

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ НА ИХ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНЕТИЗМ

© 2020 г. О. В. Нестройная¹, И. Г. Рыльцова¹, М. Н. Япрынец¹, О. Е. Лебедева¹ *¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 26.08.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 23.01.2020 г.

Ряд тетраметаллических слоистых двойных гидроксидов, содержащих магний и кобальт в положениях двухзарядных катионов в структуре бруситоподобных слоев, а алюминий и железо — в положениях трехзарядных катионов, синтезировали с использованием трех различных методов: соосаждения, микроволнового и гидротермального синтезов. В качестве осадителя использован раствор гидроксида натрия. Показано, что при синтезе любым из указанных методов формируются хорошо окристаллизованный гидроталькитоподобный слоистый гидроксид и примесная фаза. Сделано заключение, что именно примесная фаза обуславливает магнетизм образцов. Наиболее вероятно, этой фазой является шпинель CoFe_2O_4 .

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, кобальт, железо, магнитные свойства, фаза шпинели

DOI: 10.31857/S0002337X20070106

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) или гидроталькитоподобные соединения — это основные соли со специфической слоистой структурой. Общая формула данного класса соединений — $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, где M^{2+} и M^{3+} — ионы металлов, находящиеся в октаэдрических позициях бруситоподобных слоев, A^{n-} — анионы, которые компенсируют положительный заряд бруситоподобных слоев [1, 2]. Особенности структуры гидроталькитоподобных соединений и разнообразие катионов, которые могут входить в их состав, обеспечивают специфические ионообменные [3], сорбционные [4, 5], электрические [6] и каталитические [7, 8] свойства СДГ и продуктов их термической деструкции. Привлекает внимание возможность получения СДГ, обладающих магнитными свойствами. Такой эффект наблюдается при одновременном введении в систему катионов железа и кобальта [9].

Ранее методом соосаждения при переменном pH был синтезирован ряд MgCo/AlFe -СДГ в карбонатной форме [10]. Было установлено, что только образцы с высоким содержанием железа и кобальта обладают магнитными свойствами, что, вероятнее всего, обусловлено присутствием примесной фазы. Полученные материалы, являющи-

еся, по сути дела, композитными, предложено использовать в качестве магнитных сорбентов [11].

Необходимость введения больших количеств железа и кобальта в состав материалов для получения магнитных образцов отрицательно влияет на кристалличность гидроталькитоподобной фазы.

Настоящее исследование направлено на выбор метода и оптимизацию условий синтеза образцов MgCo/AlFe -СДГ, обладающих магнетизмом при комнатной температуре, при возможно более низком содержании железа и кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источников катионов металлов использовали следующие соли: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Все реактивы были квалификации “ч. д. а.”.

Синтез мультиметаллических СДГ состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_6(\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{NO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ был осуществлен тремя методами: соосаждением при переменном pH, гидротермальным методом и микроволновым методом. Степень замещения магния на кобальт (x) и алюминия на железо (y) варьировали в пределах 10–50 ат. %.

Соосаждение осуществляли путем добавления раствора гидроксида натрия к раствору, содержащему необходимые количества солей. Общая

концентрация ионов металлов в исходной реакционной смеси составляла 1 М, а отношение молярной концентрации двухзарядных ионов к концентрации трехзарядных $[M^{2+}]/[M^{3+}]$ равнялось 3. В процессе синтеза рН смеси доводили до значения 9–10. Полученные осадки подвергали старению под маточным раствором в течение суток при комнатной температуре и двух суток при 98°C. Гидротермальный синтез СДГ проводили в автоклаве Autoclave Engineers Parker при температуре 140°C и давлении 250–304 кПа в течение 2 суток. Для проведения синтеза под действием микроволнового излучения использовался реактор MARS-6 с временем воздействия микроволнового излучения 10 мин и мощностью 700 Вт. Соотношение компонентов в реакционной смеси и значение рН в случае гидротермального и микроволнового методов синтеза были идентичны описанным выше в методике синтеза соосаждением. В дальнейшем для образцов, полученных методами соосаждения, гидротермальным и микроволновым соответственно используются обозначения $MgCoX/AlFeY-c$, $MgCoX/AlFeY-ht$ и $MgCoX/AlFeY-mw$, где X , Y – атомные доли кобальта и железа (в %) среди двух- и трехвалентных металлов, задаваемые при синтезе. Продукты осаждения, полученные всеми тремя методами, отделяли от маточного раствора, образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при 120°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Rigaku (CuK_{α} -излучение) с шагом сканирования по 2θ 0.02°. Изучение морфологии синтезированных СДГ проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM-2100 при рабочем напряжении 200 кВ. Также структуру образцов изучали с использованием дифракции электронов в выбранной области. Элементный состав образцов определяли с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) рентгеновского излучения фирмы EDAX при рабочем напряжении 30 кВ. ИК-спектры синтезированных образцов регистрировали с использованием ИК-фурье-спектрометра Shimadzu IR Prestige 21. Регистрацию осуществляли для смеси образцов с бромидом калия. Способность образцов притягиваться магнитом оценивали с использованием магнита в виде параллелепипеда $49 \times 8 \times 4$ мм, сделанного из сплава Nd–Fe–B.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих исследованиях [10] при синтезе железокобальтсодержащих СДГ в карбонатной форме в качестве раствора-осадителя нами использовалась смесь гидроксида и карбоната натрия. Последующие эксперименты показали, что осаждение только раствором гидроксида натрия

