

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Іванов Олексій Вячеславович

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ШПІНЕЛЕЙ
СКЛАДУ $ZnAl_{2-x}(Fe,Co,Ni)_xO_4$ З РЕГУЛЮВАННЯМ СТУПЕНЯ
ОКИСНЕННЯ ЛЕГУЮЧОГО КОМПОНЕНТУ**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Екологічна хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
Фесич І.В., н.с., к.х.н.
Науковий консультант:
Неділько С.А., проф., д.х.н.

Допустити до захисту
Проф. Слободяник М.С.
«___»_____2021 р.

Київ – 2021

Зміст

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Вступ | 3 |
| Розділ 1.Будова, отримання та властивості сполук зі структурою шпінелі. | 5 |
| 1.1 Особливості структури шпінелей. | 5 |
| 1.2 Ефект Яна-Телера в шпінелях | 7 |
| 1.3 Огляд основних технологічних прийомів отримання матеріалів зі структурою шпінелі. | 9 |
| Розділ 2. Експериментальна частина | 17 |
| 2.1 Обґрунтування методу синтезу та вихідних речовин | 17 |
| 2.2 Приготування та аналіз вихідних речовин | 18 |
| 2.3 Методика експерименту | 20 |
| 2.4 Фізико-хімічні методи дослідження | 22 |
| Розділ 3. Обговорення експериментальних даних | 25 |
| 3.1 Термогравіметричне дослідження шихти для синтезу | 25 |
| 3.2 Рентгенографічні дослідження | 26 |
| 3.3 Результати ІЧ спектроскопії | 30 |
| 3.4 Йодометричне титрування | 32 |
| 3.5 Дослідження люмінесценції синтезованих сполук | 33 |
| 3.6 Трансмсійна електронна мікроскопія | 35 |
| Висновки | 38 |
| Список використаної літератури | 39 |

Вступ

В даний час одним з актуальних завдань хімії є синтез матеріалів з необхідним комплексом фізико-хімічних властивостей. До числа таких матеріалів, які отримали широкий спектр використання в техніці, належать складні оксиди зі структурою шпінелі, леговані перехідними елементами або лантаноїдами.

В хімії неорганічних матеріалів в останні роки сформувалось декілька ґрунтовних тенденцій. По-перше, рівень розвитку сучасної техніки та технологій потребує створення поліфункціональних матеріалів. В цьому відношенні системи складу $M(1)Al_{2-x}Me(2)_xO_4$ ($M(1), M(2) - Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Lu$) зі структурою шпінелі являються унікальним об'єктом дослідження. Традиційно, шпінелі з великим ступеням заміщення $M(2)$ заліза, використовуються в якості магнітних матеріалів; з заміщенням на Хром – в якості каталізаторів різноманітних хімічних процесів, датчиків, сенсорів.

На основі аналізу існуючих експериментальних досліджень можна відмітити, що заміщені шпінелі можна використовувати як фотокаталізатори [1-4], датчики та сенсори [5-10], адсорбенти [11- 17], електроди для літій- йонних акумуляторів [18- 20] , поглиначі мікрохвильового випромінювання [21-22], керамічні пігменти [23-26], присадки для створення матеріалів з антифрикційними властивостями [27- 28], бактерицидними властивостями [29- 30].

Іншою тенденцією в розвитку сучасної неорганічної хімії стало ускладнення складу синтетичних матеріалів. Отримують тверді розчини и композиційні системи за участі не тільки споріднених сполук : шпінель-шпінель [31- 33], шпінель-оксид [1, 24], шпінель - перовськіт [34-35], але й міжкласові композиції типу шпінель – органічний полімер [36 – 39]. Технологія композиційних матеріалів дає перевагу, що виражається в синергетичному ефекті с посиленням цільових властивостей. Але вона набагато більш складна

в реалізації, стабільності та відтворюваності результатів, тому вона не має широкого комерційного використання.

Розділ 1.Будова, отримання та властивості сполук зі структурою шпінелі.

1.1 Особливості структури шпінелей.

Як відомо, хімічний склад оксидних сполук зі структурою шпінелі позначається загальною формулою AB_2O_4 . Структура шпінелі являє собою щільну кубічну упаковку аніонів кисню. В ній катіони металів займають $1/8$ всіх тетраедричних та $1/2$ октаедричних позицій. Таким чином, елементарна комірка шпінелі – куб з подвоєним ребром : вона складається з 8 катіонів А , 16 катіонів В та 32 аніонів кисню [17]. Кожен катіон кисню оточений одним А та трьома В катіонами

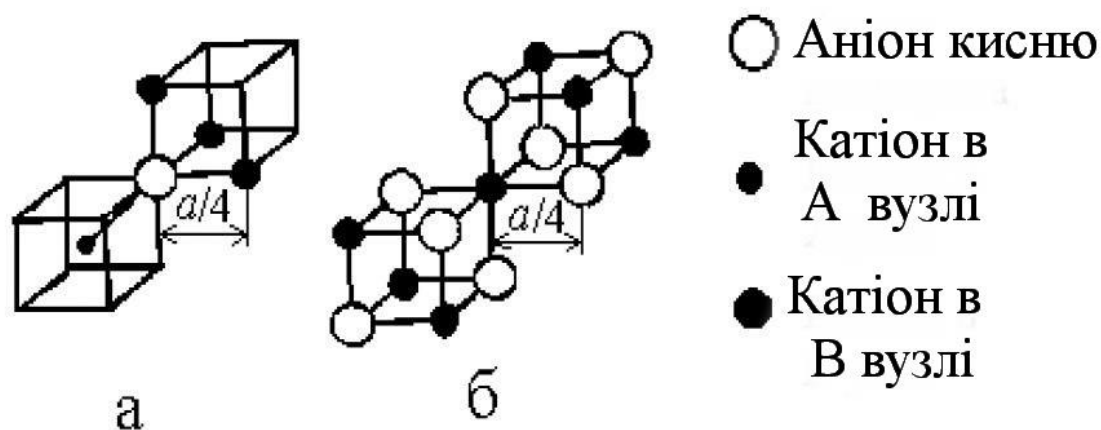


Рис.1.1 Фрагмент структури шпінелі . оточення аніона (а) та катіона в В вузлі.
(б)

Кожен катіон А в структурі шпінелі знаходиться в центрі тетраедра. Він оточений чотирма аніонами, віддаленими від нього на відстані $a/3/8$, де а –

параметр елементарної ґратки. Кожен В катіон знаходиться в вершині октаедра та оточений шістьма аніонами на відстані $a/4$.

Таким чином, структура шпінелі складається з октаедрів та тетраедрів (рис 1.2), кожен йон кисню належить одночасно одному тетраедру та трьом октаедрам. Всі тетраедри в шпінельній структурі відділені один від одного.

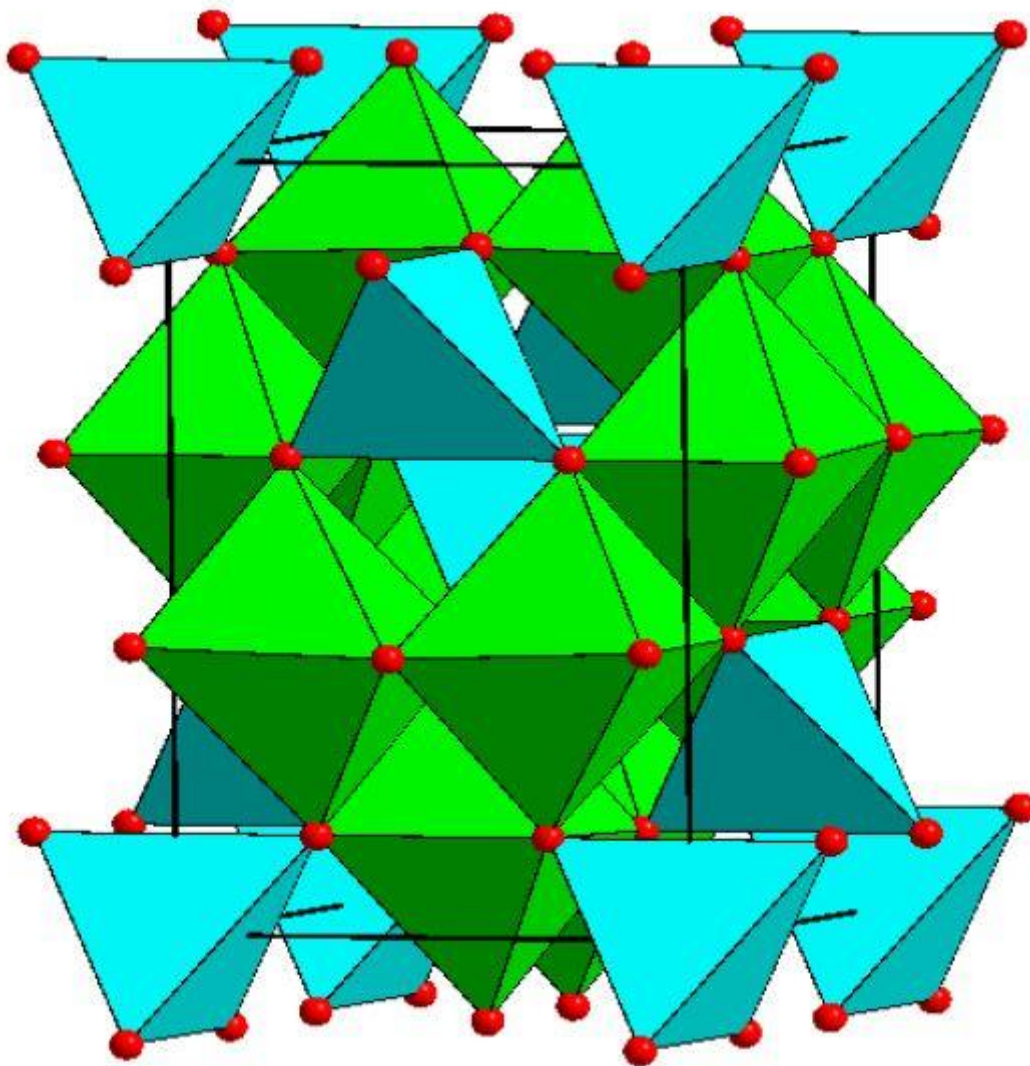
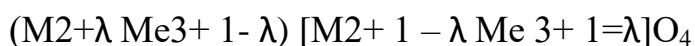


Рис 1.2 Представлення структури шпінелі в виді поліедрів.

