

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 68.43.-h, 75.75.Cd, 81.05.Rm, 81.70.Pg, 82.80.Ej

Структурні, морфологічні та магнетні властивості мезопористого магеміту, синтезованого цитратною методою

В. О. Коцюбинський, А. Б. Груб'як, В. В. Мокляк*,
В. М. Пилипів, Р. П. Лісовський*

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76025 Івано-Франківськ, Україна
*Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Мезопористий магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ одержано методою термічного розкладання ксерогелю цитрату заліза. Досліджено вплив молярної концентрації прекурсорів у водному розчині на пористість, морфологію і магнетну структуру магеміту та запропоновано модель його формування. Результати роботи уможливили визначити умови одержання магнетних наноматеріалів (мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) з наперед заданими структурними та морфологічними характеристиками.

Мезопористий магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ синтезований методом термічного розкладання ксерогелю цитрата заліза. Исследовано влияние молярной концентрации прекурсоров в водном растворе на пористость, морфологию и магнитную структуру маггемита, а также предложена модель его формирования. Результаты работы позволили определить условия получения магнитных наноматериалов (мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с предварительно заданными структурными и морфологическими характеристиками.

Mesoporous maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is synthesized by thermal decomposition of iron citrate xerogel. The influences of the precursors' molar concentration in aqueous solution on the maghemite porosity, its morphology and magnetic structure are investigated. The model of mesoporous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formation is presented. The results make possible to determine the conditions for fabrication of magnetic nanomaterials (mesoporous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) with predetermined structural and morphological characteristics.

Ключові слова: мезопористий магеміт, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетні наноматеріали, адсорбційна порометрія, Мессбауєрова спектроскопія.

(Отримано 12 березня 2014 р.; остаточн. варіант — 13 жовтня 2014 р.)

1. ВСТУП

Розроблення нових способів одержання нанодисперсних чи наноструктурованих оксидів заліза дозволило створити матеріали з новими функціональними властивостями, що використовуються як електроди електрохімічних джерел струму [1], компоненти магнетних рідин [2], контрастних матеріалів для магнеторезонансної томографії [3], біологічних маркерів [4], систем сепарації біологічних об'єктів і токсинів [5]. На сьогодні особливий інтерес викликають біомедичні перспективи застосування феромагнетних наночастинок магнетиту Fe_3O_4 та магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для лікування раку методом гіпертермії [6] та цільової доставки ліків [7]. Практична реалізація таких завдань передбачає розроблення методик синтезу оксидних фаз заліза, що дозволяють одночасно контролювати їх магнетні та морфологічні характеристики. Зокрема, при реалізації гіпертермічного впливу критично важливим є обмеження локального збільшення температури в організмі людини до 44–45°C, що може забезпечуватися використанням наночастинок оксидів заліза, для яких при цих умовах відбувається перехід у парамагнетний стан. Передбачається застосування магнетиту чи магеміту у вигляді стабілізованого водного розчину наночастинок з розмірами 5–15 нм, одержаних методами осадження [8] чи синтезу в мікроемульсіях [9]. Водночас, для низки інших потенційних практичних застосувань (перенесення ліків, екологічні реагенти, електроди хімічних джерел струму) важливим є збільшення площі поверхні наноматеріалу чи формування пористої структури із заданими характеристиками [10]. Зокрема, синтезований гідротермальним методом мезопористий $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з питомою площею поверхні 36 м²/г пропонується як перспективний матеріал для очищення стічних вод [11]. Мезопористий матеріал $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, синтезований шляхом осадження наночастинок магеміту в матрицю силікагелю, з питомою площею поверхні > 200 м²/г і контрольованим розміром пор апробується для сепарації генів [12]. Авторами [13] розроблено темплатний метод одержання мезопористого композитного матеріалу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ для біохімічних та медичних застосувань.

Таким чином, враховуючи різноманітність галузей використання наноструктурованих оксидів заліза, ключовим стає питання розроблення простої та відтворюваної методи синтезу, яка уможливила би контролювати фазовий склад, морфологію та магнетні властивості матеріалу.

Представлену роботу присвячено встановленню взаємозв'язків між умовами цитратної золь-гель-синтезу та характеристиками мезопористого магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2. СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТОГО γ -Fe₂O₃ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На першому етапі синтези одержували ксерогель цитрату заліза шляхом повільного змішування з неперервним перемішуванням водних розчинів Fe(NO₃)₃·9H₂O та C₆H₈O₇·H₂O та наступним висушуванням колоїдного розчину на повітрі протягом 5 днів при 60°C. Гідрати цитрату заліза, одержані за умови різних молярних концентрацій прекурсорів, відпалювали на повітрі при 125, 150, 175, 200, 225 та 250°C впродовж 1 год. При цьому відбувалися реакції деструкції ксерогелю цитрату заліза та формування фази оксиду заліза. Одержано 5 серій зразків, які відрізнялись молярною концентрацією водних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти (0,025 М, 0,05 М, 0,1 М, 0,3 М та 0,5 М з відповідним позначенням серій) при збереженні рівності молярного співвідношення між самими прекурсорами.

