температурой Кюри значительно выше комнатной [3]. Традиционно эти вещества использовали в качестве магнитных материалов для сердечников трансформаторов, элементов памяти ЭВМ, магнитной записи. Однако в последнее время, благодаря развитию новых методов синтеза, позволяющих получать ультрадисперсные частицы с контролируемым размером и свойствами, появились сообщения о новых сферах применения железосодержащих соединений со структурой шпинели [4-11]. Например, существует потенциальная возможность использования суперпарамагнитных наночастиц шпинелей в медицине для локальной гипертермии и направленной доставки лекарственных веществ в организме, а также в некоторых каталитических процессах. В последние годы интенсивно развиваются исследования по применению ферритов в качестве химических сенсоров. Работа таких устройств основана на изменении электропроводности материала в присутствии даже небольших количеств некоторых газообразных веществ. Так, было показано, что  $ZnFe_2O_4$  можно использовать в качестве сенсора на газы-восстановители –  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CO$  и  $H_2$  [4,6,8,9]. А  $NiFe_2O_4$ , легированный некоторыми переходными металлами, обладает высокой чувствительностью по отношению к углеводородам (бензин), ацетону и спирту [7,10,11]. Вместе с тем, чувствительность и селективность последнего в очень большой степени зависит от его химического состава, в частности, от микроколичеств легирующих компонентов – кобальта и марганца. В связи с этим существует проблема контроля химического состава получаемого соединения.

Учитывая все возрастающий интерес к ферриту никеля, целью настоящей работы явились синтез высокодисперсного соединения состава  $Ni_{0.99}Co_{0.01}Fe_{1.98}Mn_{0.02}O_4$  с использованием разрабатываемого нами метода пиролиза аэрозолей, определение катионного состава промежуточных продуктов и конечного вещества, физико-химический анализ феррита и изучение его сенсорных свойств.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез феррита $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$

Получение исследуемого вещества вели по методу пиролиза аэрозоля [5]. Схема установки приведена на Рис 1. Для получения состава  $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$  использовали раствор нитратов соответствующих катионов: Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(III).

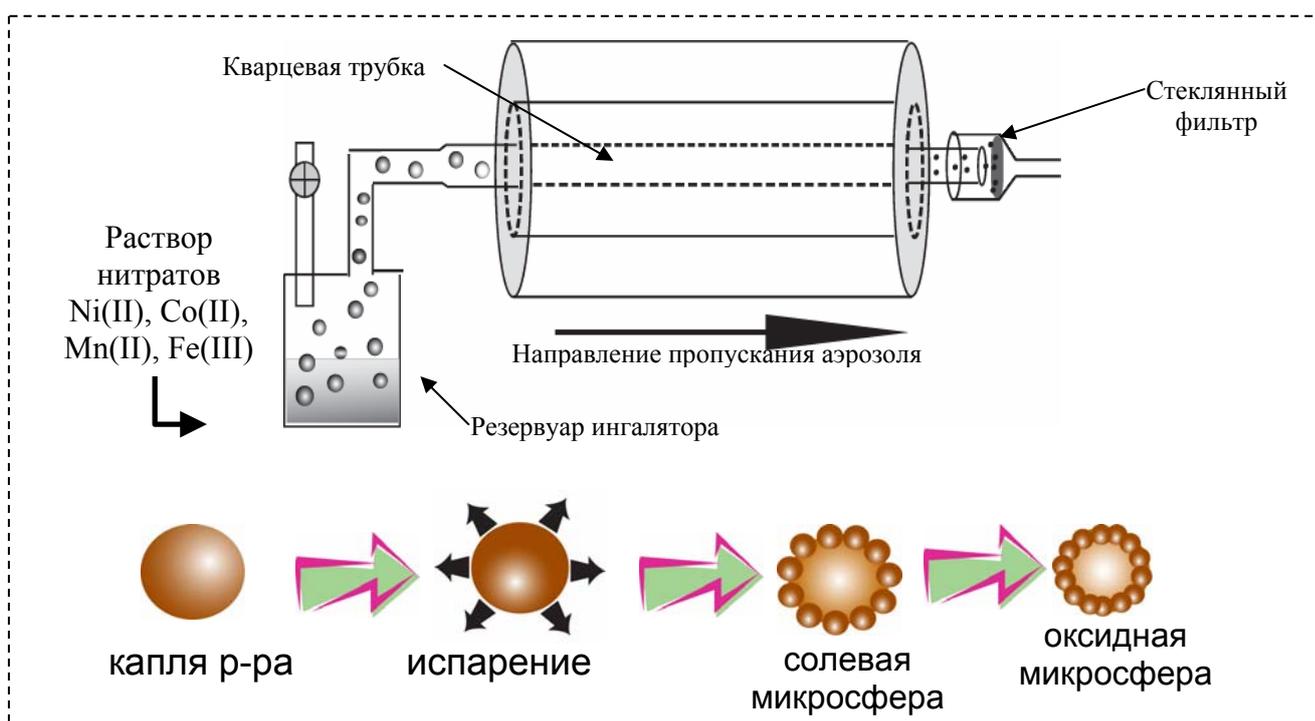


Рис. 1. Схема установки для пиролиза аэрозоля и протекающие процессы.