приводит к проявлению магнитных свойств при введении в образцы заметно меньших количеств железа и кобальта. В настоящем исследовании использовали в качестве осадителя гидроксид натрия. В результате преобладающим анионом в образцах СДГ стал нитрат, хотя присутствие карбонатов, источником которых является диоксид углерода из воздуха, также нельзя исключить.

Наличие азота в образцах подтверждается результатами локального рентгеноспектрального анализа (рис. 1). Содержание углерода (в виде карбонатов), возможно, ниже чувствительности метода. В ЭДС-спектрах детектируются все металлы, вводимые при синтезе. Сигналы посторонних элементов отсутствуют. В табл. 1 представлены атомные доли катионов металлов, рассчитанные по данным локального рентгеноспектрального анализа. Из соотношения M^{2+}/M^{3+} следует, что в среднем в образцах, полученных соосаждением, содержание двухзарядных катионов больше, чем в образцах, полученных двумя другими методами. Относительно меньшее количество двухзарядных катионов фиксируется в образцах, полученных микроволновым синтезом.

ИК-спектры всех образцов имеют вид, типичный для гидроталькитоподобных соединений (рис. 2), и подтверждают наличие нитрат-анионов в составе синтезированных материалов. В спектрах наблюдается расщепленная полоса в интервале $1370–1515\text{ см}^{-1}$. Интенсивный пик 1384 см^{-1} обычно относят к антисимметричным валентным колебаниям нитрат-анионов. Появление плеча $1470–1515\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлено снижением симметрии некоторых нитрат-анионов от D_{3h} до C_{2v} , т.е. от “свободных” до монодентатных и/или бидентатных [12]. Согласно литературным данным, в области ниже 1000 см^{-1} проявляются как полосы, отвечающие деформационным колебаниям нитрат-анионов, так и полосы, относящиеся к колебаниям металл-кислород [12–14]. Полосу низкой интенсивности в области $2250–2375\text{ см}^{-1}$ обычно относят к атмосферному CO_2 .

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных различными методами, приведены на рис. 3–5. Во всех случаях фаза СДГ преобладает – на всех дифрактограммах присутствуют семь рефлексов: 003, 006, 009/012, 015, 018, 110 и 113. Наиболее интенсивные и узкие рефлексы наблюдаются на дифрактограммах образцов СДГ, синтезированных в гидротермальных условиях (рис. 4), что свидетельствует о высокой степени кристалличности образцов. Методом Ритвельда были рассчитаны параметры кристаллической решетки СДГ (табл. 1). Параметр c коррелирует с величиной межслоевого расстояния. Расстояния между соседними катионами в бруситоподобном слое характеризуются параметром a [1, 15, 16]. Ожидалось, что введение в структуру бруситоподобных слоев более крупных