Аналізи фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів виконували з використанням дифрактометра Rigaku D/Max 2200 PC Ultima III у випроміненні мідної аноди. Дериватографічні дослідження здійснювалися за допомогою термічного аналізатора STA 499 F3 JUPITER. Морфологічні характеристики одержувалися методом адсорбції азоту на сорбометрі Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Мессбауєрові дослідження виконано за допомогою спектрометра MS-1104Em з використанням ізотопу ⁵⁷Co в матриці Cr з активністю 50 мКі. Калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно α -Fe. Поверхня зразків аналізувалася з використанням сканівного електронного мікроскопа SUPRA 40-25-50.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відпал за температури 125°C рентгеноаморфного ксерогелю цитрату заліза веде для випадку всіх серій до формування ультрадисперсного магеміту (рис. 1), причому збільшення температури термообробки в діапазоні 125–250°C не впливає на фазовий склад матеріалу. Застосовуючи формулу Дебая–Шеррера, було простежено зміни розмірів області когерентного розсіяння (ОКР) для зразків γ -Fe₂O₃ від температури. Розрахунки виконувались на основі визначення ширини рефлексів (220), (311) та (511). На температурній залежності розмірів ОКР для зразків серій 0,3М та 0,5М спостерігаються локальні мінімуми в діапазоні 175–200°C. Розміри ОКР для зразків серій 0,025 М, 0,05 М, 0,1 М, 0,3 М, відпалених в діапазоні температур 125–250°C, становлять 6–9 нм, тоді як для серії 0,5М — 10–11 нм.

За результатами термогравіметричних досліджень (рис. 2) втрата

маси в температурному інтервалі 20–700°C для зразка 0,3 М становить 81%, для зразка 0,5 М — 83,5%. Залежності втрати маси від температури при розкладанні гідрату цитрату заліза в процесі нагрівання обох зразків є однотипними. В температурному інтервалі 20–148°C спостерігається монотонна втрата маси, пов'язана з вилученням води та початком процесу розкладання цитрату заліза і формуванням фази оксиду заліза за 125°C.

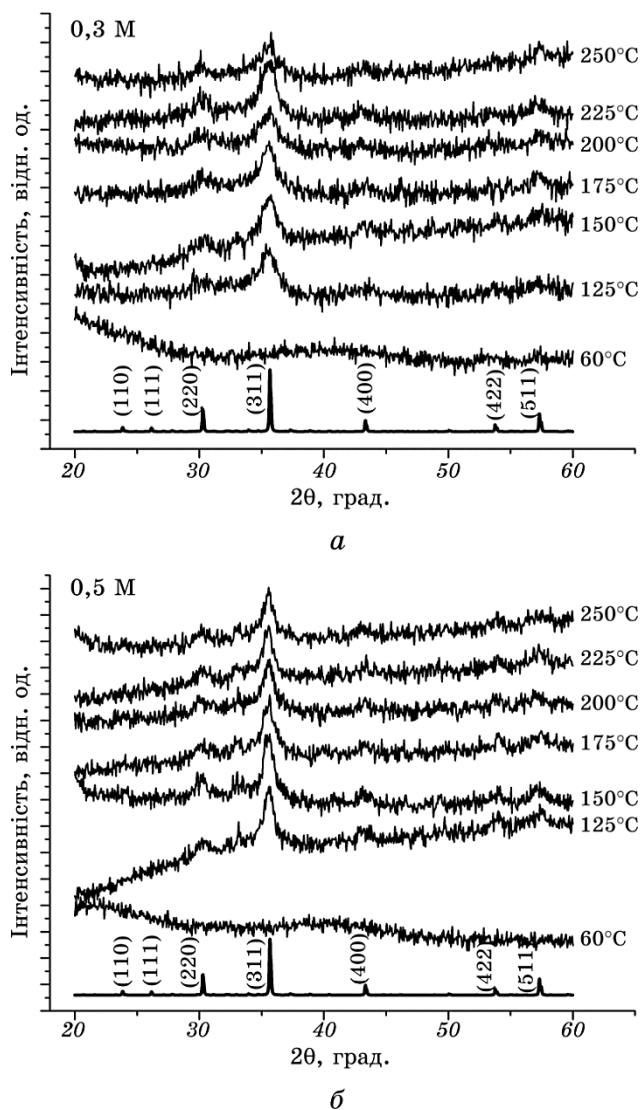


Рис. 1. Дифрактограми зразків мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ серій 0,3 М (а) і 0,5 М (б) та еталонні дифрактограми магеміту (ICSD#70048).

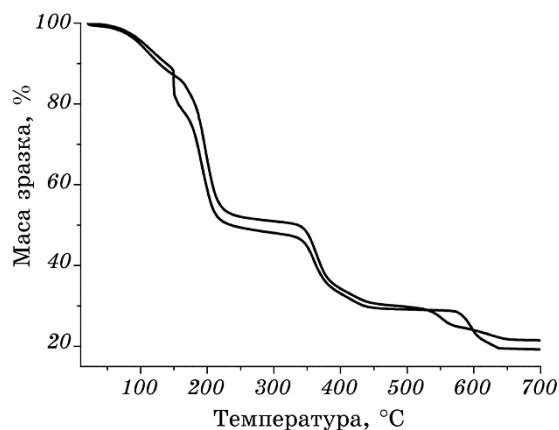


Рис. 2. Результати термогравіметричної аналізи зразків серій 0,3 М та 0,5 М.