Раствор нитрата железа готовили путем растворения навески карбонильного железа в минимальном количестве азотной кислоты при нагревании. Затем в этом растворе добавляли необходимые количества нитратов Ni(II), Co(II), Mn(II). Для данных нитратов был предварительно проведен термогравиметрический анализ, что позволило уточнить состав кристаллогидратов:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,88 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,95 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,47 \text{H}_2\text{O}$ . Навески веществ брали в расчете получения соотношения катионов в растворе, соответствующего выше приведенному составу феррита.

На основе данных, ранее полученных в нашей лаборатории, была выбрана оптимальная концентрация раствора для пиролиза, близкая к 0,2 М (в расчете на 1 моль феррита), которая обеспечила оптимальное соотношение времени проведения и производительность реакции. Рассчитанная концентрация приготовленного раствора составляла 0,213 М.

Затем раствор переводили в аэрозольное состояние посредством ультразвукового ингалятора. Полученный аэрозоль пропускали через кварцевую трубку, находящуюся в трубчатой печи, предварительно нагретой до определенной температуры. Температура также была выбрана в соответствии с предыдущими исследованиями нашей лаборатории и составляла 900°C. В качестве газа-носителя применяли атмосферный воздух, прошедший простейшую механическую очистку. На выходе из трубки частицы полученного вещества улавливали с помощью стеклянного пористого фильтра, к которому был присоединен водяной насос. Осевший на фильтре порошок снимали с помощью кисточки. Из-за конструктивных особенностей мембраны ультразвукового ингалятора, не рассчитанного на длительную работу, процесс приходилось прерывать каждые пять минут, перерывы использовали для снятия порошка с фильтра.

## **2.2. Определение элементного состава продуктов**

### **2.2.1. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой**

В ходе работы было проведено исследование продуктов методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) (см. [12-14]) на приборе Optima 5300DV фирмы Perkin-Elmer. Прибор позволяет количественно определять сразу несколько химических элементов. Предел обнаружения 3d-металлов составляет около 1 мкг/л. Количественно измеряются концентрации от сотых долей до сотен мг/л. Эмиссионные спектры регистрируются в интервале длин волн 163-782 нм с разрешением около 0.006 нм.

Показания были сняты с двух растворов: исходного раствора для напыления, разбавленного водой до концентрации железа около 15 мг/л и суспензии синтезированного вещества  $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$  в воде, содержащей эквимольное количество азотной кислоты. В последнем случае использовали суспензию вследствие того, что феррит не удалось растворить даже в концентрированной азотной кислоте.

Для определения количественного состава были приготовлены стандартные растворы нитратов определяемых элементов с концентрацией металла 10 мг/л. Для оценки влияния их совместного присутствия на результаты анализа была использована смесь стандартных растворов с соотношением катионов, близким к таковому в синтезированном соединении. Фоновым раствором служил разбавленный раствор азотной кислоты с концентрацией, близкой к концентрации нитрат-ионов в исследуемых растворах.

Для каждого элемента измерения проводили на нескольких длинах волн эмиссии. С целью определения случайной погрешности и получения более точных данных для каждого раствора было проведено 5 измерений, данные которых усреднялись. Результаты измерения эталонов приведены в Таблице 1, фонового раствора – в Таблице 2.

Таблица 1. Данные АЭС для эталонных растворов Mn, Co, Ni и Fe (10 мг/л).

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность эмиссии	Относительное стандартное отклонение
Mn	257.610	3677698.2	0.34%
Mn	260.568	1996631.2	0.35%
Mn	294.920	1716266.1	0.36%
Mn	293.305	784030.9	0.36%
Co	228.616	272722.7	0.57%
Co	236.380	462976.8	0.58%
Ni	231.604	429202.8	1.09%
Ni	232.003	183113.2	1.17%
Fe	238.204	786964.6	0.37%
Fe	239.562	805474.6	0.33%
Fe	234.349	363592.1	0.53%
Fe	234.830	57058.4	0.38%

Таблица 2. Данные АЭС для фонового раствора.

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность эмиссии	Относительное стандартное отклонение
Mn	257.610	953.7	2.24%
Mn	260.568	497.2	3.23%
Mn	294.920	1639.4	1.07%
Mn	293.305	315.1	14.34%
Co	228.616	-55.3	21.07%
Co	236.380	87.8	16.95%
Ni	231.604	398.6	4.57%
Ni	232.003	-202.1	6.64%
Fe	238.204	4672.6	1.20%
Fe	239.562	4570.3	0.91%
Fe	234.349	1665.6	0.82%
Fe	234.830	114.6	8.35%

Стандартное отклонение для всех растворов эталонов достаточно мало, составляет доли процента (около 1% в случае никеля), незначительно изменяется от длины волны, что говорит о хорошей воспроизводимости измерений.