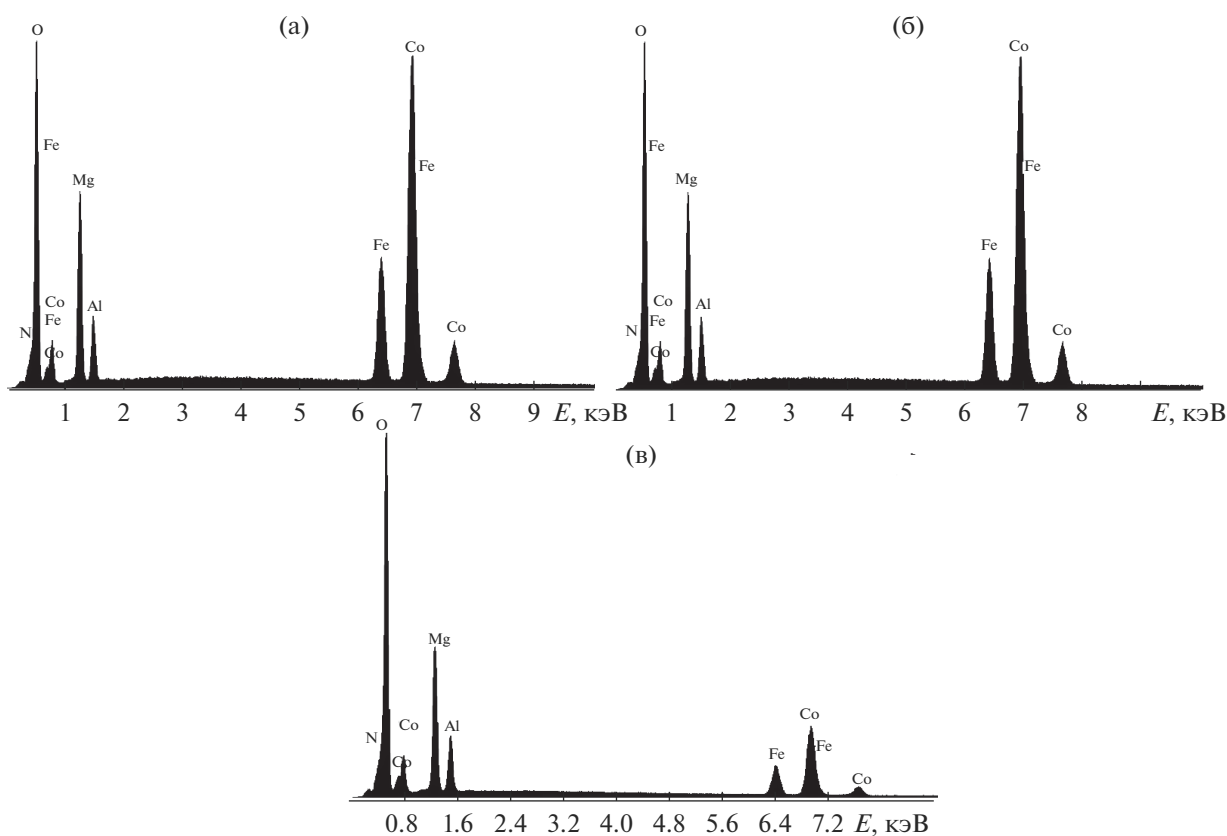


Рис. 1. Результаты локального рентгеноспектрального анализа, полученные с использованием ЭДС, для образцов, синтезированных различными способами: а – MgCo40/AlFe40-с, б – MgCo40/AlFe40-ht, в – MgCo40/AlFe40-mw.

по сравнению с магнием и алюминием катионов кобальта и железа должно приводить к увеличению параметра a . Действительно, такая тенденция прослеживается в сериях СДГ, синтезированных соосаждением и гидротермальным способом (табл. 1): с ростом содержания железа и кобальта увеличивается значение a .

Все синтезированные образцы за исключением MgCo10/AlFe10-mw легко агломерируют под воздействием внешнего магнитного поля и способны притягиваться к магниту. В литературе существуют два противоположных мнения о природе ферромагнетизма кобальт-железных СДГ. В работе [9] показано, что ферромагнетизм при комнатной температуре наблюдался только для образцов, содержащих более 50 ат. % кобальта и железа в позициях двух- и трехзарядных катионов соответственно. Авторы объясняют ферромагнетизм полученных СДГ сосуществованием ферромагнитных взаимодействий $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ и антиферромагнитных взаимодействий $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$. Однако авторы [17] опровергают это заключение, полагая, что магнетизм при комнатной температуре в подобных системах может быть обусловлен присутствием примесей аморфных фаз, таких как ферригидрит

(FeOОН) или наночастицы оксидов железа (маггемита и магнетита), которые могут не детектироваться с помощью РФА.