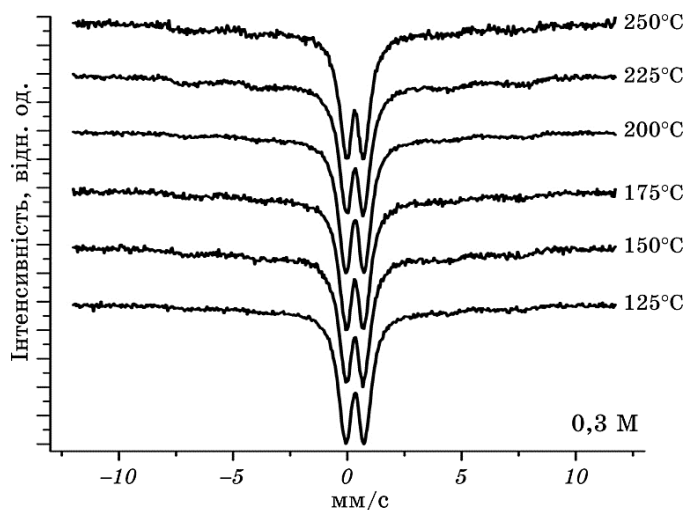
Основний етап втрати маси зразків усіх серій відбувається в температурному інтервалі 148–350°C; інтегральна втрата маси в цьому діапазоні температур для зразка 0,3 М складає 36,8%, для 0,5 М — 38,4%. Стрибокподібна втрата маси для обох зразків фіксується в діапазоні температур 148,5–150°C, причому для зразка 0,5 М цей процес відбувається при нижчій температурі, і втрата маси є порівняно більшою: 11% для 0,5 М та 5,1% для 0,3 М. Така поведінка пояснюється переходом пентагідрату цитрату заліза $C_6H_5O_7Fe \cdot 5H_2O$ в тригідрат $C_6H_5O_7Fe \cdot 3H_2O$. Зіставляючи результати термогравіметрії та рентгеноструктурної аналізи, можна стверджувати, що в температурному діапазоні 125–250°C процес термічного розкладання ксерогелю гідрату цитрату заліза відбувається просторово неоднорідно. Области, де розкладання вже відбулося і сформувалися зародки фази магеміту, співіснують з областями цитрату заліза. При цьому втрата маси становить близько 50%, що відповідає як видаленню води, інкапсульованої в гелі, так і дегідратації цитрату заліза. Завершальна декомпозиція ксерогелю відбувається в інтервалі температур 250–350°C, причому втрата маси зразків серій 0,3 М та 0,5 М становить 51% та 48%, що узгоджується з розрахованими значеннями для утворення оксиду тривалентного заліза. За температур вищих 350°C відбувається ущільнення структури матеріалу з наступним перебігом фазового переходу магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ –гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для Мессбауєрових спектрів зразків усіх серій характерним є домінування дублетної складової, яка відповідає йонам Fe^{3+} в парамагнетному стані. Варто відзначити, що збільшення температури відпалу мало впливає на відносний вміст у спектрах складових, які є результатом резонансного поглинання γ -квантів ядрами йонів Fe^{3+} .

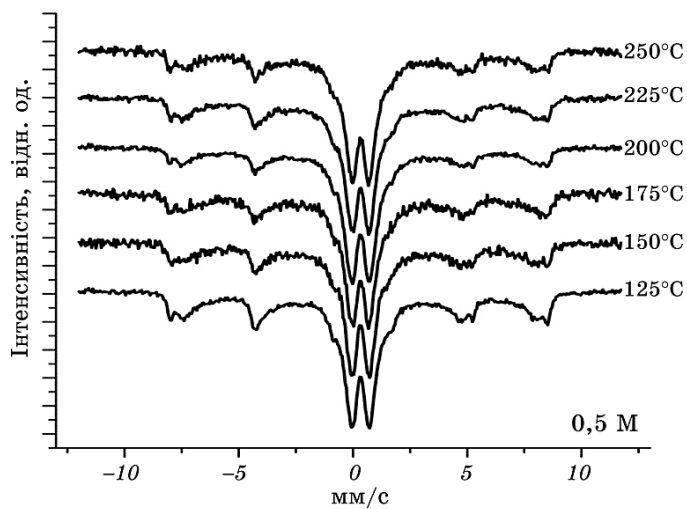
в магнетовпорядкованому стані.

Для зразків серії 0,3 М магнетовпорядкована фаза фіксується тільки якісно за температур відпалу 225 та 250°C (рис. 3, *a*), тоді як спектри матеріалів, одержаних при умові молярної концентрації прекурсорів 0,5 М, є суперпозицією розширених секстиплетів та дублетних компонент (рис. 3, *б*).

Присутність парамагнетної складової Мессбауєрових спектрів



a



б

Рис. 3. Мессбауєрові спектри зразків мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ системи 0,3 М (*a*) та 0,5 М (*б*).

пояснюється проявами явища суперпарамагнетизму [14]. Розмір частинок, при якому відбувається перехід у суперпарамагнетний стан визначається при даній температурі константою магнетної анізотропії, яка також є розмірно чутливим параметром і збільшується від значення $4,7 \cdot 10^3$ Дж/м³ для об'ємного зразка [15] до величин порядку 10^5 – 10^6 Дж/м³ для наночастинок γ -Fe₂O₃ [16].

Літературні дані про розміри наночастинок магеміту, для яких при кімнатній температурі відбувається перехід в суперпарамагнетний стан, є неоднозначними, що пояснюється труднощами в синтезі розмірно однорідних матеріалів, проте узагальнюючи їх можна стверджувати, що критичне значення лежить у діапазоні 5–15 нм.

В усіх випадках парамагнетна складова Мессбауєрових спектрів представлялася як суперпозиція двох дублетних компонент № 1 і № 2 з близькими значеннями величин ізомерного зсуву $\delta = 0,33 \pm 0,05$ мм/с та відмінними значеннями квадрупольного розщеплення: $\Delta = 0,71$ мм/с та $\Delta = 0,98$ мм/с для зразків серії 0,3 М і $\Delta = 0,57$ мм/с та $\Delta = 0,92$ мм/с для зразків серії 0,5 М (рис. 4). Наявність у спектрі двох дублетних компонент з різними значеннями квадрупольного розщеплення пояснюється різницею в ближньому оточенні ядер Fe⁵⁷, які знаходяться в кристалічно нееквівалентних позиціях. Відповідно до калібрування ізомерних зсувів йони Fe³⁺ в досліджуваних зразках перебувають у високоспіновому стані [17]. Величини характеристичних параметрів першої дублетної компоненти для спектрів обох серій зразків узгоджуються з літературними даними, одержаними для наночастинок γ -Fe₂O₃ у суперпарамагнетному стані [18].