В приближении линейной зависимости  $I=kC$  ( $I$  - интенсивность линии эмиссии эталона за вычетом фонового значения,  $C$  – концентрация элемента мг/л,  $k$  - коэффициент пропорциональности) были рассчитаны коэффициенты  $k$  (Таблица 3).

Таблица 3. Коэффициенты  $k$  для пересчета интенсивности линий в концентрацию элементов.

Элемент	Длина волны, нм	$k$
Mn	257.610	367800
Mn	260.568	199700
Mn	294.920	171600
Mn	293.305	78400
Co	228.616	27270
Co	236.380	46300
Ni	231.604	42920
Ni	232.003	18310
Fe	238.204	78700
Fe	239.562	80550
Fe	234.349	36360
Fe	234.830	5706

В таблице 4 приведены данные для раствора, полученного смешением растворов эталонов в определенном соотношении и разбавления для получения состава, указанного в столбце «Реальное значение концентрации».

Таблица 4. Данные АЭС для смеси растворов эталонов.

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность эмиссии	Относительное стандартное отклонение	Концентрация, мг/л	Среднее значение концентрации, мг/л	Реальное значение концентрации, мг/л
Mn	257.610	9323.2	0.87%	0.025	0.025	0.025
Mn	260.568	4958.0	0.88%	0.025		
Mn	294.920	4301.1	0.84%	0.025		
Mn	293.305	1931.9	1.56%	0.025		
Co	228.616	113.3	13.31%	0.004	0.006	0.005
Co	236.380	409.6	7.41%	0.009		
Ni	231.604	21313.7	0.45%	0.497	0.498	0.500
Ni	232.003	9115.2	0.77%	0.498		
Fe	238.204	79242.3	0.40%	1.007	1.006	1.000
Fe	239.562	80855.2	0.48%	1.004		
Fe	234.349	36600.7	0.35%	1.007		
Fe	234.830	5735.7	1.07%	1.005		

Из таблицы видно, что определяемые вещества незначительно влияют на показатели интенсивностей сигнала друг друга, так как рассчитанные значения концентрации отличаются от реальных лишь на доли %, за исключением данных для кобальта. Стоит обратить внимание

на большую разницу в значениях измеренной концентрации кобальта для различных длин волн. В этом случае влиянием других элементов на сигнал кобальта нельзя пренебречь. Близкое к реальному значению концентрации получается при использовании волны длиной 228,616 нм, поэтому в дальнейшем мы опирались на значения, полученные при данной длине волны. В таблицах 5 и 6 приведены результаты анализа исходного раствора нитратов (разбавленного приблизительно до 10 мг/л по железу) и полученного пиролизом этого раствора порошка феррита (суспензия 5.7 мг в 100 мл воды + 1 мл конц. HNO<sub>3</sub>).

Таблица 5. Данные АЭС для исходного раствора нитратов.

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность	Относительное стандартное отклонение	Концентрация, мг/л	Среднее значение концентрации, мг/л	Среднее значение концентрации, мкмоль/л	Соотношение компонентов
Mn	257.610	42249.1	0.71%	0.110	0.109(1)	1.98(2)	0.019
Mn	260.568	22961.0	0.86%	0.107			
Mn	294.920	20890.7	0.82%	0.110			
Mn	293.305	8755.2	0.54%	0.108			
Co	228.616	2194.5	0.98%	0.077	0.077(1)	1.31(2)	0.012
Co	236.380	4116.0	0.41%	(0.092)		(2.32)	
Ni	231.604	252848.1	0.69%	5.980	5.96(3)	101.5(5)	0.95
Ni	232.003	103913.8	0.66%	5.937			
Fe	238.204	924595.5	0.49%	11.75	11.81(3)	211.5(5)	1.98
Fe	239.562	950229.8	0.52%	11.80			
Fe	234.349	429874.5	0.52%	11.82			
Fe	234.830	67779.7	0.70%	11.88			

Таблица 6. Данные АЭС для образца феррита (суспензия).

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность	Относительное стандартное отклонение	Концентрация, мг/л	Среднее значение концентрации, мг/л	Среднее значение концентрации, мкмоль/л	Соотношение компонентов
Mn	257.610	124234.1	1.78%	0.328	0.326(3)	5.94(5)	0.018
Mn	260.568	66243.7	1.81%	0.314			
Mn	294.920	61251.3	1.78%	0.341			
Mn	293.305	25290.1	1.76%	0.322			
Co	228.616	6568.4	1.63%	0.227	0.227(4)	3.85(6)	0.012
(Co)	236.380	16529.6	2.27%	(0.347)		(5.88)	
Ni	231.604	736603.9	1.86%	18.02	17.8(2)	303(4)	0.91
Ni	232.003	295332.8	1.83%	17.51			
Fe	238.204	2812673.9	1.65%	36.15	36.8(3)	658(6)	1.98
Fe	239.562	2878416.6	1.71%	36.39			
Fe	234.349	1503293.7	1.90%	36.87			
Fe	234.830	270302.3	1.52%	37.03			