Можливі три типи шпінельної структури : нормальна, обернена та змішана, які мають різні значення ступеню оберненості λ [33 , 34] :



В круглих дужках показані катіони, які займають тетраедричні (А) позиції, а в квадратних дужках – катіони металів в октаедричних (Б) позиціях. При $\lambda = 1$ структуру шпінелі називають нормальною, при $\lambda = 0$ – оберненою, в інших випадках структуру шпінелі називають змішаною. Нормальними шпінелями являються алюмінати магнію, кальцію, цинку; хроміти нікелю, цинку та інші., оберненою – ферити нікеля(II), кобальта (II). Розподілення катіонів по тетраедричним та октаедричним позиціям зумовлено певним рядом причин: кулонівським взаємодіям йонів, борнівським відштовхуванням катіонів, магнітними взаємодіями та електронною конфігурацією катіонів, а також різними умовами синтезу шпінелей [35].

1.2 Ефект Яна-Телера в шпінелях

В оксидних системах, які мають в своєму складі катіони перехідних елементів в орбітально виродженому стані, спостерігаються певні особливості фізичних та хімічних властивостей [36-38]: гігантська магнітострикція, аномальна електропровідність. Ряд авторів [39-41] зв'язує їх з ефектом Яна-Телера (ЯТ). Наприклад, якщо йон має конфігурацію d^{10} , всі його орбіти заповнені повністю та оболонка сферично симетрична. Цей випадок реалізується у йонів Zn^{2+} Cd^{2+} . Видалення електрона з одної з орбіт порушує симетрію. Так, для йона, який знаходиться в проміжному полі октаедричної симетрії, якщо стан d_{z^2} не заповнений, то на аніони, які знаходяться на осі z діє більша сила притягання, ніж на інші аніони, які знаходяться в площині xy . В результаті цього октаедр зжимається на осі z та кристал має симетрію $c/a < 1$ [41, 42]. Видалення електрона з орбіти x^2-y^2 призводить до виникнення викривлення протилежного знаку ($c/a > 1$).

Для катіонів, які знаходяться в А позиціях орбіти d_ϵ та d_γ змінюються місцями. При цьому d_γ рівень являється орбітальним триплетом, який в результаті тетрагонального викривлення розщеплюється на дублет та синглет. Тепер викривлення $c/a > 1$ та $c/a < 1$ для даного поліедру є нерівноцінними, реалізується той тип викривлення, який дає найбільший вииграш по енергії. Вказаний характер викривлення підтверджується експериментальними даними [43, 44].

Відома велика кількість шпінелей з тетрагональною деформацією $c/a > 1$, обумовлена взаємодією викривлених октаедрів, в центрі яких знаходяться катіони Mn^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{2+} [45, 46]. Катіони Ni^{3+} в тетраедричній координації також призводять до утворення тетрагонально видовжених кристалів. Шпінелі, які містять в тетраедрах Cu^{2+} , мають викривлення типу $c/a < 1$, Ni^{2+} - типу $c/a > 1$.

В зв'язку з кооперативним ефектом ЯТ симетрія кубічної шпінелі змінюється та стає частіш всього тетрагональною. Але можливі варіанти [44, 45] спостерігається подальше зниження симетрії. Наприклад, в [41] приводять дані про систему $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$, в якій при $x = 1.81$ спостерігається перехід з кубічної в орторомбічну фазу. Причому цей перехід є переходом другого роду на відміну від переходу першого роду кубічна-тетрагональна фаза.

В розглянутих вище випадках решітка кристала вважалась ідеальною, а ЯТ катіони – ізольованими. Однак при знаходженні двох ЯТ йонів близько один до одного спостерігається їх взаємодія, яке може зробити енергетично вигідним локальне викривлення їх ближнього оточення. Якщо до складу кристала входить достатня кількість ЯТ йонів, локальні викривлення між ними вистроюються переважно в одному напрямі і можна спостерігати перехід до кооперативного викривлення структури [44].

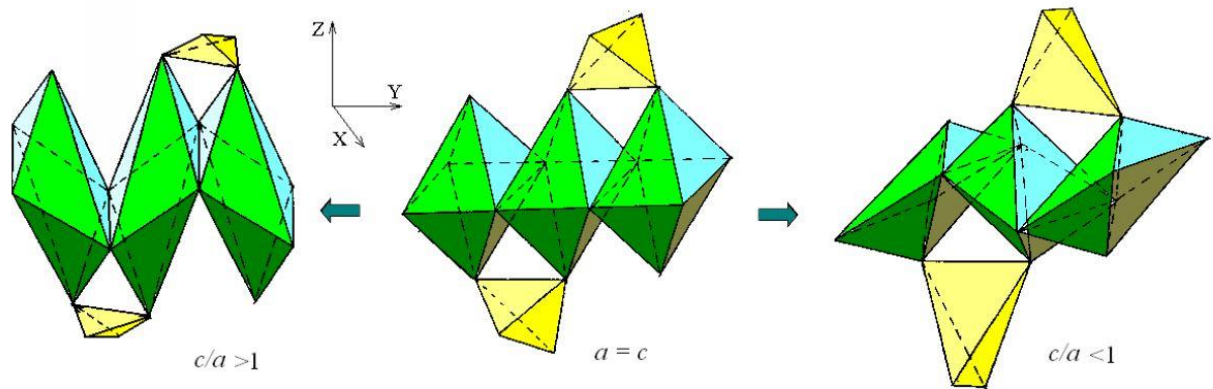


Рис.1.21 Фрагмент шпінельної структури. Октаедри та тетраедри між ними.

Доволі важливо, що утворення ромбічних модифікацій шпінелі супроводжується спонтанною появою аномальних фізичних та хімічних властивостей [47].

1.3 Огляд основних технологічних прийомів отримання матеріалів зі структурою шпінелі.

Синтез шпінелей по методу твердофазних реакцій.

Вихідними речовинами для отримання шпінелей класичним способом є оксиди, солі та гідроксиди відповідних металів. В двох останніх випадках вихідні речовини після відповідної обробки переходять в форму оксидів. Подальші перетворення проходять за схожими механізмами для всіх названих вихідних речовин.

Виготовлення шихти з порошкоподібних оксидів

- Змішуванням оксидів, пресування таблеток з подальшим синтезом при температурі 600 – 1650 °С [48-50]

- Змішуванням відповідних оксидів, попереднім прокалюванням при температурі 500-700°C, пресуванням та синтезом при 600 – 1650 °С [51 52]

До недавнього часу, цей метод був основним при отриманні шпінелей.

Отримання шпінелі термічним розкладом солей.

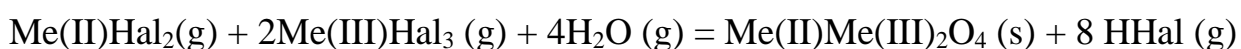
В даному методі використовують розчинні солі відповідних металів (сульфати, нітрати, хлориди та ін.) [53 54]. Сіль відважують в необхідній кількості (розрахунок ведуть за оксидом металу, який необхідний для синтезу певної кількості цільового продукту), поміщають

В тигель з інертного матеріалу (благородні метали, нікель, алунд). В тигель наливають дистильованої води з розрахунку 1 мл рідини на 5 г солей та нагрівають до кипіння.. Після випарювання води процес продовжують при 300 °С для видалення кристалізаційної води. Отриману суміш прокалюють при 900-950 °С до закінчення процесу газовиділення.. Подальші дії полягають в пресуванні отриманого порошку та синтезі цільової речовини про 900-1200 °С протягом 3-5 годин.

Як різновид даного виду синтезу можна розглянути піроліз аерозолей [55,56-59]. В цьому випадку солі відповідних металів осаджують на розігріту до температури 350 - 500 °С підложку з інертного матеріалу, де проходить піроліз з подальшим прокалюванням при температурі 900 °С.

Методом парофазного гідролізу галогенідів в наш час отримують плівки шпінелей товщиною 1 – 100 мкм, вирощуванням на підложці з оксиду магнію при 600 – 700 °С та тиску 5кРа.

Процес йде за рівнянням



Таким механізмом отримані полікристалічні плівки феритів нікелю(II), кобальту(II), заліза(II) та цинку (60).

Методом газової взаємодії парів хлориду заліза (III), нікелю (II) або кобальту (II) з киснем повітря при температурах 800 – 1400 °C протягом 2 год отримані монокристали феритів нікелю та кобальту. При цьому, для вирощування фериту цинку потрібно введення надмірної кількості хлориду цинку в зоні реакції.