Формування фази магеміту внаслідок термічного розкладання цитрату заліза відбувається просторово неоднорідно за умови одночасного відпалу та диспергування частинок матеріалу. При цьому ймовірними стають прояви реконструкційних ефектів на поверхні наночастинок магеміту, пов'язані із формуванням проміжних приповерхневих структур та включенням до них домішкових атомів [19]. Накопичення в приповерхневій області домішок та структурних дефектів викликати зменшення симетрії ближнього оточення йонів Fe³⁺, що супроводжуватиметься збільшенням величини квадрупольного розщеплення компонент Мессбауєрових спектрів. Таким чином, друга дублетна компонента парамагнетної складової Мессбауєрових спектрів зразків обох серій відповідає йонам Fe³⁺, які перебувають у несиметричному ближньому оточенні в приповерхневих шарах суперпарамагнетних частинок γ -Fe₂O₃.

Було простежено залежність зміни інтегральної інтенсивності обох дублетних компонент парамагнетної складової Мессбауєрових спектрів (дублети № 1 та № 2) зразків серій 0,3 М та 0,5 М від температури відпалу (рис. 5). Припускалось, що внесок кожної з дублетних компонент в інтегральну інтенсивність Мессбауєрового спе-

ктуру пропорційний відносній кількості ядер ^{57}Fe , які перебувають у внутрішніх чи приповерхневих шарах частинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Встановлено, що з ростом температури відпалу відносна інтегральна інтенсивність другої дублетної компоненти спектрів зразка 0,5 М спочатку збільшується, досягаючи максимуму для температури відпалу 200°C , після чого спостерігається її різкий спад з наступною стабілізацією (рис. 5, а). Для зразка 0,3 М, одержаного після відпалу за температури 125°C , зафіксовано збільшення інтегра-

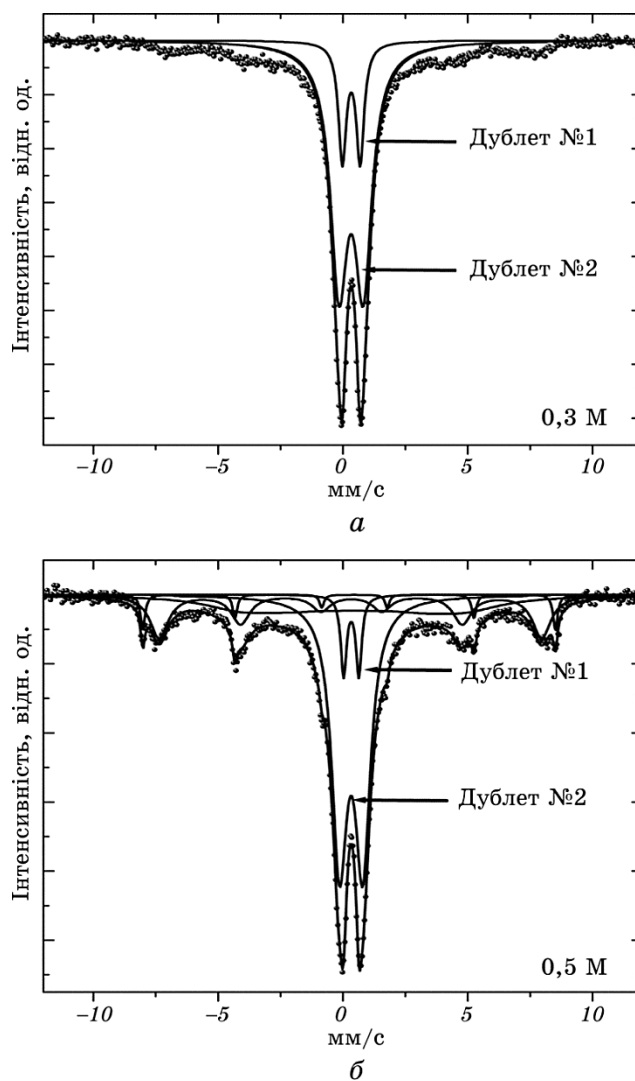


Рис. 4. Мессбауєрові спектри зразків $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, одержаних відпалом за температури 200°C , серій 0,3 М (а) та 0,5 М (б).

льної інтенсивності другої дублетної компоненти (рис. 5, *a*), проте подальша температурна залежність інтенсивності збігається із відповідною залежністю для серії 0,5 М.