Результаты настоящего исследования согласуются с мнением авторов [17]. Большинство синтезированных нами образцов не являются однофазными продуктами. На дифрактограммах образцов присутствуют рефлексы примесной фазы, и есть основания полагать, что магнитные свойства обусловлены ее наличием. Действительно, рефлексы примесной фазы наименее выражены на дифрактограммах образцов, полученных микроволновым синтезом, и синтезированный этим методом образец с низким содержанием железа и кобальта магнитом не притягивается.

Вопрос о природе фазы, придающей образцам магнитные свойства, является дискуссионным. Сравнение дифрактограмм синтезированных образцов со стандартными данными позволяет предположить, что примесная фаза представляет собой CoFe_2O_4 (PDF2 00-001-1121). Структура шпинели с отражениями 111, 220, 311 и 511 достаточно отчетливо идентифицирована на дифрактограммах образцов, полученных методом соосаждения. В пользу образования шпинели свидетельствует также тот факт, что трехметаллические СДГ, со-

Таблица 1. Атомные доли катионов металлов и параметры кристаллической решетки фазы СДГ

Образец	Атомные доли катионов*				M^{2+}/M^{3+}	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$
	Mg^{2+}	Co^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}			
MgCo10/AlFe10- <i>c</i>	0.682	0.096	0.191	0.031	3.50	23.88	3.09
MgCo20/AlFe20- <i>c</i>	0.604	0.173	0.172	0.052	3.48	24.14	3.09
MgCo30/AlFe30- <i>c</i>	0.512	0.258	0.145	0.085	3.35	23.84	3.09
MgCo40/AlFe40- <i>c</i>	0.435	0.338	0.117	0.109	3.41	24.00	3.10
MgCo50/AlFe50- <i>c</i>	0.382	0.388	0.101	0.128	3.36	23.93	3.12
MgCo10/AlFe10- <i>ht</i>	0.672	0.091	0.203	0.035	3.22	23.88	3.03
MgCo20/AlFe20- <i>ht</i>	0.595	0.168	0.186	0.051	3.21	23.97	3.09
MgCo30/AlFe30- <i>ht</i>	0.524	0.225	0.172	0.079	2.97	23.93	3.09
MgCo40/AlFe40- <i>ht</i>	0.447	0.306	0.139	0.109	3.04	24.02	3.10
MgCo50/AlFe50- <i>ht</i>	0.366	0.382	0.126	0.127	2.97	23.94	3.12
MgCo10/AlFe10- <i>mw</i>	0.633	0.102	0.228	0.037	2.78	23.30	3.07
MgCo20/AlFe20- <i>mw</i>	0.572	0.187	0.179	0.062	3.14	24.53	3.10
MgCo30/AlFe30- <i>mw</i>	0.486	0.264	0.161	0.089	3.00	23.83	3.08
MgCo40/AlFe40- <i>mw</i>	0.449	0.295	0.147	0.108	2.92	23.49	3.10
MgCo50/AlFe50- <i>mw</i>	0.345	0.400	0.116	0.138	2.93	23.48	3.07

* Рассчитано по данным ЭДС.

держат только железо или только кобальт, не магнитны.

Известно, что шпинель $CoFe_2O_4$ демонстрирует ферромагнитное поведение при комнатной температуре [18]. Формирование подобных структур в условиях синтеза, описанных в данной работе, воз-

можно. Так, авторы [19] сообщают, что при соосаждении раствором гидроксида натрия из водных растворов хлоридов $Co(II)$ и $Fe(III)$, взятых в мольном соотношении 1 : 2, при $80^\circ C$ возможно образование $CoFe_2O_4$. В работе [18] описан синтез наночастиц шпинели $CoFe_2O_4$ гидротермальным методом