До недоліків даного методу слід віднести забруднення навколишнього середовища продуктами розкладу солей, значні затрати енергії на нагрівання та випаровування води. До переваг слід віднести можливість отримання вихідних речовин з високим ступенем гомогенності та, як наслідок, виключення стадії гомогенізації.

Приготування суміші оксидів співосадженням речовин.

Шпінелі синтезують методом осадження гідроксидів та солей або комбінацією цих методів. Гідроксиди або їх суміші осаджують з розчинів солей за допомогою розчинів аміаку, гідроксидів натрію, калію або триметиламонію. Осадження окремих солей або їх сумішей можна проводити карбонатом або оксалатом амонію. Для виготовлення зразків використовують задані кількості солей на співосаджувача та окремо розчиняють в дистильованій воді. Для видалення механічних домішок, розчини фільтрують. Інколи, в якості розчинника використовують органічні розчинники, наприклад, етиловий спирт. [61, 62]. Осадження проводять, поступово зливаючи розчини солей та осаджувача при постійному перемішуванні. Отриманий осад витримують до повного прояснення осаду та декантують. Осад декілька разів промивають водою або слабким розчином осаджувача для видалення розчинних домішок. Чистоту промивки контролюють, перевіряючи розчин на певних йонів.

В умовах роздільного осадження кожного з компонентів осад висушують на відважують в заданій пропорції, а потім ретельно перемішують. У випадку

сумісного осадження всіх компонентів осад висушують та нагрівають до температури розкладу найбільш термостійкої солі, яка є в суміші. Після описаній операцій зразки пресують на прокалюють при температурі 700 – 1200 °С. Протягом 3-5 годин.

Варіацією цього методу є метод Массара, згідно якому [63] розчини солей осаджуються розчином гідроксиду натрію, витримують при температурі 95°C протягом 30 хвилин, проводять магнітну сепарацію отриманої шпінелі, промивають розчином азотної кислоти та водою до значень рН 7-8 , центрифугують промивають ацетоном та висушують при кімнатній температурі.

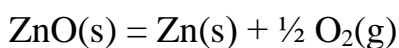
До недоліків методу потрібно віднести наступні. Одночасне сумісне осадження декількох гідроксидів металів зі збереженням заданих співвідношень викликає труднощі. Для осадження кожного окремого компонента потрібно середовище з певною кислотністю. Сумісне осадження декількох солей не завжди можливе через різну розчинність осаду та його дисперсність. До переваг методу можна віднести дуже високу гомогенність та реакційну здатність суміші вихідних оксидів, а тому нижчі температури синтезу та малий розмір кристалітів.

Синтез шпінелей з використанням методів активованих реагентів.

Серед найбільш поширених методів , підвищуючих інтенсивність процесу утворення шпінелей, треба відмітити такі, як : введення в склад шихти таких домішок, які утворюють газову фазу; використання для синтезу солей галогенідів металів; вирощування кристалів шпінелей з високотемпературних розчинів-розплавів; гаряче пресування тонких порошків; гідротермальний синтез; використання окисно-відновних реакцій для синтезу; використання органічних прекурсорів та ін.

Утворення шпінелі при термічній дисоціації одного з компонентів.

В результаті окремого випарювання цинку та кисню при 950 °С по реакції

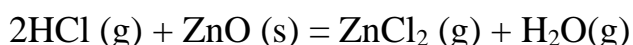
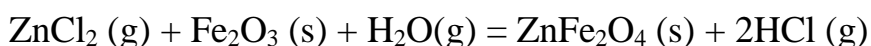
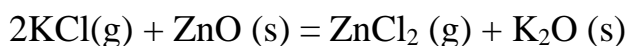
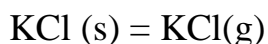


проходить перенос цинку на частинку оксиду заліза (III). При цьому на поверхні Fe_2O_3 утворюється реакційний шар, який складається з фериту цинку та магнетиту [64]. На відміну від роботи [65], якій було встановлено утворення феритної фази на частинках оксиду заліза(III) без безпосереднього контакту NiO та Fe_2O_3 , в дослідженні [66] переносу нікелю через газову фазу не спостерігалось.

Для CuFe_2O_4 та CoCr_2O_4 встановлено, що процес утворення шпінелі проходить шляхом міграції йонів M^{2+} та електронів через шар продукту з одночасним переносом O_2 через газову фазу; для NiCr_2O_4 проходить спряжена дифузія Cr^{3+} та електронів з одночасним переносом O_2 через газову фазу [65].

Інтенсифікація реакції шпінелеутворення може бути досягнута при введенні в склад вихідної шихти сполук галогенів. В [64] в склад шихти $\text{F}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{CoO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MoO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{CuO}$ вводили до 4% NH_4Cl . В роботі було вказано, що введення солі амонію призводить до значної інтенсифікації процесу за рахунок переносу компонентів через газову фазу.

В [65] вивчали вплив аніонів галогенів на процес утворення шпінелей. Було встановлено, що домішки, які містили аніони F^- , Cl^- , Br^- різко збільшують швидкість утворення шпінелей. Збільшення швидкості в присутності галогенідів пояснюють (80) участю газоподібної фази за реакціями



Автори встановили, що активуюча дія домішки хлоридів починає проявлять при введенні 0.1% від маси шихти та підвищується до 1% домішки; подальше збільшення вмісту галогеніду не призводить до помітного підвищення

швидкості утворення сполуки. В [65] автори вказують, що дія галогенідів не зв'язані з температурами їх плавлення, що дозволяє виключити вплив на швидкість реакції шляхом утворення розплаву. Методом хімічного аналізу встановлено, що введена домішка не входить в склад продукту реакції. Висказано припущення про хімічну взаємодію галогенідів з оксидами в окремих точках поверхні реагуючих речовин, що призводить до підвищення активності поверхні. Також, на думку авторів, підвищення швидкості реакції може бути зв'язано з тим, що галогеніди розпорошують шар продукту, який утворився, тим самим полегшуючи процес дифузії.

При введенні в шихту 0.5 – 1.0 % хлориду калію були синтезовані шпінелі складу $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ [35] $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ [36], $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [41], $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{CuCr}_2\text{O}_4$ [42], $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_2\text{O}_4$ [66].

Встановлено, що введення домішки хлориду калію дозволить знизити температуру термічної обробки до 900°C. При цьому швидкість процесу утворення шпінелей підвищується в 15 – 100 разів.

Вирощування кристалів з високотемпературних розчинів-розплавів.

В роботі [67] розглянули питання утворення шпінелей з розплавів сполук. Таким методом можна синтезувати велику кількість алюмінієвих шпінелей та монокристалічні плівки деяких феритів та хромітів. В [68] методом рідкофазної епітаксії було отримано плівки фериту кобальту (II). Було відмічено підвищену швидкість росту кристалів в {100} орієнтованих підложках швидше, ніж на {111}. В [69] розглянуто синтез алюмінату цинку, який здійснювали з еквімолярного розплаву $\text{KCl} - \text{NaCl}$ та використовували в якості вихідних речовин нітрати цинку на алюмінію.

Синтез шпінелей в присутності органічної речовини

Характерною особливістю технологію керамічних матеріалів, в тому числі – шпінелей – в останні десятиліття з'явилась тенденція до отримання

нанодисперсних сполук. Одним з варіантів реалізації такої технології є проведення процесу в присутності органічного прекурсор, який самозаймається в процесі термічної обробки (так званий метод автокомбустії [70]). В якості відновника використовують різноманітні полімерні та мономерні органічні речовини, наприклад , етиленгліколь, лимонну кислоту, сорбіт, сечовину, гліцин, полівінілпіролідон, полівінілацетат, полівініловий спирт, моноетаноламін, сахарозу, олеїнову кислоту, глюкозу, крохмаль, желатин, яблучну кислоту. Вперше метод був реалізований в 1967 році М.Печіні [50] з використанням етиленгліколю в якості органічної речовини. В типовій процедурі використовують нітрати відповідних металів, які розчиняють разом або окремо в дистильованій воді, додають етиленгліколь та хелатуючий агент, висушують. При нагріванні пористого матеріалу, що утворився відбувається самозаймання органічної складової, в зоні реакції розвиваються локально високі температури, яких достатньо для формування структури шпінелі.

Відновлення неорганічних оксидів

Відомо, що невеликі зміни в складі бінарних оксидів можуть приводити до кардинальних змін електрофізичних характеристик та інших фізичних властивостей. Багато унікальних фізичних характеристик оксидів (електричні, магнітні, оптичні) обумовлені їх нестехіометрією та дефектністю.

Величина кисневої нестехіометрії визначає величину та тип провідності, температуру переходу неметал – метал та переходу в надпровідний стан (T_c) в оксидних високотемпературних надпровідниках (ВТНП) та ряд інших властивостей. Існує кореляція між типом магнітного впорядкування (величиною магнітної сприйнятливості) та стехіометрією по кисню в оксидах, які мають магнітні властивості. Окрім фізичних властивостей, від нестехіометрії значно залежать каталітична активність та реакційна здатність твердих оксидів : це відноситься до реакцій типу «тверде тіло – тверде тіло», «тверде тіло - газ», «тверде тіло - рідина». Зміна кисневої стехіометрії оксидів

в м'яких умовах без внесення домішок – важлива задача сучасного матеріалознавства.

В той же час кількість методів впливу на оксиди обмежено та визначається класичними реакціями, які були відкриті століття назад ; їх можливості добре вивчені та дозволяють вирішити ряд проблем, але далеко не всі. В наш час знайдено велику кількість відновників, властивості яких добре вивчені (в якості відновників використовують синтез-газ, водень, азотоводневу суміш [71]). Однак більшість з них не являються універсальними та достатньо м'якими. Робота з більшістю знайомих відновників потребує великих тисків, температур або є небезпечною. Тому пошук нових підходів до відновлення оксидів, зміни кисневої стехіометрії, в особливості складних оксидів, є актуальним.