Хід цих залежностей відображає домінування при нижчих температурах термообробки процесів диспергування матеріалу (до 200°C), що супроводжується збільшенням відносної кількості ядер ^{57}Fe , які перебувають у приповерхневих шарах, а при підвищенні

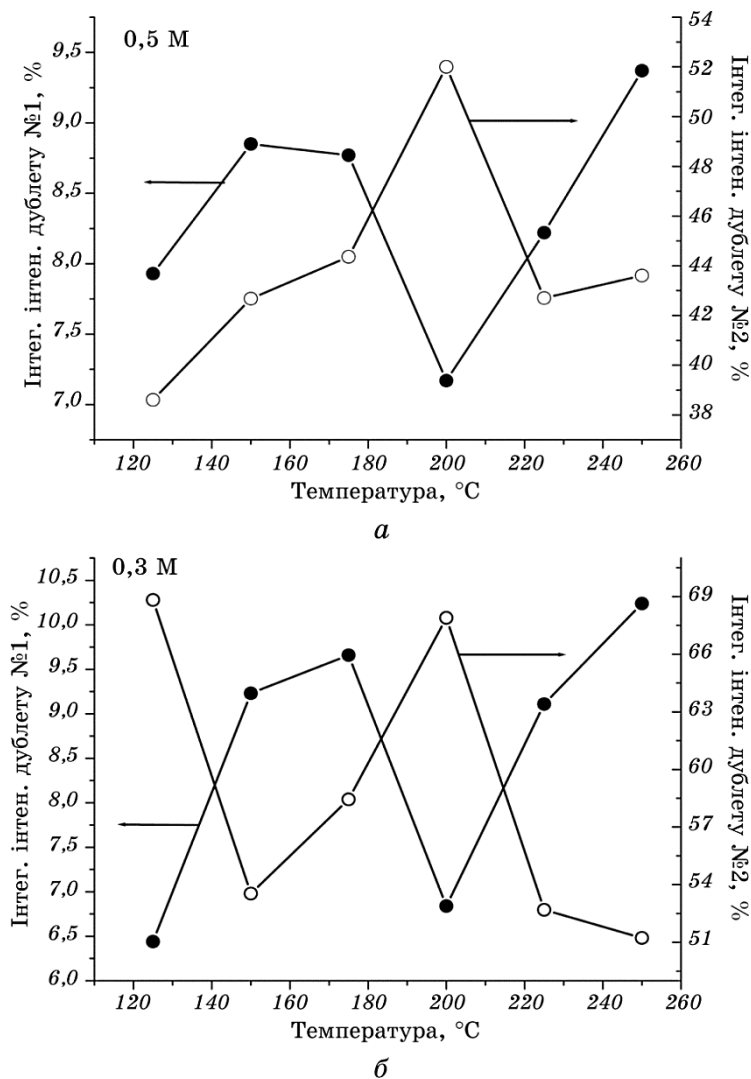


Рис. 5. Залежність інтегральної інтенсивності дублетних компонент у Мессбауєрових спектрах мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ систем 0,5 М (*a*) та 0,3 М (*b*) від температури термооброблення ксерогелю.

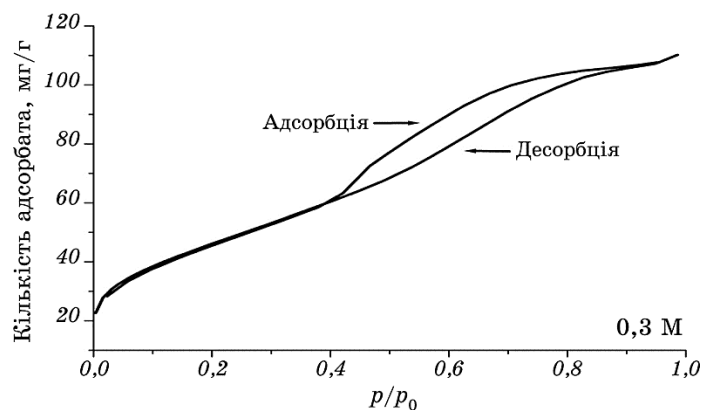
температури відпалу — спікання частинок. Підтвердженням цього результату є температурні залежності інтегральної інтенсивності першої дублетної компоненти Мессбауєрових спектрів обох серій зразків, які характеризуються наявністю локального мінімуму при температурі 200°C (рис. 5). Таким чином, за температури 200°C завершується процес диспергування матеріалу і починається відпал $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з формуванням мезопористої тривимірної сітки.

Магнетовпорядкована складова Мессбауєрових спектрів зразків являє собою суперпозицію розширених секстиплетів, зумовлених резонансним поглинанням γ -квантів ядрами ^{57}Fe в частинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, розміри яких відповідають при кімнатній температурі перехідному етапу між суперпарамагнетним та магнетовпорядкованим станами. Водночас у складі спектру зразка 0,5 М (рис. 4, б) чітко фіксується складова, для якої ефективно магнетне поле на ядрі ^{57}Fe $H_{\text{еф}}$ становить 514 кЕ, а $\delta = 0,35$ мм/с та $\Delta = -0,21$ мм/с. Близький набір параметрів ($H_{\text{еф}} = 515$ кЕ, $\delta = 0,38$ мм/с, $\Delta = -0,24$ мм/с) характерний для гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [20]. Відносний вміст цієї компоненти становить близько 3,5%, тому фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не зафіксовано рентгенодифрактометрично.