Относительное стандартное отклонение для раствора составляет 0.4-1%, для суспензии – несколько больше – 1.5-1.9%. Концентрация исходного раствора по железу 11.81 мг/л

несколько отличается от номинального (10). Более важное значение для нас имеют не абсолютные концентрации элементов, а их соотношение, которое и характеризует катионный состав получаемого феррита. Соответствующие величины приведены в столбце «соотношение компонентов», нормированные на стехиометрический коэффициент железа в феррите 1,98. Отношение количеств (молей) макрокомпонентов – железа и никеля - близко к номинальному значению 2. Содержание микрокомпонентов – кобальта и марганца – также близко к номинальному. В целом различия в соотношении компонентов для исходного раствора и феррита составляют единицы %. Учитывая погрешность определения, составляющую несколько %, следует сделать вывод, что состав феррита соответствует составу исходного раствора и номинальному составу в пределах точности определения элементов. Т.е. не происходит заметных потерь отдельных элементов в процессе термолиза. Ожидаемые потери и соответственно изменение катионного соотношения могли быть связаны с возможной летучестью нитратов.

### 2.2.2. Рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ (см. [15,16]) проводили на сканирующем электронном микроскопе Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy. Спектр характеристического рентгеновского излучения регистрировался энергодисперсионным детектором, позволяющим получить весь спектр одновременно.

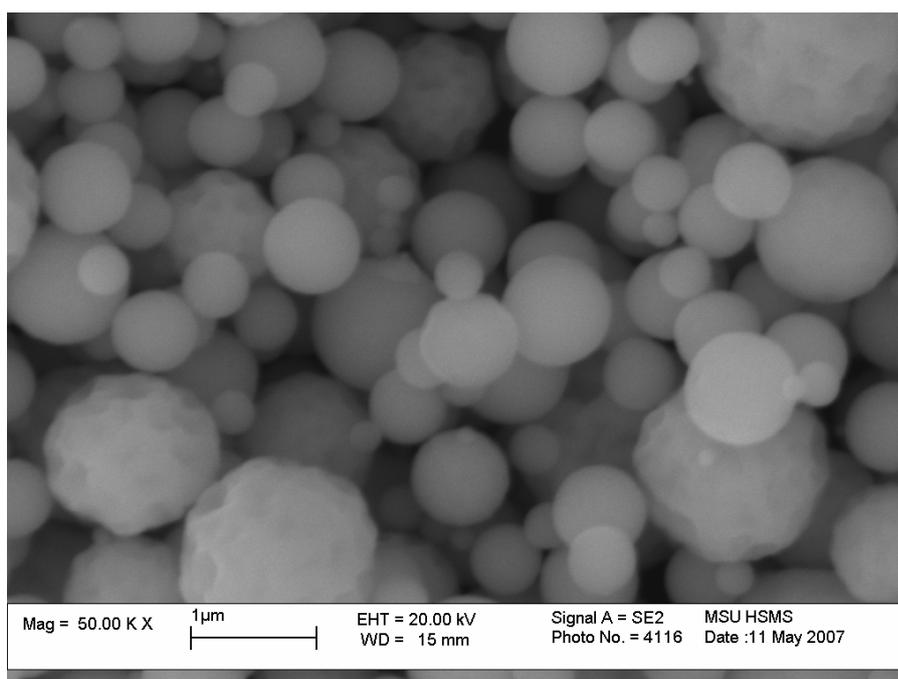


Рис. 2. Электронная микрофотография полученного порошка  $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$ .

На рис. 2 приведена электронная микрофотография полученного порошка феррита. Образец состоит из сферических поликристаллических частиц от долей до одного-двух микрометров в диаметре.

Для элементного анализа выбирали несколько точек в разных местах образца, в которые направляли электронный луч и регистрировали спектр рентгеновского излучения от каждой точки. Локальность анализа в таком режиме составляла 1-2 мкм, предел обнаружения – около 0.1 ат.%. Вид типичного спектра приведен на Рис. 3. Полученные результаты приведены в таблице 7.