В останній час відновлення оксидів привертає увагу як один з методів синтезу металічних наночастинок, які є прекурсором для ряду напрямків нанотехнологій.

Все це зумовлює необхідність пошуків нетрадиційних відновників, які не мають вказаних недоліків.

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1 Обґрунтування методу синтезу та вихідних речовин.

Вище було перераховано методи синтезу складних оксидів, які найбільш широко використовуються в світі. Нами було обрано синтез золь-гель методом, оскільки він дає найкращу гомогенізацію зразку, а тому більшу

площу поверхні контакту частинок і нижчі температури синтезу, малі розміри частинок та стабільну повторюваність.

До недоліків золь-гель технології варто віднести надмірне утворення сажі в процесі розкладу органічного (цитратного) прекурсору, від якої не вдається позбутися при прожарюванні шихти на повітрі. Недоокиснена сажа може вступати при високій температурі в реакцію з твердим продуктом, змінюючи таким чином його фазовий склад та цільові властивості. З метою запобігання утворення домішки сажі у зразках нами здійснювався відпал оксидних матеріалів у атмосфері кисню або повітря.

В якості вихідних речовин використовувались підкислені розчини нітратів цинку, алюмінію, заліза, кобальту та нікелю, оскільки вони. Нітрати було обрано тому, що вони добре розчинні у воді, є окисниками в процесі самозгорання і не потрібно використовувати інші речовини-окисники, які можуть потрапити у вигляді домішок в цільовий продукт.

Як гелеутворювач було використано лимонну кислоту, яка є комплексоном, добре хелатує йони металів та утворює гель при випаровуванні води.

2.2 Приготування та аналіз вихідних речовин

Для приготування розчинів вихідних речовин використовувались нітрати вищеперерахованих металів марки «ЧДА» або «ОСЧ».

Розчинення проводили у водному розчині HNO_3 марки «ЧДА». Після відстоювання протягом однієї доби, розчини було відфільтровано до зникнення видимих частинок в розчині та каламутності.

Аналіз розчинів на концентрацію йонів металів проводили комплексометричним титруванням з «Трилоном Б» :

Al – зворотнє титрування з індикатором ксиленоловим оранжевим.

Fe – гаряче зворотнє титрування з індикатором ксиленоловим оранжевим.

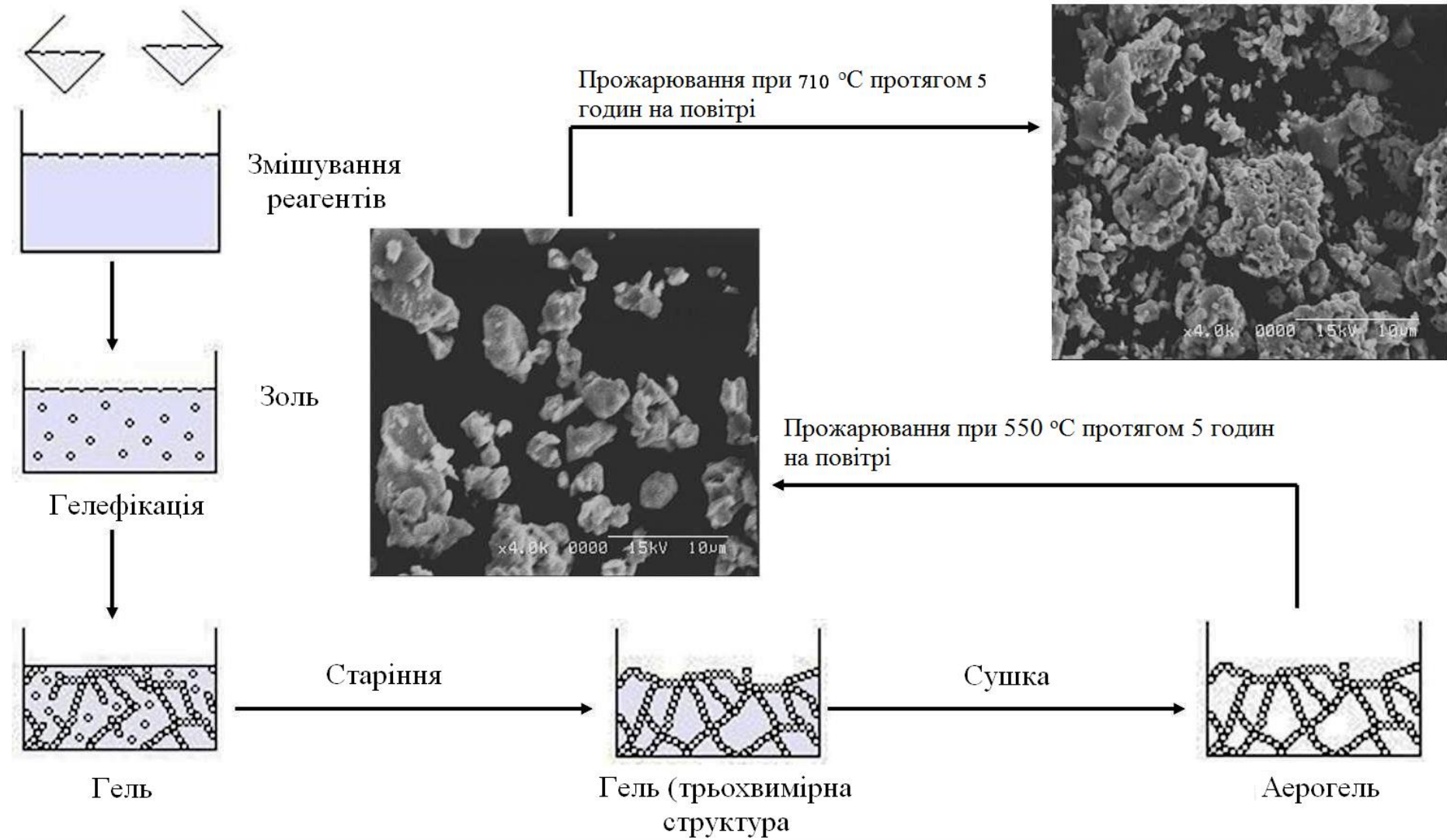
Zn – пряме титрування з ксиленоловим оранжевим.

Ni – пряме титрування з мурексидом.

Co – пряме титрування з мурексидом .

В результаті було отримано розчини з концентраціями 0.5 – 0.7 М. Розчини з вищими концентраціями металів не рекомендовано використовувати, оскільки зростає похибка при вимірюванні об'єму, що може призводити до нестехіометрії та інших негативних впливів. Якщо концентрація розчинів дуже низька, то в процесі синтезу доводиться оперувати з великими об'ємами, що є незручно .

Рис. 2.1 Схема синтезу складних оксидів за золь-гель методом



2.3 Методика експерименту

Для початку синтезу було відміряно потрібний об'єм розчинених солей металів в перерахунку на 5г готового продукту та сухої лимонної кислоти.

В хімічний стакан на 500 мл попередньо було засипано лимонну кислоту.

Вміст стакану перемішувався , доки всі компоненти не розчинились. Концентрованим аміаком було доведено рН до 7.

Розчин було перенесено в скловуглецеву чашу та розпочато нагрівання до 150 °С та залишено на 5 годин для випаровування. По мірі зневоднення розчину, він починає загущатися . Після висушування розчину , температуру було піднято до 300 °С до початку процесу озолювання. Надалі процес йде самочинно. В результаті, після перетирання золи, було отримано тонкодисперсну шихту чорного кольору, яка дуже легко пилить на повітрі.