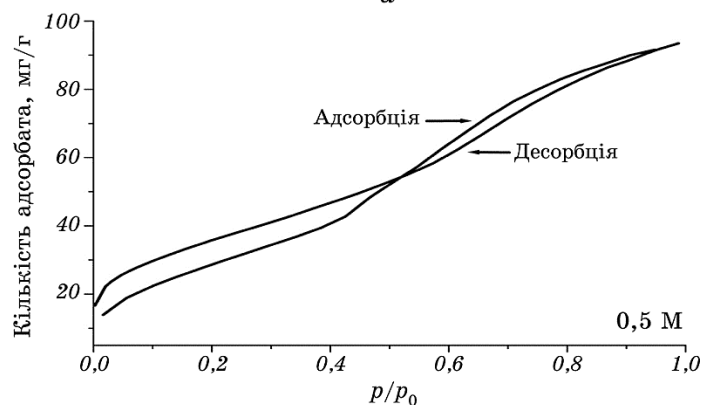
Застосування методу ізотермічної адсорбції азоту дозволило проаналізувати морфологічні характеристики одержаних матеріалів: визначити питому площу поверхні, загальний об'єм пор та їх розподіл за розмірами. Ізотерми адсорбції/десорбції всіх зразків обох серій мають гістерезу типу H4 за класифікацією IUPAC, який характерний для мезопористих матеріалів з порами діаметром 2–50 нм (рис. 6). Петля гістерези для випадку зразків серії 0,5 М починається при більшому відносному тиску p/p_0 , ніж для зразків серії 0,3 М, що свідчить про менший ступінь агрегованості частинок матеріалу. Водночас для цієї серії спостерігається температурна залежність початку петлі гістерези (рис. 7, а). В температурному інтервалі 125–200°C положення початку петлі гістерези зміщується з $p/p_0 = 0,69$ до $p/p_0 = 0,52$ і далі зростає з ростом температури до $p/p_0 = 0,59$ за температури 250°C.

Схожа залежність з максимумом при температурі 200°C простежується і для площі петлі гістерези (рис. 7, б) серії 0,5 М, яка зростає в інтервалі температур 125–200°C і поступово спадає з подальшим ростом температури відпалу. Зафіксований результат узгоджується з одержаними раніше температурними залежностями інтегральної інтенсивності дублетних компонент Мессбауєрових спектрів для обох серій зразків і пояснюється диспергуванням матеріалу в діапазоні температур 125–200°C внаслідок перебігу процесу розкладання ксерогелю з виділенням газоподібних продуктів реакції та наступним частковим відпалом частинок матеріалу за температур 225 та 250°C.

Аналіза ізотерм десорбції уможливила визначити величину пи-



а



б

Рис. 6. Ізотерми адсорбції–десорбції для зразків серій 0,3 М (а) та 0,5 М (б), одержаних відпалом за температури 200°C.

томої площі поверхні синтезованих матеріалів та її залежність від температури відпалу для зразків серій 0,3 М та 0,5 М (рис. 8).

Одержані значення питомих площ поверхонь є вищими порівняно з літературними даними для мезопористих оксидів заліза [21, 22] та змінюються залежно від температури відпалу в межах 130–180 м²/г та 115–135 м²/г для серій 0,3 М та 0,5 М відповідно. Для серії 0,3 М спостерігається різке зменшення питомої поверхні на 30 м²/г у діпазоні температур 125–150°C. Така залежність може бути пояснена швидким фазовим переходом кристалогідрату цитрату заліза в оксид заліза за температури 125°C, що є наслідком просторової неоднорідності процесів формування областей з структурою магеміту. В діпазоні температур 175–250°C спостерігається ріст питомої площі поверхні при підвищенні температури відпалу до величини 164 м²/г. Значення питомої площі поверхні для цієї серії

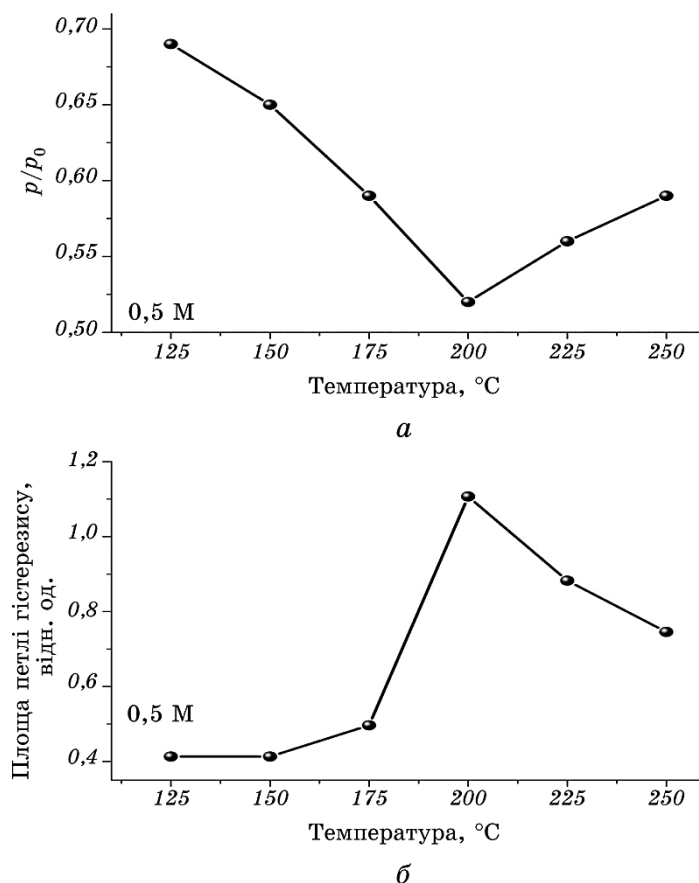


Рис. 7. Залежності початку петлі гістерези (а) та площі петлі гістерези ізотерм адсорбції–десорбції (б) серії 0,5 М від температури відпалу.

свідчать про більший ступінь дисперсності матеріялу, що узгоджуються з даними рентгенофазової аналізи та Мессбауерової спектроскопії. Одержані залежності величин питомих площ поверхонь синтезованих матеріялів від температури відпалу (рис. 8) корелюють із залежностями інтегральної інтенсивності дублетних компонент Мессбауерових спектрів від температури термооброблення (рис. 5), що підтверджує запропонований механізм формування мезопористого магеміту.