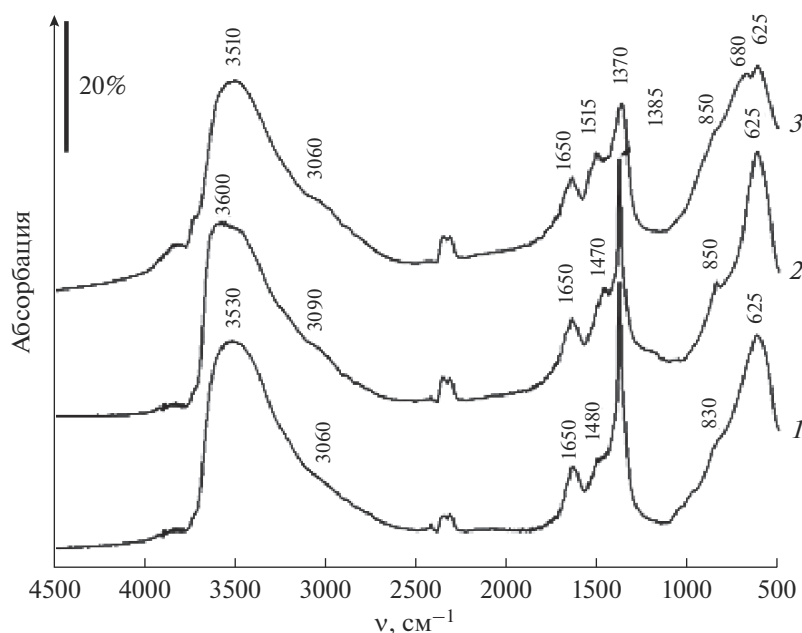


Рис. 2. ИК-спектры образцов, синтезированных различными способами: 1 – MgCo40/AlFe40-*c*, 2 – MgCo40/AlFe40-*ht*, 3 – MgCo40/AlFe40-*mw*.

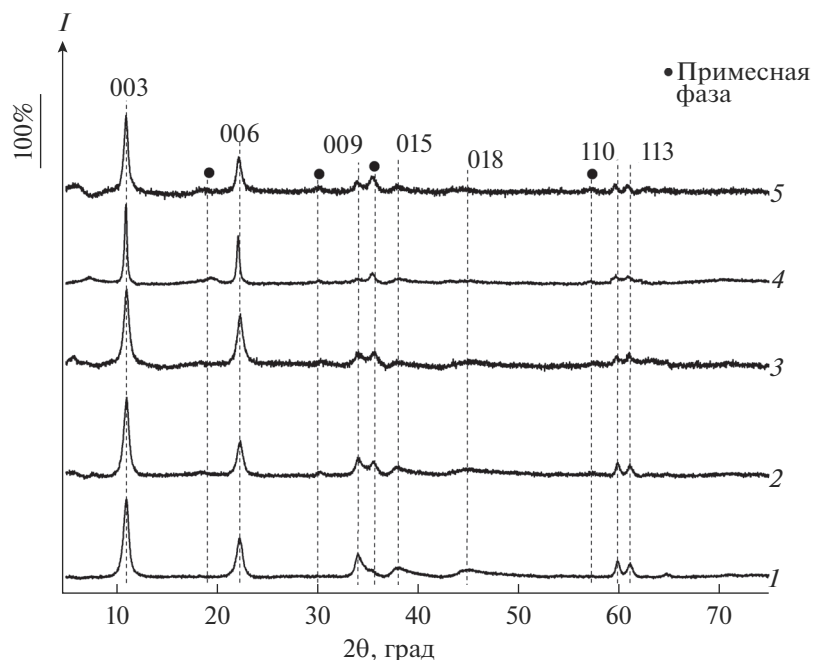


Рис. 3. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов, синтезированных соосаждением: 1 – $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}$, 2 – $\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}$, 3 – $\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}$, 4 – $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$, 5 – $\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}$.