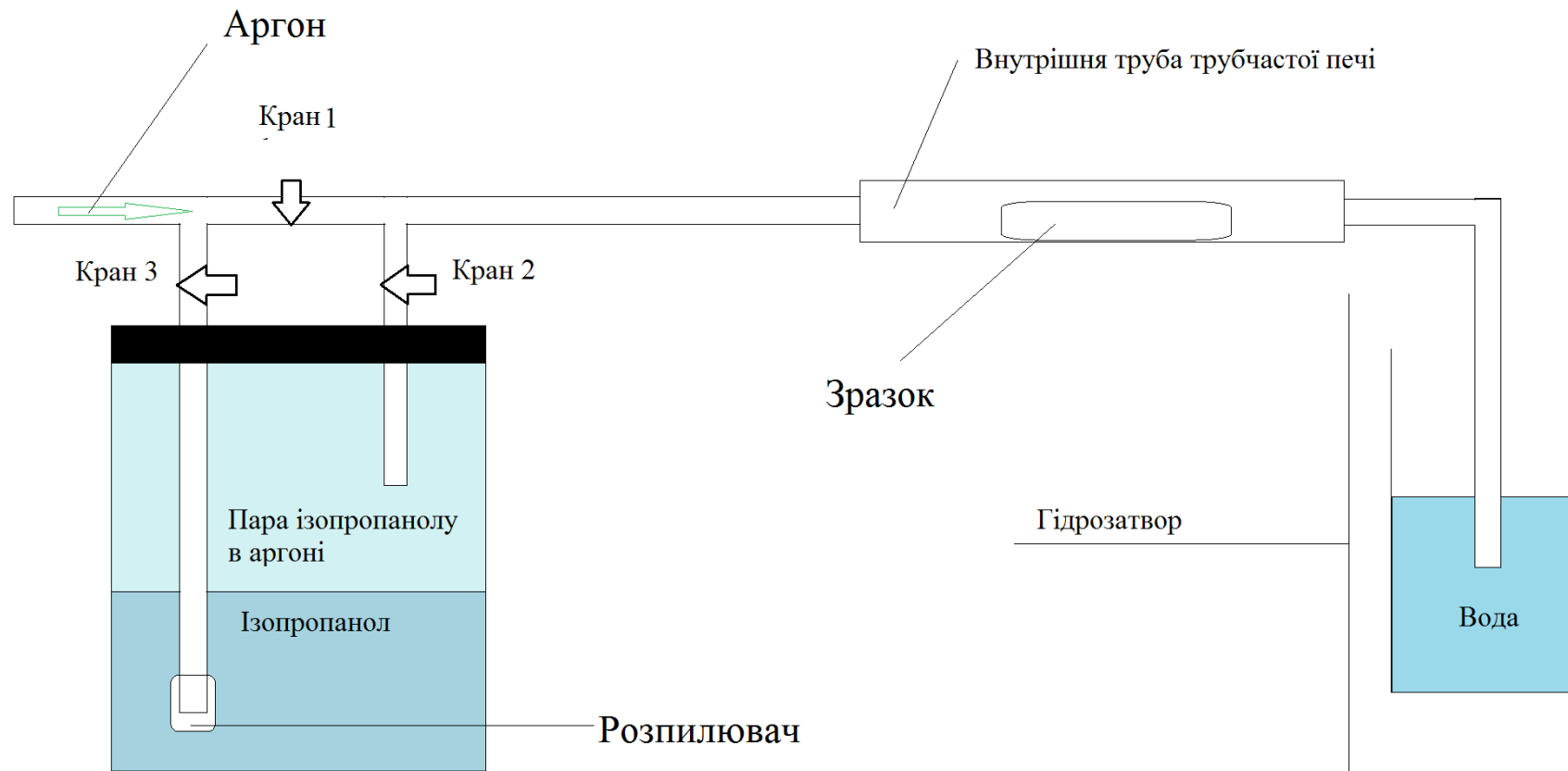
Для окиснення вуглецю та органічної фази , що не розклалася, було випалено зразок за температури 550 °С протягом 5 годин в атмосфері повітря з нагріванням 5 °С / хв. Подальше нагрівання зразків не призводить до зменшення маси .

Безпосередньо синтез зразків було проведено при 710°С протягом 5 годин (нагрівання 2 °С/хв) . Контроль зразків в процесі синтезу проводився методами рентгенофазового аналізу та ІЧ спектроскопії.

Таким чином, нами було синтезовано шпінелі складу $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0, 0,2, 0,3, 0,4$) $ZnAl_{1.8}Co_{0.2}O_4$ $ZnAl_{1.8}Ni_{0.2}$

В подальшому отримані сполуки відновлювались ізопропіловим спиртом в аргоні.

Рис2.2.Схематичне зображення установки для синтезу у відновній атмосфері



Процес відновлення проводився при температурі 400°C протягом 30хв., 1 год., та 2 год. Для синтезу кожен раз було взято по 0,5г шпінелей-прекурсорів та. Після відновлення, найбільш заміщений зразок з залізом знову було прожарено на повітрі при 710°C.

2.4 Фізико-хімічні методи дослідження

Термогравіметричні дослідження

Термогравіметричний аналіз шихти (прекурсору) проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур 20-800° С при швидкості нагрівання 5 К на хвилину, охолодження самочинне. Наважка досліджуваної речовини складала 0,2-0,4 г. Вимірювання проводили на повітрі, досліджуваний зразок поміщали у кварцевий тигель, як стандарт використовували порошок алюміній оксиду. Точність вимірювання температури становить ± 10 С. Термогравіметричні вимірювання дають змогу дослідити процеси розкладу шихти, встановити температури кристалізації та допомагають підібрати режими термообробки матеріалів.

Рентгенографічні дослідження

Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки одержаних сполук визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$), ДРОН-3 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154178$ нм, діапазон кутів $11 \leq 2\theta \leq 74^\circ$). Зйомку проводили зі швидкістю 2 °/хв. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, FullProf, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз

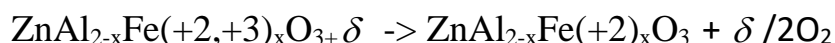
використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

ІЧ-спектроскопія

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання в області 400-4000 cm^{-1} записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в таблетках з KBr та у вазеліновому маслі (Nujol).

Йодометричне титрування

Середній ступінь окиснення та дефектність за киснем можна визначити за допомогою йодометричного титрування. Хоча існують і інші методи, зокрема нейтронна дифракція, фотоемісійна спектроскопія, тощо, але відносно простим та доступним є саме йодометричне титрування. Для шпінелей складу $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}(+2,+3)_x\text{O}_4$ можна схематично зобразити процес:



Для проведення титрування потрібно розчинити зразок в концентрованій HCl з додаванням KI до досягнення прозорості та герметично закупорити титрувальну колбу. Вільний йод, що виділився буде титруватись розчином тіосульфату натрію.

У випадку відновлення шпінелей буде змінюватись кисневий індекс.

Значення коефіцієнту надлишкового (нестехіометричного) кисню δ розраховували за формулою:

$$\delta = \frac{0,001 \cdot N \cdot V \cdot M_r}{2 \cdot m - 0,016 \cdot N \cdot V},$$

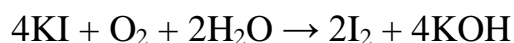
де N , V – нормальність (моль-екв/л) та об'єм (мл) розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який витрачено на аналіз наважки зразка масою m (г.);

M_r – молекулярна маса речовини без врахування нестехіометричного кисню.

Вільний йод у присутності крохмального індикатору утворює комплексну сполуку і набуває синього забарвлення.

Похибка визначення вмісту кисню при використанні методу йодометричного титрування становить $\pm 0,02$ на формульну одиницю. Більш

суттєві помилки можуть виникнути при неповному розчиненні зразка, або якщо він недостатньо подрібнений. У випадку купратів, помилки при визначенні надлишкового кисню можуть виникнути через те, що частинки вкриваються шаром нерозчинного йодиду купруму (I), який перешкоджає подальшій реакції. Тому розчин необхідно ретельно перемішувати і в той же час якомога повільніше, щоб частинки речовини не потрапили на стінки титрувальної колби. З іншого боку, KI може окиснюватись на світлі в присутності кисню повітря за схемою:



Для мінімізації втрат йоду, а також для врахування часткового окиснення йодиду калію проводили так званий «холостий дослід».

Трансмісійна електронна мікроскопія

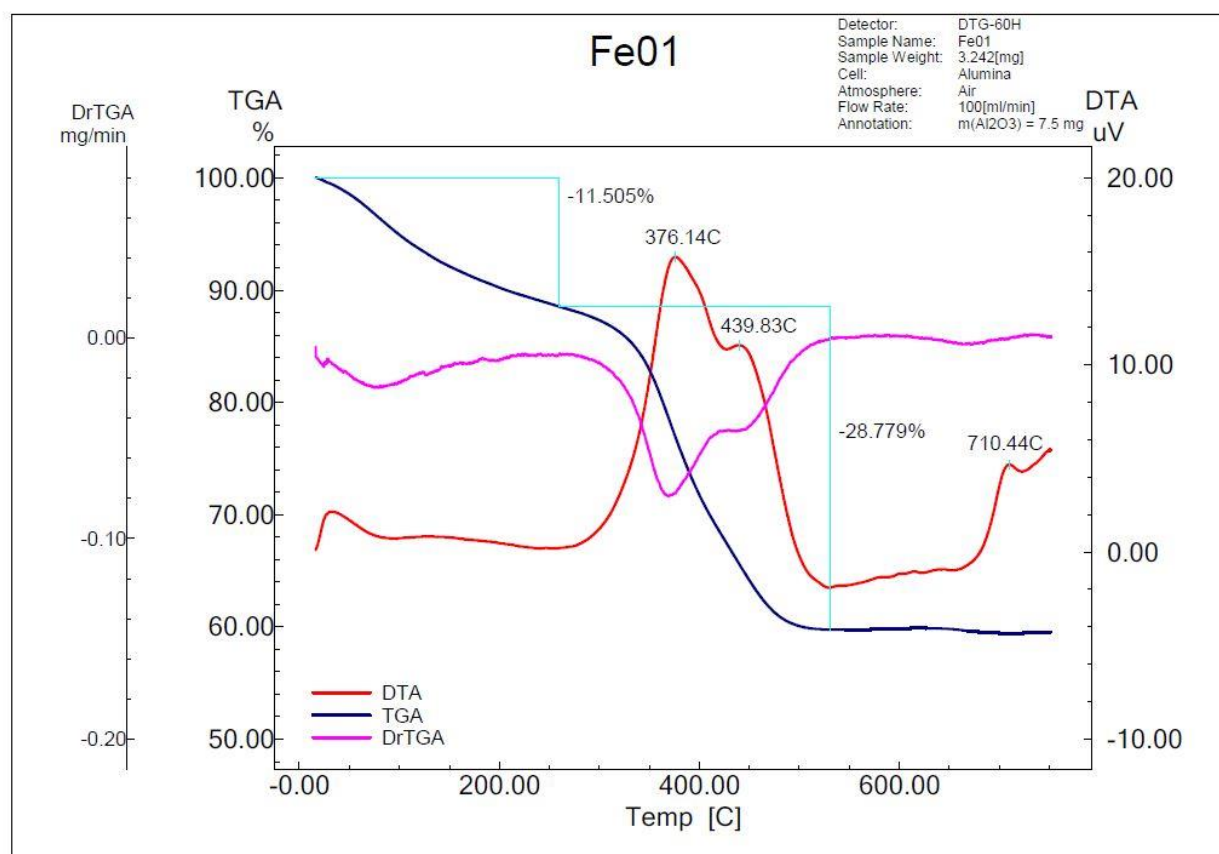
Метод дослідження детальної структури електропровідної поверхні з атомною точністю. В основі його лежить використання тунельного ефекту, що здійснюється так: до кінчика тоненької (молекулярних розмірів) голки, що розміщена над поверхнею, прикладається певна (дуже мала) напруга, що викликає невеликий квантово-механічний тунельний струм для подолання енергетичної щілини між кінчиком голки та поверхнею. За величиною цього струму створюється топографічна карта поверхні. Збільшення напруги може привести до зміщення атомів поверхні або й викликати хімічну реакцію.