Залежність питомого об'єму пор від їх розміру для обох серій незалежно від температури відпалу характеризується розподілом розмірів пор в інтервалі 3–7 нм та наявністю максимуму в околі 5 нм (рис. 9). Для зразків серії 0,3 М, крім загалом відносно більшого об'єму пор, зафіксовано присутність мезопор з діаметром 2–3 нм, відносний вміст яких є максимальним після відпалу за температу-

ри 125°C.

Прямі спостереження поверхні одержаних зразків, здійснені за допомогою сканівної електронної мікроскопії, доповнюють попере-

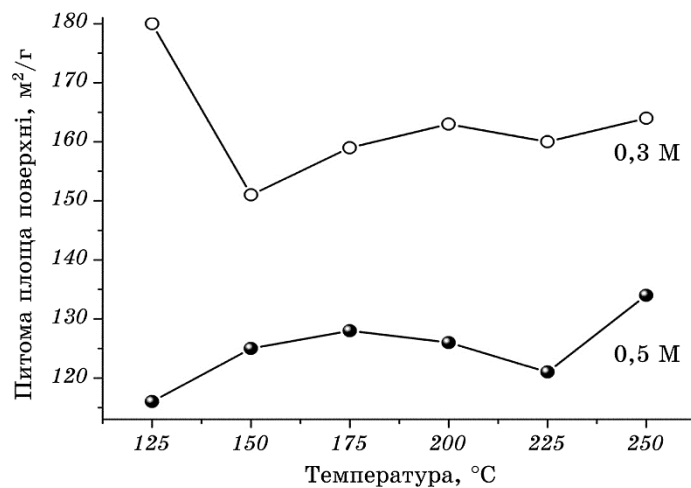


Рис. 8. Залежність питомої площі поверхні зразків серій 0,3 М та 0,5 М від температури відпалу вихідного ксерогелю цитрату заліза.

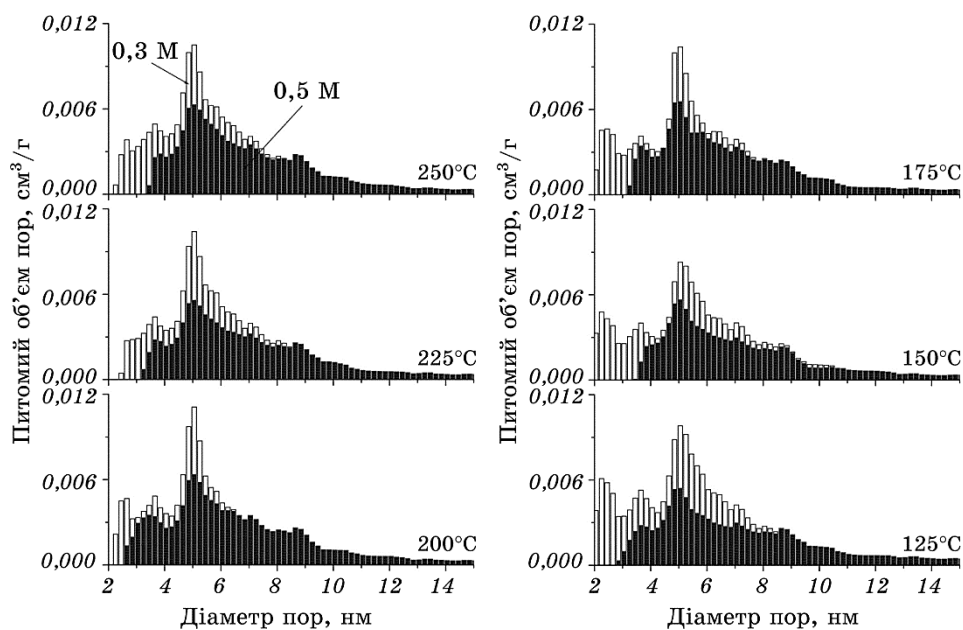


Рис. 9. Розподіл пор за розмірами для зразків мезопористого γ -Fe₂O₃ серій 0,3 М та 0,5 М.

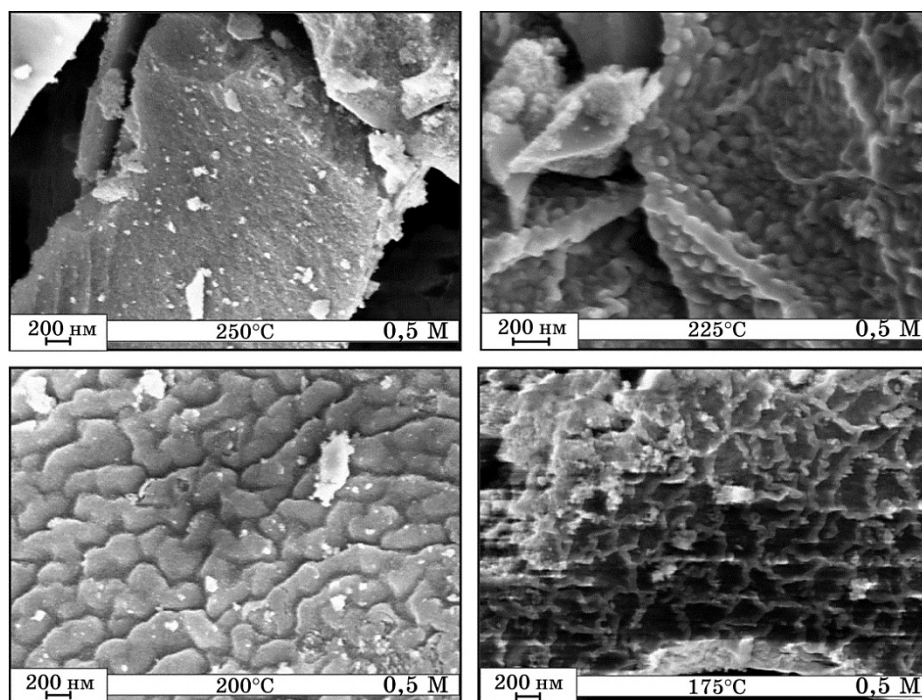


Рис. 10. Зображення поверхні зразків мезопористого γ - Fe_2O_3 серії 0,5 М.