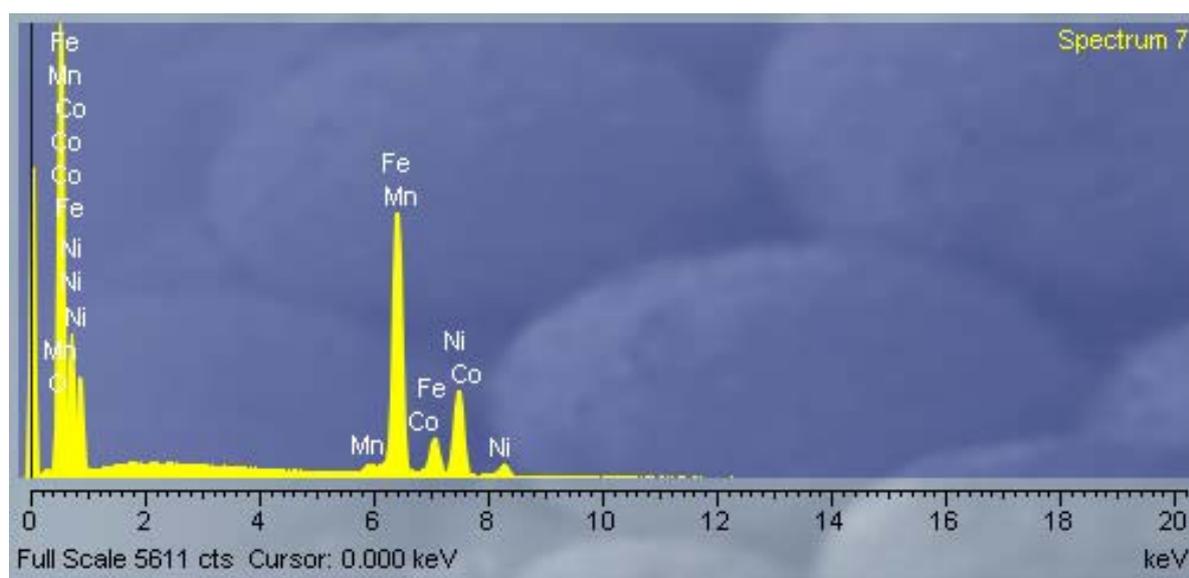


Рис. 3. Спектр рентгеновской флуоресценции частицы в порошке полученного феррита.

Таблица 7. Результаты рентгеноспектрального микроанализа. Содержание элементов в атомных % (2-6 столбцы) и относительное содержание переходных металлов, нормализованное на стехиометрический коэффициент при Fe 1.98.

Spectrum	O	Mn	Fe	Co	Ni	Относительное содержание			
						Mn	Fe	Co	Ni
Spectrum 1	53.27	0.25	30.94	0.27	15.27	0.016	1.98	0.017	0.98
Spectrum 2	48.94	0.29	32.98	0.30	17.48	0.017	1.98	0.018	1.05
Spectrum 3	44.03	0.36	36.71	0.52	18.37	0.019	1.98	0.028	0.99
Spectrum 4	59.11	0.25	26.78	0.23	13.63	0.018	1.98	0.017	1.01
Spectrum 5	49.84	0.41	33.04	0.36	16.35	0.025	1.98	0.022	0.98
Spectrum 6	55.67	0.26	28.83	0.27	14.97	0.018	1.98	0.019	1.03
Spectrum 7	48.48	0.43	33.29	0.36	17.44	0.026	1.98	0.021	1.04
Spectrum 8	55.51	0.29	29.22	0.27	14.71	0.020	1.98	0.018	1.00
Spectrum 9	70.52	0.20	19.16	0.19	9.93	0.021	1.98	0.020	1.03
Spectrum 10	64.89	0.17	23.05	0.25	11.64	0.015	1.98	0.021	1.00
Spectrum 11	65.94	0.29	22.55	0.16	11.07	0.025	1.98	0.014	0.97
Spectrum 12	60.20	0.30	26.12	0.35	13.03	0.022	1.98	0.027	0.99
Средние значения						0.020	1.98	0.020	1.01

Из приведенных данных следует, что по макрокомпонентам – железу и никелю – образец является довольно однородным: вариации в соотношении элементов не превосходят  $\pm 4\%$ . Среднее отношение содержания железа к никелю составляет 1.96, т.е. всего на 2% отличается от номинального. Вместе с тем по примесным компонентам содержание марганца примерно соответствует номинальному, однако содержание кобальта оказывается в 2 раза больше номинального. Учитывая ограниченную чувствительность метода (не лучше 0.1 ат. %), содержание марганца и кобальта определяется только полуколичественно. Большая неточность в определении кобальта, по-видимому, также связана с наложением рентгеновской линии железа на линию кобальта. Таким образом метод позволяет определять с достаточной точностью содержание основных элементов, и можно сделать вывод от том, что полученный феррит имеет требуемое соотношение количества железа к никелю. Это согласуется с данными атомной эмиссионной спектроскопии образца феррита.

### 2.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-3М на излучении  $\text{CoK}\alpha$ . Дифрактограмма образца представлена на Рис. 4.