Принцип дії тунельного мікроскопа заснований на пропусканні тунельного струму між тонким щупом і поверхнею. Щуп сканує поверхню в горизонтальній площині і переміщається у вертикальній площині таким чином, щоб підтримувати струм на постійному рівні. Вертикальні переміщення задаються прикладеною напругою, яка й фіксується для кожної точки поверхні, дозволяючи побудувати рельєф.

Розділ 3. Обговорення експериментальних даних

3.1 Термогравіметричне дослідження шихти для синтезу

Для встановлення оптимальних режимів синтезу та вивчення його умов були проведені дослідження на дериватографі.



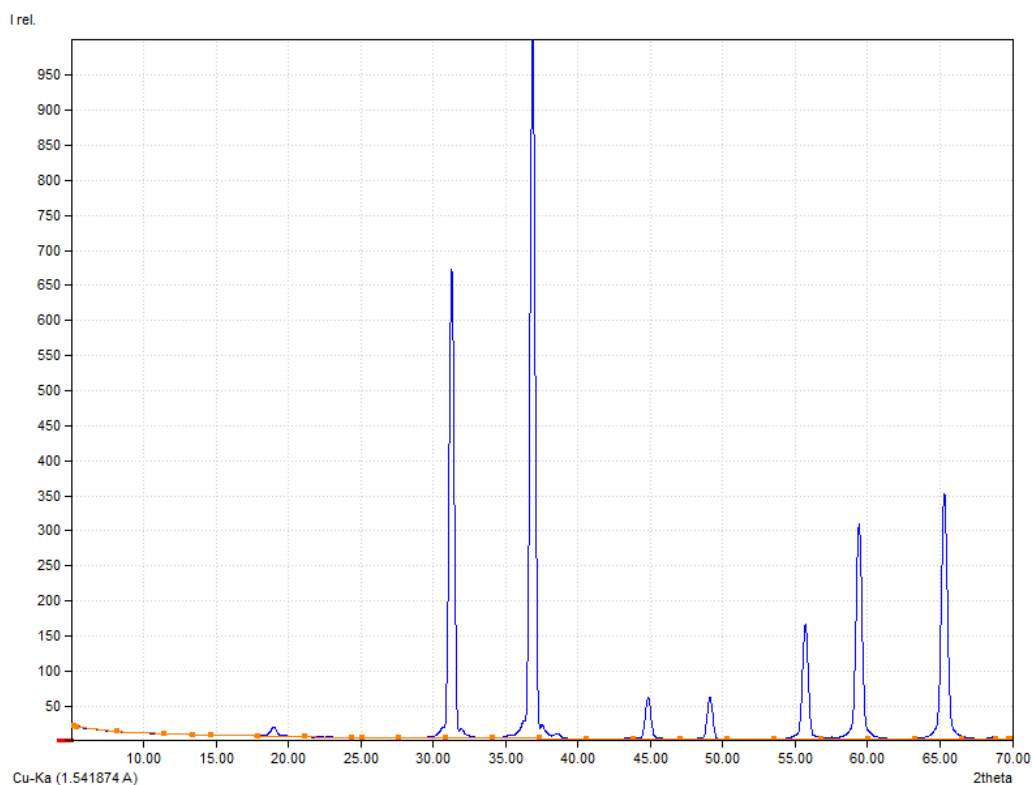
Було досліджено шихту $ZnAl_{1.8}Fe_{0.2}O_4$

Встановлено, що процес горіння нітрат-цитратного гелю можна розглядати як термічно індуковану окисно-відновну реакцію, при якій цитрат-іони діють як відновник, а нітрат-іони – виступають як окисник. Завдяки присутності іонів NO_3^- , які забезпечують розкладання органічних компонентів, швидкість реакції окиснення значно зростає. В результаті цього виділяється достатня кількість енергії для формування фази шпінелі при досить низьких температурах ($500^\circ C$).

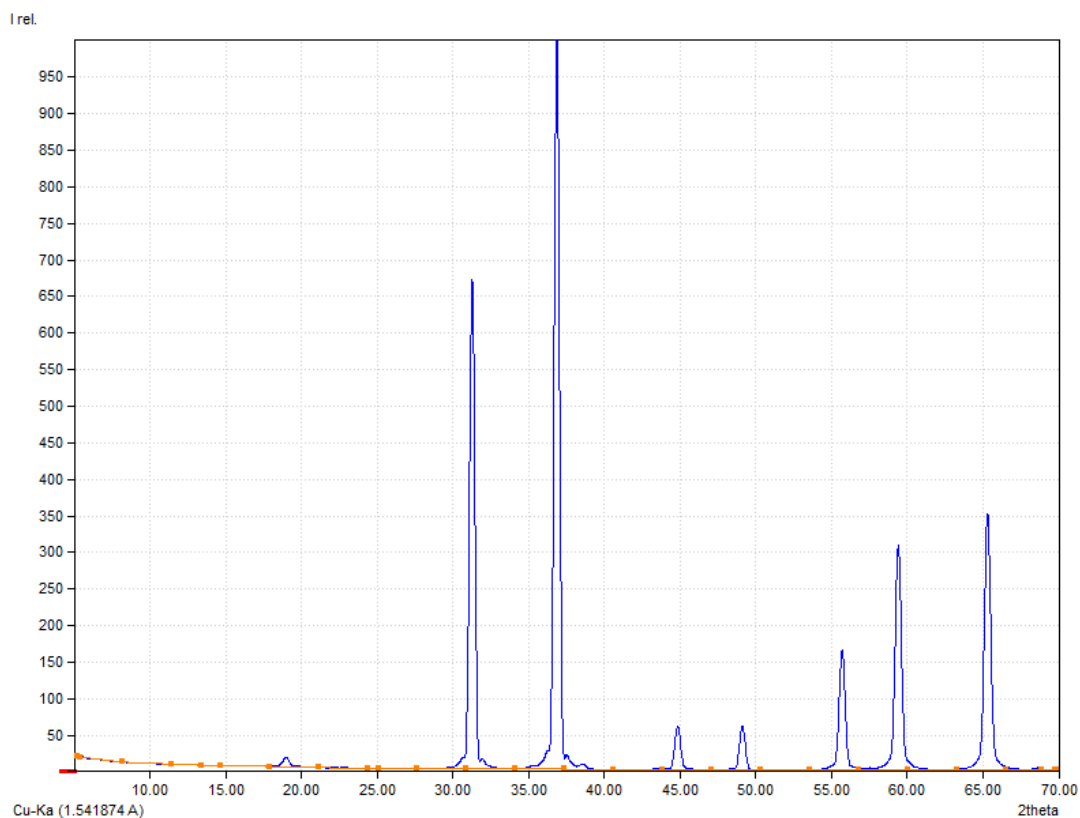
Можна побачити, що втрата маси відбувається до 550°C, подальше нагрівання на етапі попереднього прожарювання не є доцільним. Екзотермічний ефект при 710 °C без втрати маси вказує на проходження хімічних перетворень та утворення фази шпінелі. Тому для синтезу було обрано саме такі температури синтезу.