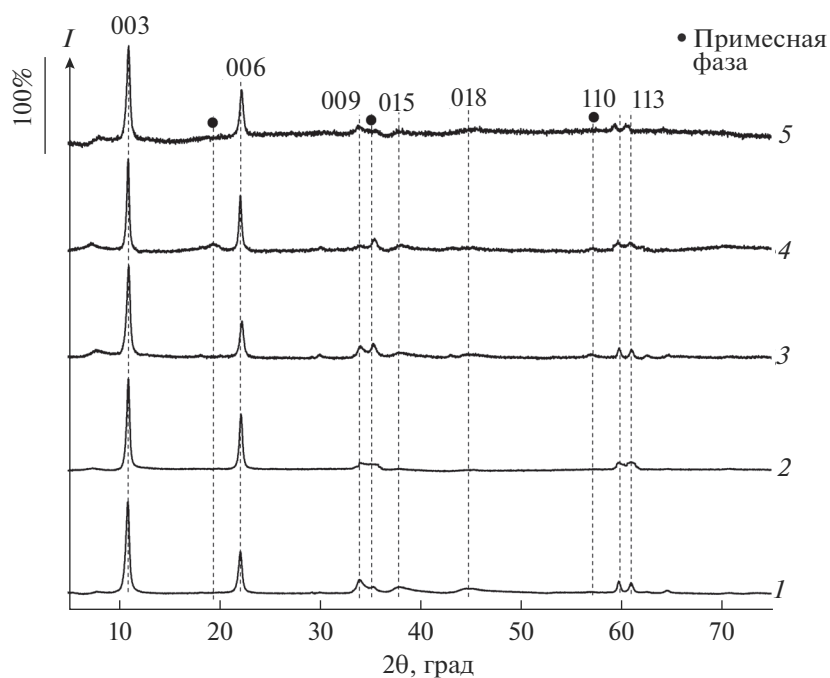


Рис. 4. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов, полученных гидротермальным синтезом: 1 – $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}$, 2 – $\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}$, 3 – $\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}$, 4 – $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$, 5 – $\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}$.

при различных температурах от 90 до 180°C с использованием ацетата кобальта(II) и хлорида железа(III) в качестве источников катионов металлов и гидроксида калия в качестве осадителя.

Морфологию синтезированных в настоящей работе образцов оценивали методом ПЭМ. Для

образцов, полученных всеми тремя методами, удалось зафиксировать агрегаты пластинчатых частиц, в том числе и гексагональной формы, характерные для СДГ (рис. 6). Наряду с ними наблюдаются кристаллы иной формы. Дифракционная картина выделенной области этой при-

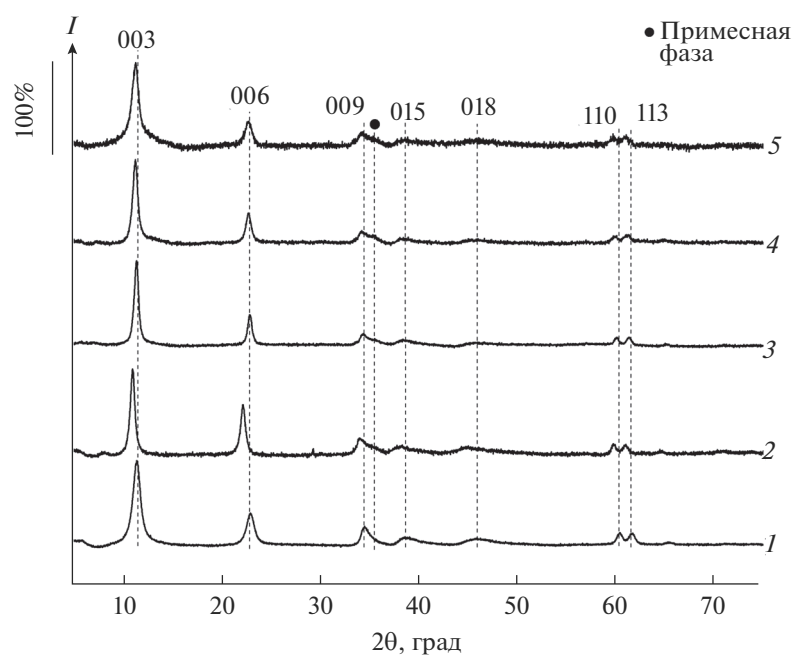


Рис. 5. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов, полученных микроволновым синтезом: 1 – $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}$, 2 – $\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}$, 3 – $\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}$, 4 – $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$, 5 – $\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}$.