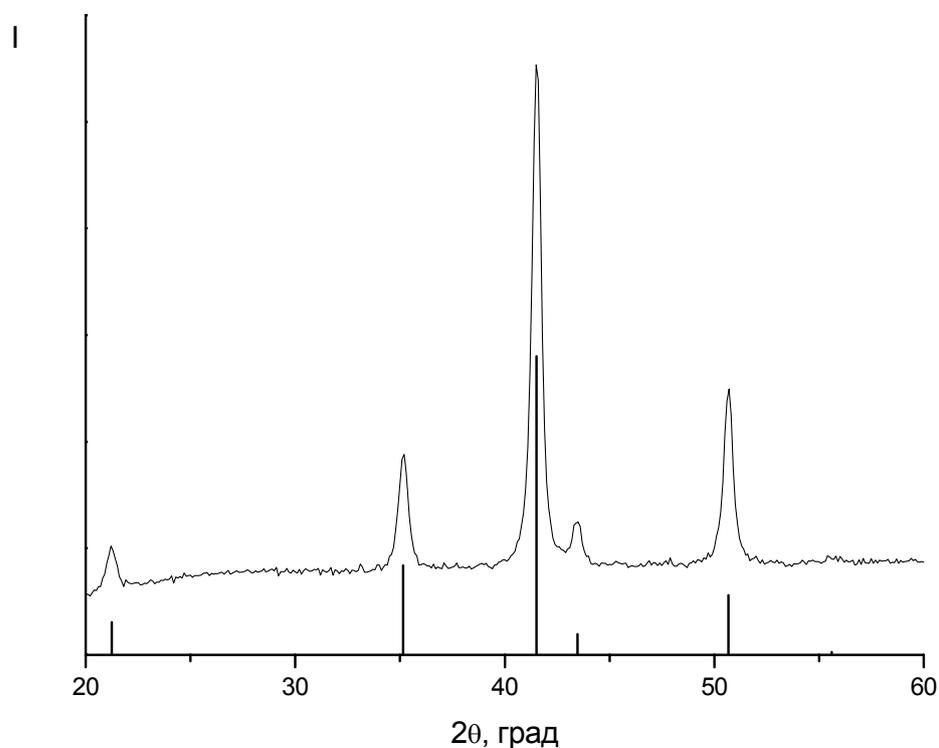


Рис. 4. Дифрактограмма образца полученного феррита (сплошная линия) и литературные данные для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (штрих-диаграмма).

Дифракционные пики на рентгенограмме полностью совпадают с положением дифракционных линий для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , взятых из литературных данных. Отсутствуют какие-либо дополнительные линии. Это свидетельствует о том, что полученный образец представляет собой чистую фазу шпинели. Совпадение линий с никелевым ферритом означает, что соединения имеют практически одинаковые параметры кристаллической решетки, что не удивительно, так как состав синтезированного феррита  $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$  мало отличается от чистого никелевого феррита.

## 2.4. Сенсорные свойства

Полученный феррит был передан в другую научную группу (Румянцевой М.Н.) для изготовления сенсорного элемента. Порошок феррита размешали с терпинеолом и полученную пасту нанесли тонким слоем на чип – тонкую керамическую полоску, на которую с противоположной стороны был нанесен проводящий слой нагревателя. К полоске были припаяны платиновые проволочки – для электронагрева полоски и подачи измерительного тока на наносимую пленку сенсора (Рис. 5). После высыхания пасты через чип пропустили электрический ток, для того чтобы произошел нагрев и припекание пасты с образованием сплошной пленки.



Рис. 5. Увеличенное изображение чипа-сенсора.

Приготовленный таким образом сенсор поместили в реактор, через который пропускали периодически либо ток чистого воздуха, либо воздуха с примесью детектируемого

газа. Был исследован отклик сенсора на примесь  $\text{NO}_2$  и ацетона в воздухе. Сенсор нагревали до различных температур в интервале  $100 - 450^\circ\text{C}$  и одновременно измеряли его электрическое сопротивление.

На Рис. 6 приведен график зависимости электрического сопротивления от времени при изучении сенсорной активности на примесь  $\text{NO}_2$  в концентрации  $0.8 \text{ ppm}$ .