3.2 Рентгенографічні дослідження

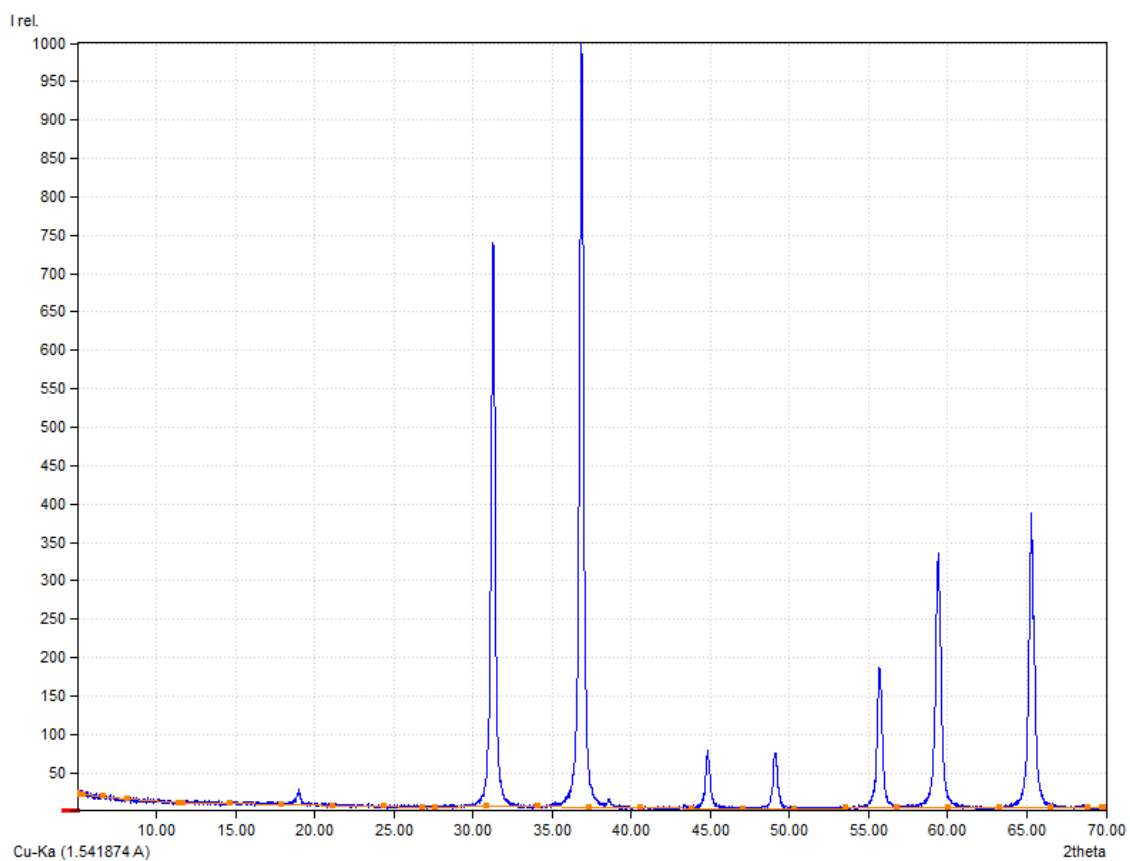
Дифрактограма $ZnAl_2O_4$



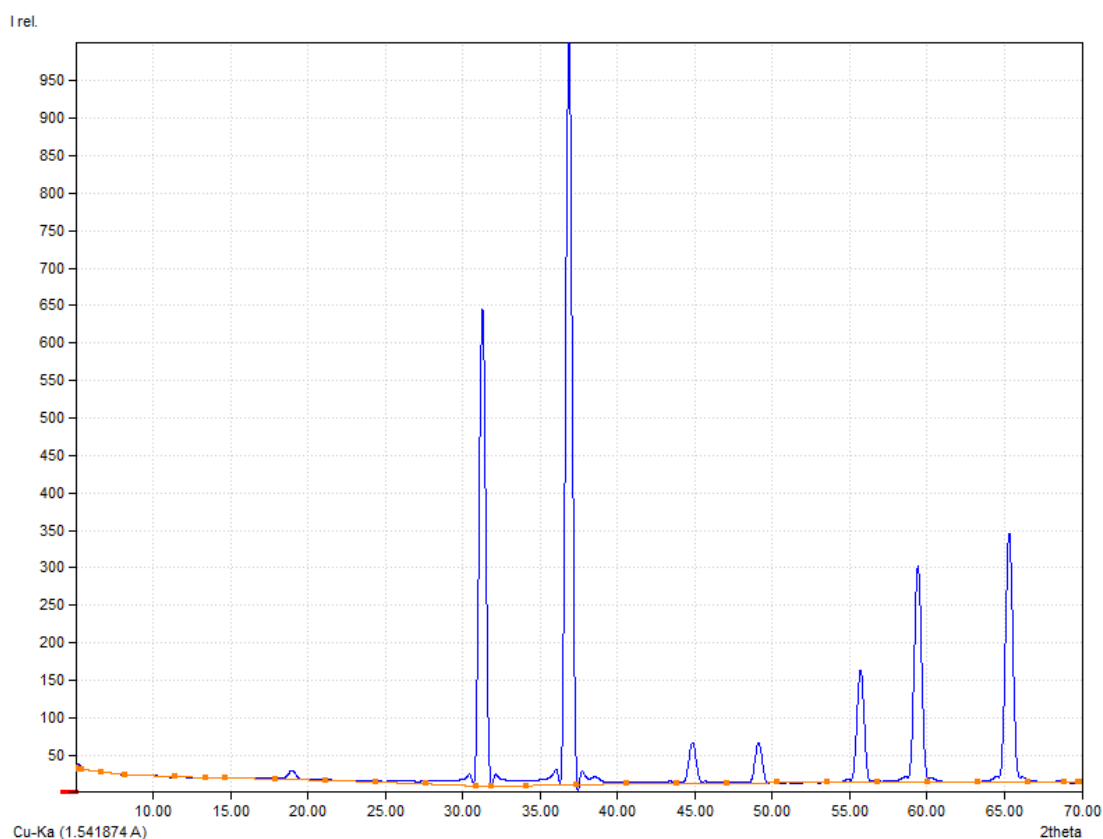
Дифрактограмма $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$



Дифрактограмма $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$



Дифрактограма $\text{ZnAl}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$



Згідно з даними рентгенофазового аналізу, встановлено, що ZnAl_2O_4 має примітивну кубічну комірку з параметрами, наведеними нижче. На дифрактограмах досліджуваних зразків при кімнатній температурі зафіксовано два синглетні піки з кратними індексами: рефлекс I з індексами Міллера (220) при $2\theta_I = 31.310^\circ$ та рефлекс II з індексами Міллера (440) при $2\theta_{II} = 65.325^\circ$.

Відомо, що відношення напівширини рентгенівських ліній β_{II}/β_I , які являють собою два різних порядки відбиття від однієї кристалографічної площини, наприклад, (220) та (440) – для кубічної шпінельної комірки, знаходиться між співвідношеннями $\cos\theta_I/\cos\theta_{II} < \beta_{II}/\beta_I < \text{tg}\theta_{II}/\text{tg}\theta_I$. На підставі виконання рівності $\beta_{II}/\beta_I \approx \text{tg}\theta_{II}/\text{tg}\theta_I$ або $\beta_{II}/\beta_I \approx \cos\theta_I/\cos\theta_{II}$ роблять висновок про причини уширення рефлексів – мікродеформації ґратки або розмірний ефект кристалітів. Згідно з проведеними розрахунками, значення співвідношення β_{II}/β_I для всіх складів знаходиться між співвідношенням косинусів та тангенсів

відповідних кутів відбиття, що свідчить про вплив на ширину рентгенівських ліній як розмірів розсіюючих кристалітів, так і мікродеформацій.

За результатами проведеного фазового аналізу знайдено, що вже при 500°C відбувається утворення однофазної кубічної шпінелі (пр. гр. $Fd3m$) з параметром елементарної комірки $a = 8.0741(1)$ Å. Середні розміри наночасточок було розраховано із на півщини дифракційних рефлексів використовуючи формулу Шерера:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{(\Delta^2 - \Delta_0^2)^{0,5} \cdot \cos \theta},$$

λ – робоча довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

Δ – ширина дифракційної лінії на половині її висоти;

Δ_0 – величина уширення дифракційної лінії, що визначається конструкцією приладу, визначена за уширенням рефлексів монокристалу кремнію;

Θ – кут, що відповідає максимуму на дифрактограмі.

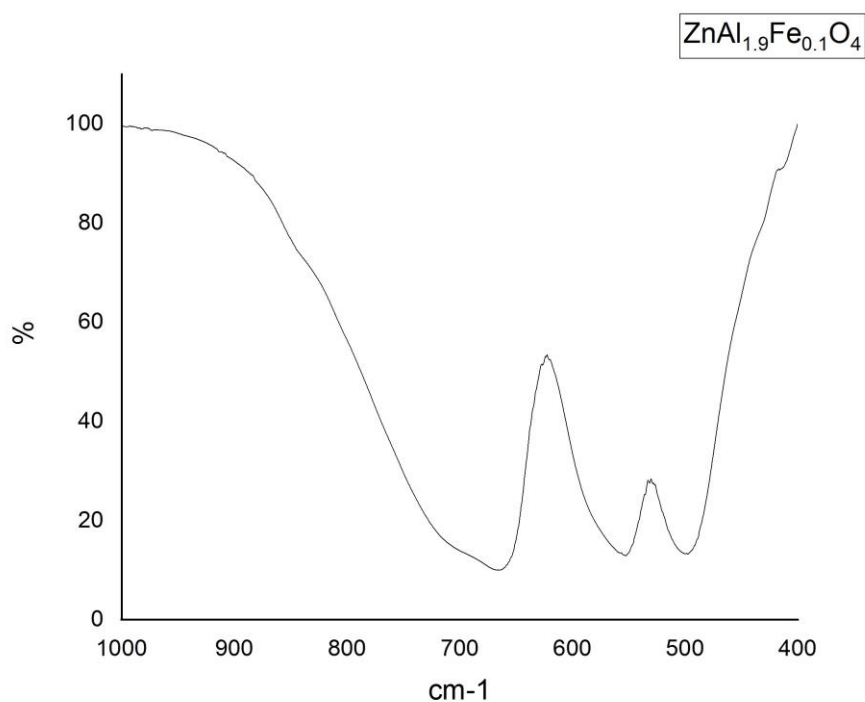
Розраховані середні розміри часточок синтезованих фаз становлять 20-50 нм, що співпадає з даними ТЕМ.