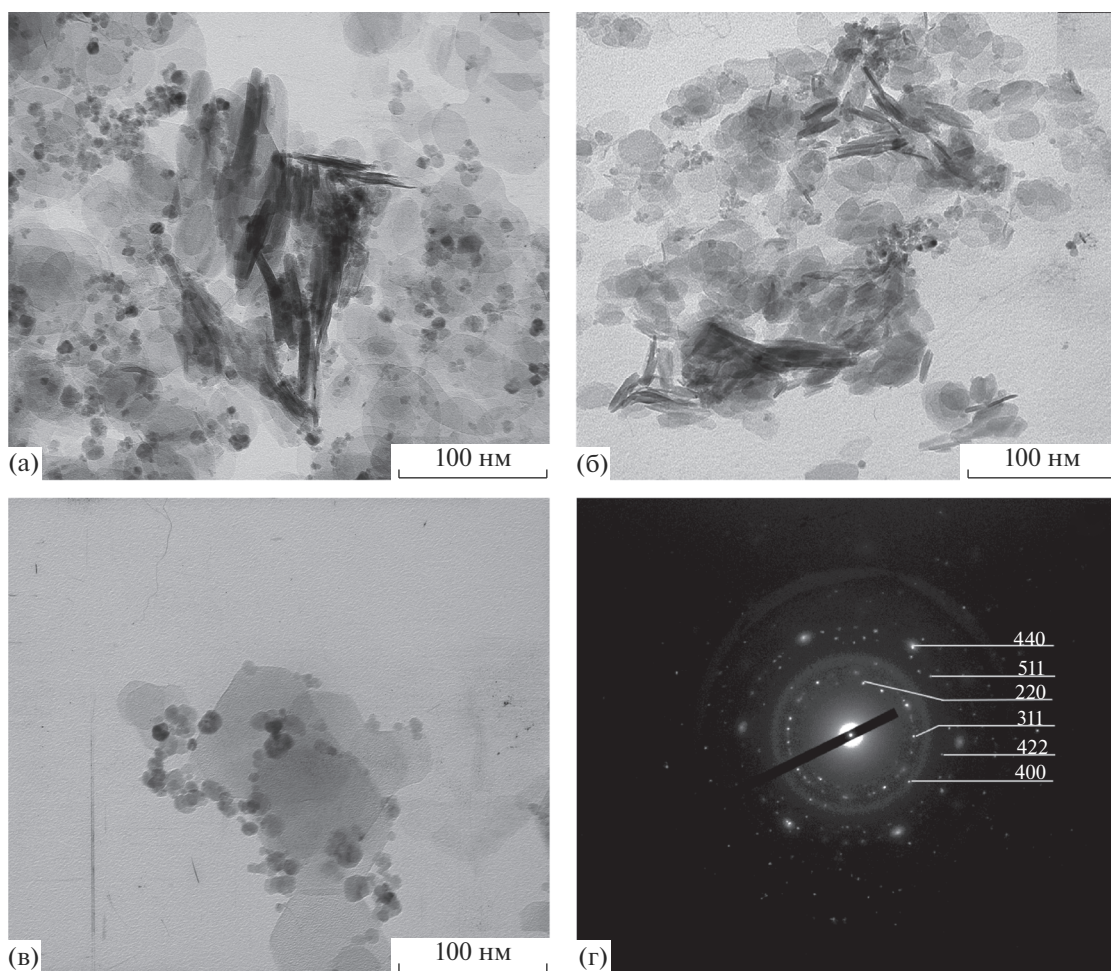


Рис. 6. Снимок ПЭМ образцов, синтезированных различными способами: а – $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40-c}$, б – $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40-mw}$, в – $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40-ht}$, г – дифракция в выделенной области для частиц примесной фазы (CoFe_2O_4).

месной фазы для образца MgCo₄₀/AlFe₄₀-ht представлена на рис. бг. Дифракционные кольца были проиндексированы как 220, 311, 400, 422, 511 и 440, что соответствует кубической гранцентрированной решетке шпинели и согласуется с данными РФА. По всей вероятности, осаждение смесью гидроксида и карбоната натрия, практиковавшееся нами в предыдущих исследованиях [10], в меньшей степени способствует формированию шпинельной фазы из-за осаждения основных карбонатов железа и кобальта. Отказ от введения в систему карбонатов в настоящей работе привел к формированию магнитной фазы при более низких содержаниях железа и кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез материалов, содержащих MgCo/AlFe-СДГ, возможен как соосаждением, так и гидро-термальным или микроволновым методами. При использовании в качестве осадителя гидроксида натрия появление у образцов магнитных свойств происходит при более низком содержании железа и кобальта, чем это наблюдалось при гидроксидно-карбонатном осаждении. Магнитные свойства синтезированных материалов, вероятно, обусловлены присутствием примесной фазы шпинели CoFe₂O₄. При одинаковых составах реакционной смеси относительно меньшее количество шпинельной фазы образуется в ходе микроволнового синтеза. Хорошо окристаллизованная фаза СДГ в нитратной форме образуется при использовании всех трех методов синтеза.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках гранта № 18-29-12103 мк.