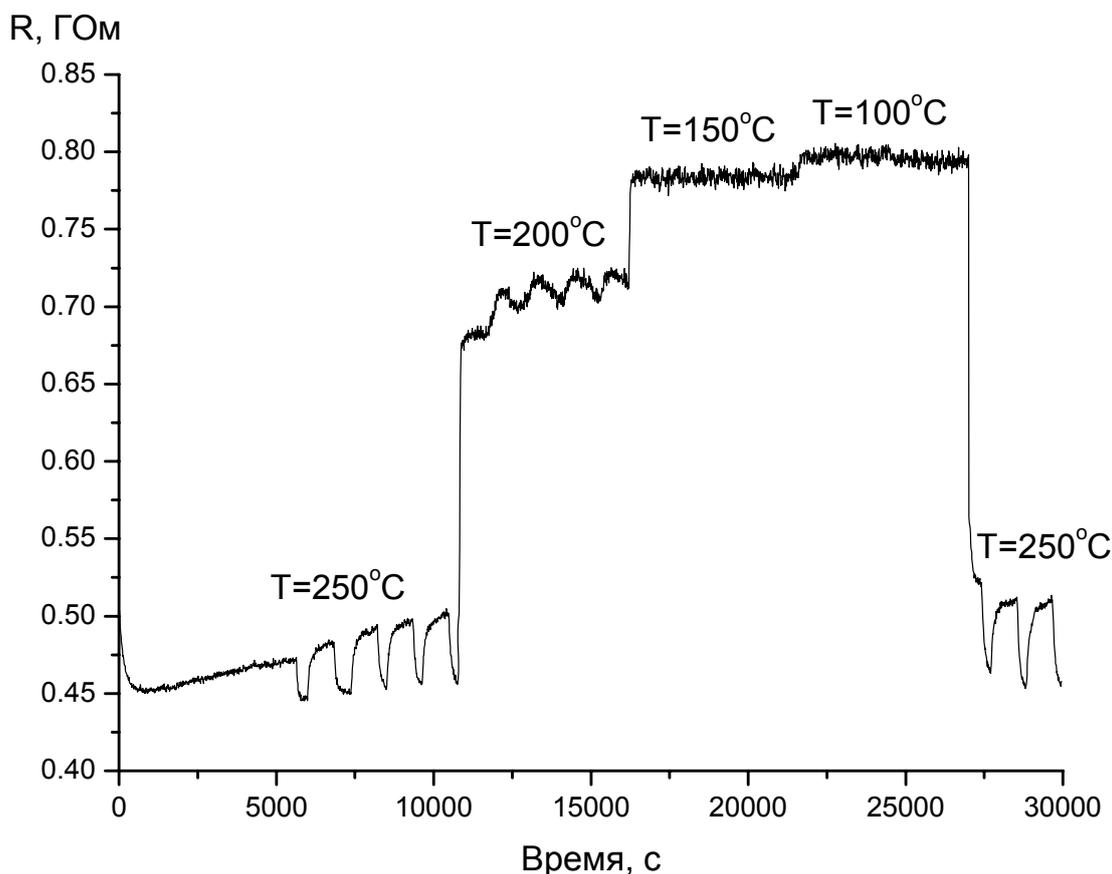


Рис. 6. Электрическое сопротивление сенсорного элемента в зависимости от времени в процессе исследования сенсорного отклика на  $\text{NO}_2$ .

Сначала сенсор нагрели до  $250^\circ\text{C}$  и выдерживали около 1.5 часов при этой температуре, затем периодически меняли чистый воздух на воздух с примесью  $\text{NO}_2$ . При введении диоксида азота электрическое сопротивление сенсора понижалось, при последующем пропускании чистого воздуха – снова увеличивалось (этому соответствуют зубцы на кривой  $R(t)$ ). Затем температуру понизили до  $200^\circ\text{C}$ . Сенсорный отклик при этом уменьшился в 2 раза. При дальнейшем понижении температуры до  $150^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$  сенсорный отклик не наблюдался. Последующее повышение температуры сенсора до  $250^\circ\text{C}$  привело к восстановлению сенсорной активности.

На Рис. 7 приведен график зависимости электрического сопротивления от времени при изучении сенсорной активности на примесь ацетона в воздухе в концентрации 5 ppm. При введении паров ацетона электрическое сопротивление увеличивается, при пропускании чистого воздуха – уменьшается.