дні результати (рис. 10). Для зразка, одержаного відпалом ксероге-лю за температури 175°C, на поверхні частинок спостерігається сіт-ка, сформована внаслідок виносу через утворені при газовиділенні канали диспергованої речовини. Очевидно, що саме в таких зонах ефективність утворення магеміту є максимальною. Відпал при 200°C спричиняє утворення на поверхні частинок матеріалу склад-ного узору, сформованого з областей магеміту. Динаміка відпалу частинок простежується на зображеннях поверхні матеріалів, одержаних відпалом за температур 225 та 250°C. Таким чином, знову спостерігається конкуренція двох процесів — диспергування мате-ріялу при газовиділенні внаслідок розкладання металоорганічної сполуки та відпалу утворених при цьому частинок магеміту. Як ре-зультат, формується мезопористий оксид заліза γ - Fe_2O_3 .

4. ВИСНОВКИ

Розроблено методику одержання мезопористого оксиду заліза γ - Fe_2O_3 термічним розкладанням цитрату заліза. Встановлено, що ріст молярної концентрації прекурсорів веде до збільшення розмі-рів ОКР-синтезованих матеріалів. Середні розміри областей коге-

рентного розсіювання для фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ лежать в межах 7–11 нм. Досліджено магнетні властивості одержаних систем та проаналізовано причини суперпарамагнетного стану мезопористого магеміту. Виявлено, що для зразків всіх серій основний внесок у загальний об'єм пор здійснюють пори діаметром 3–7 нм, причому для всіх температур термообробки домінуючими є пори діаметром близько 5 нм.

Побудовано модель формування матеріалу внаслідок термічного розкладання цитрату заліза.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. Jinping, L. Yuanyuan, F. Hongjin, Z. Zhihong, J. Jian, D. Ruimin, H. Yingying, and H. Xintang, *Chem. Mater.*, **22**, No. 1: 212 (2010).
2. M.-P. Pileni, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, No. 5: 323 (2001).
3. A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, **26**, No. 18: 3995 (2005).
4. S. Sun, J. L. Dorman, and D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles* (Amsterdam: North-Holland: 1992).
5. M. Sadeghi, P. Sarabadani, and H. Karami, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **283**, No. 2: 259 (2010).
6. S. Purushotham, P. E. J. Chang, H. Rumpel, I. H. C. Kee, R. T. H. Ng, P. K. H. Chow, C. K. Tan, and R. V. Ramanujan, *Nanotechnology*, **20**: 305101 (2009).
7. S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, M.-Y. Ma, L. Li, and L. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, No. 5: 1851 (2008).
8. M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, and F. Sandiumenge, *Chem. Mater.*, **11**, No. 11: 3058 (1999).
9. O. S. Petrova, Ye. A. Gudilin, A. E. Chekanova, A. V. Knotko, G. P. Muravyeva, Yu. V. Maksimov, V. K. Imshennik, I. P. Suzdalev, and Yu. D. Tretyakov, *Doklady RAN*, **410**, No. 5: 629 (2006) (in Russian).
10. O. S. Petrova, A. E. Chekanova, Ye. A. Gudilin, D. D. Zaytsev, G. P. Muravyeva, Yu. V. Maksimov, and Yu. D. Tretyakov, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, No. 1: 70 (2007) (in Russian).
11. Y.-F. Lin and J.-L. Chen, *RSC Advances*, **3**, No. 35: 15344 (2013).
12. W. Lu, Y. Chen, R. Shi, Y. Xue, L. Chen, and Q.-H. Wan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**: 2439 (2010).
13. X. Dong, H. Chen, W. Zhao, X. Li, and J. Shi, *Chem. Mater.*, **19**, No. 14: 3484 (2007).
14. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, No. 6: 2836 (2008).
15. A. Shpak, Yu. Kunitskiy, and V. Karbovskiy, *Klasternye i Nanostrukturnye Materialy (Cluster and Nanostructural Materials)* (Kyiv: Akadempriodika: 2001) (in Russian).
16. I. M. D. Coey and D. Khalafalla, *phys. status solidi (a)*, **11**, No. 1: 229 (1972).
17. M. V. Kharlamova, N. A. Sapoletova, A. A. Eliseev, I. P. Suzdalev, Yu. V. Maksimov, A. V. Lukashin, and Yu. D. Tretyakov, *Doklady RAN*, **415**, No. 2: 209 (2007).

18. B. S. Randhawa, R. Kaur, and K. Sweety, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **220**, No. 2: 271 (1997).
19. M. Preisinger, M. Krispin, T. Rudolf, S. Horn, and D. R. Strongin, *J. Phys. Rev.*, **71**, No. 16: 5409 (2005).
20. E. Kuzmann, S. Nagy, and A. Vertes, *Pure Appl. Chem.*, **75**, No. 6: 801 (2003).
21. W. Zhou, L. Lin, W. Wang, L. Zhang, Q. Wu, J. Li, and L. Guo, *J. Phys. Chem. C*, **115**, No. 14: 7126 (2011).
22. B. Sun, J. Horvat, H. S. Kim, W.-S. Kim, J. Ahn, and G. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 1: 18753 (2010).