Авторы выражают благодарность ЦКП “Технологии и материалы” НИУ “БелГУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cavani F., Trifirò F., Vaccari A.* Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties And Applications // *Catal. Today*. 1991. V. 11. P. 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
2. *Третьяков Ю.Д., Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Синтез функциональных нанокмозитов на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 9. С. 974–998.
3. *Rives V., Arco M., Martín C.* Intercalation of Drugs in Layered Double Hydroxides and Their Controlled Release: A Review // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 88–89. P. 239–269. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.002>
4. *Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X., Hou W., Wang L., Sun Y.* Sorption of metal Cations on Layered Double Hydroxides // *Colloids Surf., A*. 2013. V. 433. P. 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.006>
5. *Goha K.-H., Lima T.-T., Dong Z.* Application of Layered Double Hydroxides for Removal of oxyanions: A Review // *Water Res.* 2008. V. 42. P. 1343–1368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>
6. *Wang W., Zhang N., Shi Z., Ye Z., Gao Q., Zhi M., Hong Z.* Preparation of Ni-Al Layered Double Hydroxide Hollow Microspheres for Supercapacitor Electrode // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 338. P. 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.024>
7. *Fan G., Li F., Evans D.G., Duan X.* Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7040–7066. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>
8. *Tanasoi S., Mitran G., Tanchoux N., Cacciaguerra T., Fajula F., Sandulescu I., Tichit D., Marcua I.-C.* Transition Metal-containing Mixed Oxides Catalysts Derived from LDH Precursors for Short-Chain Hydrocarbons Oxidation // *Appl. Catal., A*. 2011. V. 395. P. 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.028>
9. *Li Q., Xing L., Lu X., Li N., Mingxiang X.* Magnetic Properties of Mg/Co(II)–Al/Fe(III) Layered Double Hydroxides // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. V. 52. P. 46–49. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.12.014>
10. *Рыльцова И.Г., Нестройная О.В., Лебедева О.Е., Воронцова О.А., Косова Н.И., Курзина И.А.* Синтез и изучение новых слоистых двойных гидроксидов магния-кобальта-железа со структурой гидроталькита // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. № 12. С. 1652–1659. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120216>
11. *Рыльцова И.Г., Тарасенко Е.А., Нестройная О.В., Лебедева О.Е.* Сорбционные свойства MgCo/AlFe слоистых двойных гидроксидов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. № 3. С. 305–314. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/747>
12. *Xu Z.P., Zeng H.C.* Decomposition Pathways of Hydroxide-like Compounds Mg_{1-x}Al_x(OH)₂(NO₃)_x · nH₂O as a Continuous Function of Nitrate Anions // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. № 12. P. 4564–4572. <https://doi.org/10.1021/cm010347g>
13. *Sefiel E.M., Popovici E., Mertens M., Cool P., Vansant E.F.* Infrared and Raman Spectroscopic Study of Sn-containing Zn/Al-Layered Double Hydroxides // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2008. V. 10. P. 3477–3481.
14. *Klopprogge J.T., Wharton D., Hickey L., Frost R.L.* Infrared and Raman Study of Interlayer Anions CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and ClO₄⁻ in Mg/Al-Hydrotalcite // *Am. Mineral.* 2002. V. 87. P. 623–629. <https://doi.org/10.2138/am-2002-5-604>
15. *Evans D.G., Slade R.C.T.* Structural Aspects of Layered Double Hydroxides // *Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding* / Eds. Duan X., Evans D.G. V. 119. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. P. 1–87. https://doi.org/10.1007/430_005
16. *Rozov K.B., Berner U., Kulik D.A., Diamond L.W.* Solubility and Thermodynamic Properties of Carbonate-

- bearing Hydrotalcite–pyroaurite Solid Solutions with a 3 : 1 Mg/(Al + Fe) Mole Ratio // *Clays Clay Miner.* 2011. V. 59. № 3. P. 215–232.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590301>
17. *Abellen G., Carrasco J., Coronado E.* Room Temperature Magnetism in Layered Double Hydroxides due to Magnetic Nanoparticles // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 14. P. 7828–7830.
<https://doi.org/10.1021/ic400883k>
18. *Liu W., Chan Y., Cai J., Leung C., Mak C., Wong K., Zhang F., Wu X., Qi X.D.* Understanding the Formation of Ultrafine Spinel CoFe_2O_4 Nanoplatelets and Their Magnetic Properties // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 104306.
<https://doi.org/10.1063/1.4765033>
19. *Roy P., Manjura H.S., Liba S.I., Choudhury S.* Investigation of Various Magnetic Features of Spinel Type Cobalt Ferrite (CoFe_2O_4) Nanoparticles Tuned by Annealing Temperature // *AIP Advances.* 2018. V. 8. P. 105124.
<https://doi.org/10.1063/1.5040890>