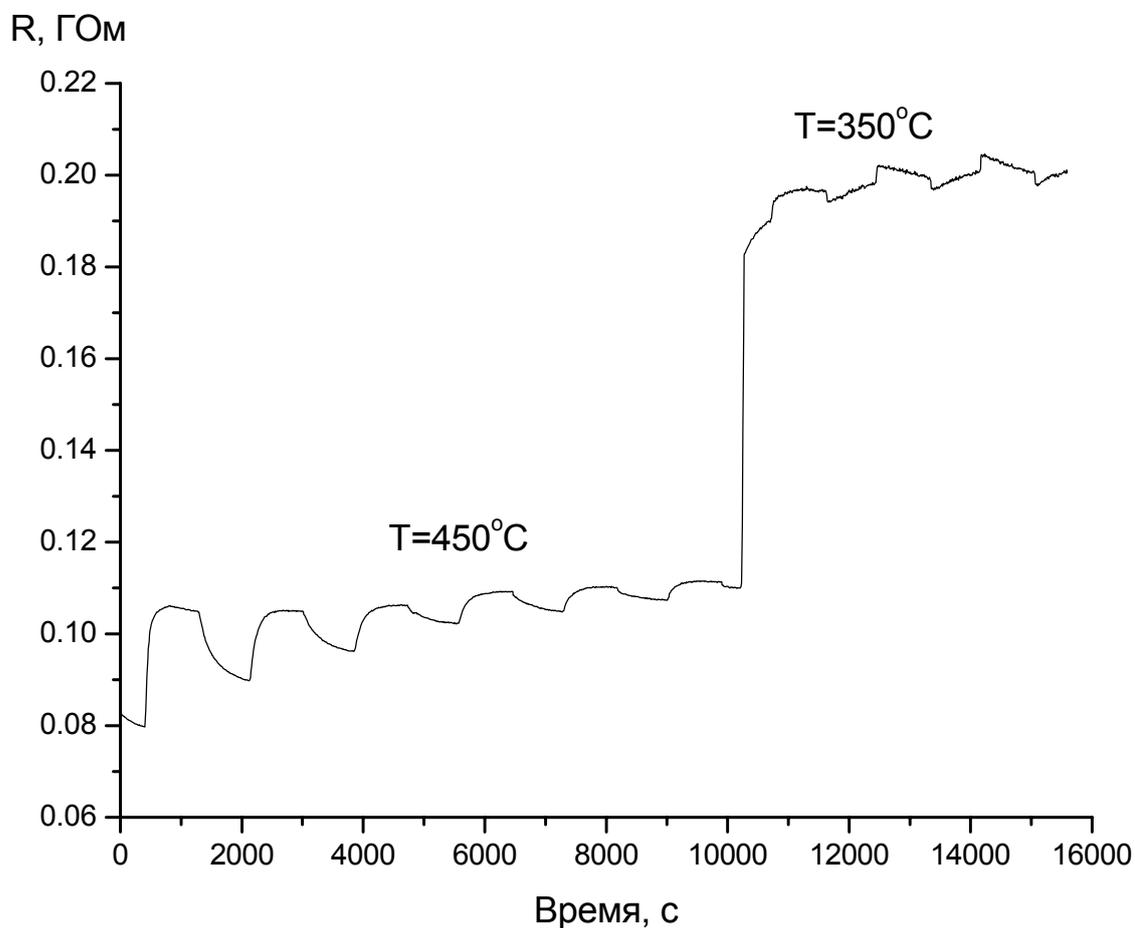


Рис. 7. Электрическое сопротивление сенсорного элемента в зависимости от времени в процессе исследования сенсорного отклика на ацетон.

В процессе взаимодействия феррита с диоксидом азота, по-видимому, происходит его частичное окисление. При этом концентрация носителей заряда увеличивается, так как сопротивление падает. С ацетоном наблюдается обратная картина. Электрическое сопротивление увеличивается – т.е. концентрация носителей заряда уменьшается: ацетон является восстановителем. Все это может свидетельствовать о том, что в исследуемом материале носителями заряда являются положительно заряженные дырки, т.е. это полупроводник p-типа.

### 3. Выводы

Методом пиролиза аэрозоля растворов нитратов синтезирован высокодисперсный порошок феррита состава  $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$ . С помощью рентгенофазового анализа установлено, что продукт представляет собой чистую шпинельную фазу.

Проведено определение элементного состава исходного раствора нитратов и полученного ферритового порошка с использованием методов атомной эмиссионной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Показано, что состав полученного феррита по переходным металлам близок к составу исходного раствора и соответствует номинальному. Установлено, что эти элементы однородно распределены в веществе на микрометровом уровне.

Изучены сенсорные свойства полученного феррита. Выявлена чувствительность электрического сопротивления феррита по отношению к примеси  $\text{NO}_2$  и ацетона в воздухе, характеризующая вещество как полупроводник p-типа.

#### 4. Список литературы

- [1] Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988.
- [2] Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979.
- [3] Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- [4] Bera S., Prince A.A.M., Velmurugan S., Raghavan P.S., Gopalan R., Panneerselvam G., Narasimhan S.V. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 5379-5384.
- [5] Бурухин А.А. Синтез нанокристаллических оксидных материалов из гидротермальных и сверхкритических растворов. Дисс. канд. хим. наук. Москва, 2001.
- [6] Gonzalez-Carreno T., Morales M.P., Serna C.J. // Mater. Lett. 2000. V. 43. P. 97–101.
- [7] Meng W., Li F., Evans D.G., Duan X. // J. Porous Mater. 2004. V. 11. P. 97-105.
- [8] Graf M., Gurlo A., Barsan N., Weimar U., Hierlemann A. // J. Nanopart. Research 2005. P. 45-61.
- [9] Reddi C.V.G., Manorama S.V., Rao V.J. // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 775-778.
- [10] Satyanarayama L., Reddy K.M., Manorama S.V. // Sensors and Actuators B. 2003. V. 89. P. 62-67.
- [11] Rezlescu N., Iftimie N., Rezlescu E., Doroftei C., Popa P.D. // Sensors and Actuators B. 2006. V.114. P.427-432.
- [12] Мазо Г.Н. Методы атомного спектрального анализа. Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 7. С. 31-34.
- [13] Барсуков В.И. Атомный спектральный анализ. М.: Машиностроение-1, 2005
- [14] Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965.
- [15] Химическая энциклопедия. Т.4. М.: «Большая российская энциклопедия», 1995. С. 775-779.
- [16] Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. М.: «Академия», 2006.