Табл.3.1 Віднесення рефлексів $ZnAl_2O_4$

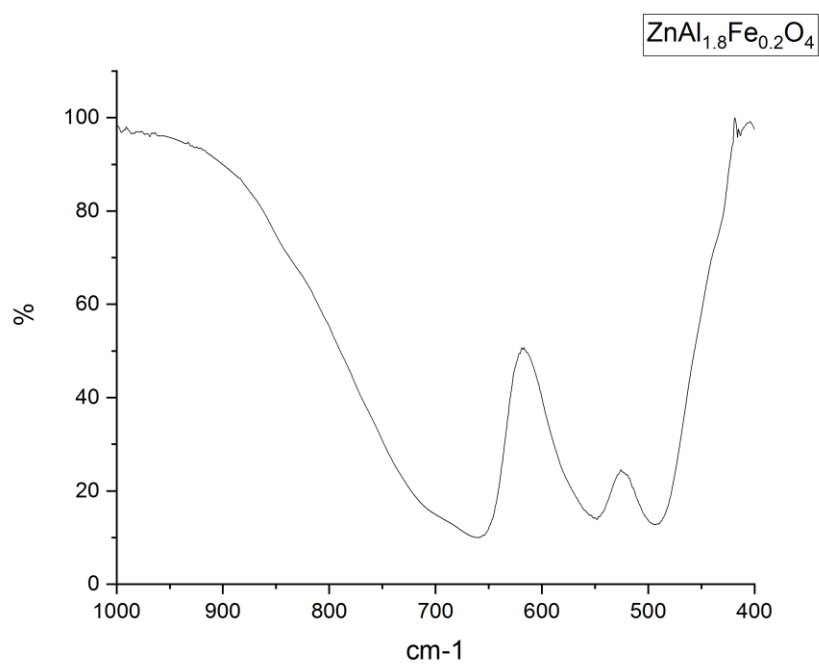
| Code | h | k | l | Mult | D(A) | 2 θ | HW | I obs | I calc |
|------|---|---|---|------|----------|------------|----------|--------|--------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 8 | 4.661579 | 19.023 | 0.284431 | 159.8 | 50.2 |
| 1 | 2 | 2 | 0 | 12 | 2.854623 | 31.310 | 0.292226 | 1748.0 | 1801.5 |
| 1 | 3 | 1 | 1 | 24 | 2.434430 | 36.893 | 0.297172 | 2473.0 | 2424.4 |
| 1 | 2 | 2 | 2 | 8 | 2.330790 | 38.597 | 0.298869 | 7.1 | 6.1 |
| 1 | 4 | 0 | 0 | 6 | 2.018523 | 44.868 | 0.305916 | 234.6 | 143.7 |
| 1 | 3 | 3 | 1 | 24 | 1.852324 | 49.146 | 0.311491 | 230.0 | 222.3 |
| 1 | 4 | 2 | 2 | 24 | 1.648117 | 55.729 | 0.321401 | 568.8 | 570.1 |
| 1 | 3 | 3 | 3 | 8 | 1.553860 | 59.436 | 0.327758 | 99.3 | 101.4 |
| 1 | 5 | 1 | 1 | 24 | 1.553860 | 59.436 | 0.327758 | 949.1 | 969.1 |
| 1 | 4 | 4 | 0 | 12 | 1.427311 | 65.325 | 0.339130 | 1193.7 | 1171.9 |
| 1 | 5 | 3 | 1 | 48 | 1.364771 | 68.724 | 0.346476 | 9.0 | 16.7 |
| 1 | 4 | 4 | 2 | 24 | 1.345682 | 69.839 | 0.349020 | 0.4 | 0.6 |

3.3 Результати ІЧ спектроскопії

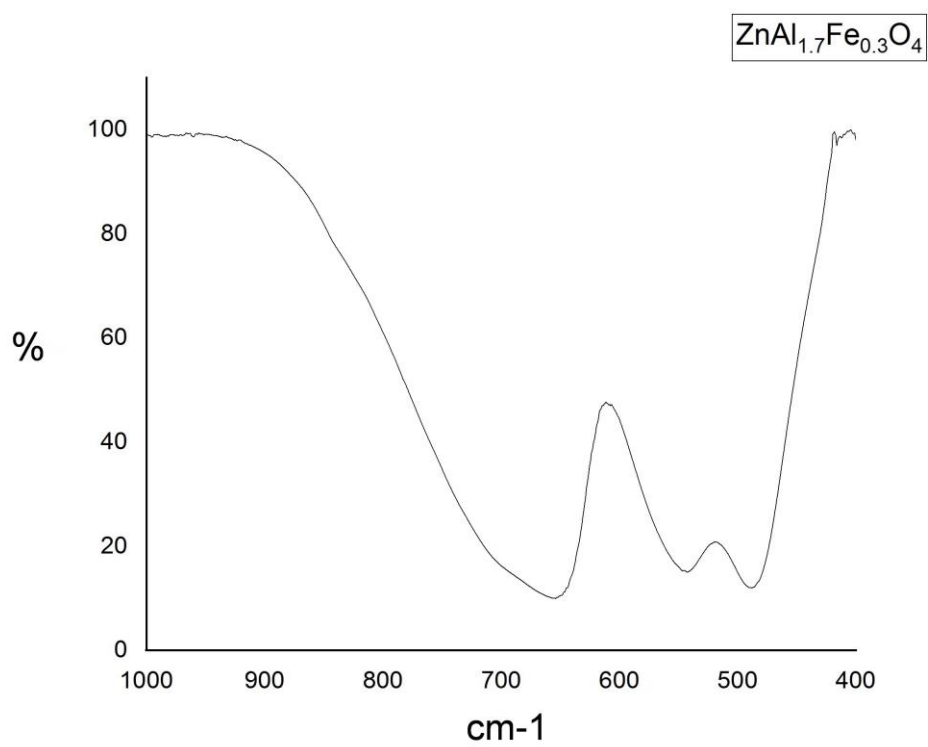
Іч спектр $ZnAl_{1.9}Fe_{0.1}O_4$ (710°C)



Іч спектр $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ (710°C)



Іч спектр $\text{ZnAl}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ (710°C)



Коливання в конденсованих метал-кисневих сполуках поділяється на 2 групи: коливання атомів кисню відносно важких і майже нерухомих по відношенню до атомів кисню катіонів металів. Та коливання катіонів відносно один одного, в які атоми кисню вносять мінімальний вклад. В шпінелі з пр.гр $Fd3m$ (O_h) можна спостерігати чотири тричі вироджених коливання F_{1u} . В структурі один тетраедричний та три октаедричні йона поділяють один загальний для них атом кисню. Симетрія позиції кисню C_{3v} : на вершині тригональної призми знаходиться тетраедричний катіон а в основі – три октаедричних. Зміщення атома кисню може проходити по осі третього порядку перпендикулярно їй. В першому випадку спостерігається коливання F_{1u}^1 зв'язку $Me^{2+}-O-Me^{3+}$ (де M^{2+} - тетраедричний катіон, $3M^{3+}$ - три октаедричні катіони). Цьому коливанню відповідає високочастотна смуга спектру. При коливаннях атома кисню перпендикулярно осі 3 порядку, відбувається коливання F_{1u}^2 зв'язку $Me^{3+} - O - 2Me^{3+}$, в якому беруть участь тільки октаедричні катіони. Малоінтенсивні смуги коливань F_{1u}^3 ($Me^{3+}-Me^{3+}$) та F_{1u}^4 ($Me^{2+}-Me^{2+}$) припадають при менших частотах і в більшості випадків не фіксуються приладом, оскільки лежать за межами діапазону роботи стандартних приладів. Частота коливання визначається силовою константою, величина якою обернено пропорційна розміру та масі атомів. При заміщенні Mg на Zn в тетраедричних позиціях та Al на Fe в октаедрах проходить закономірний ріст елементарної комірки та здвиг смуг в область менших частот.

Шпінелі, які мають в октаедричних позиціях мають легкі атоми Алюмінію, показують на ІЧ спектрах певні аномалії в низькочастотній частині спектру. Алюміній, у порівнянні з більш важкими тривалентними атомами в октаедричних позиціях, в більшій мірі беруть участь в коливаннях

F_{1u}^2 ($Me^{3+} - O - 2Me^{3+}$). В результаті коливання F_{1u}^2 та F_{1u}^3 зближуються по частоті. Смуга поглинання F_{1u}^3 (Al-Al) здвигається в область F_{1u}^2 коливань. Спектральна картина являє собою триплет інтенсивних смуг: F_{1u}^1 - 650 см^{-1} , F_{1u}^2 - 555 см^{-1} , F_{1u}^3 - 500 см^{-1} .

При заміщенні частини атомів Al на атоми Fe в октаедричних позиціях смуга F_{1u}^2 зміщується в більш низькочастотну область (515 – 500 cm^{-1}). Однак, все ще достатньо велика кількість Al спричиняє підвищену ширину даної смуги.

3.4 Йодометричне титрування

Йодометричним титруванням доводився середній ступінь окиснення Fe у сполуках при різному часі відновлення ізопропіловим спиртом при 400°C.

Табл.3.2 Середній ступінь окиснення Fe в залежності від умов синтезу.

| Час відновлення, хв | $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ | $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ | $\text{ZnAl}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ |
|---------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 30 | 2.86 | 2.87 | 2.87 |
| 60 | 2.71 | 2.71 | 2.72 |
| 120 | 2.49 | 2.51 | 2.48 |

При синтезі шпінелі на повітрі, середній ступінь окиснення становив 2,98, після цього ступінь окиснення заліза плавно знижувався. При подальшому окисненні зразків він знову становив 2,99. Це вказує на зворотність синтезу.

Отримані результати дають можливість реалізувати синтез шпінелей різнорідними замісниками з визначеними ступенями окиснення (наприклад Mn, Fe, V, Mo та інші), що відкриває широкі можливості їх використання як люмінофорів чи вологостійких сцинтиляторів.

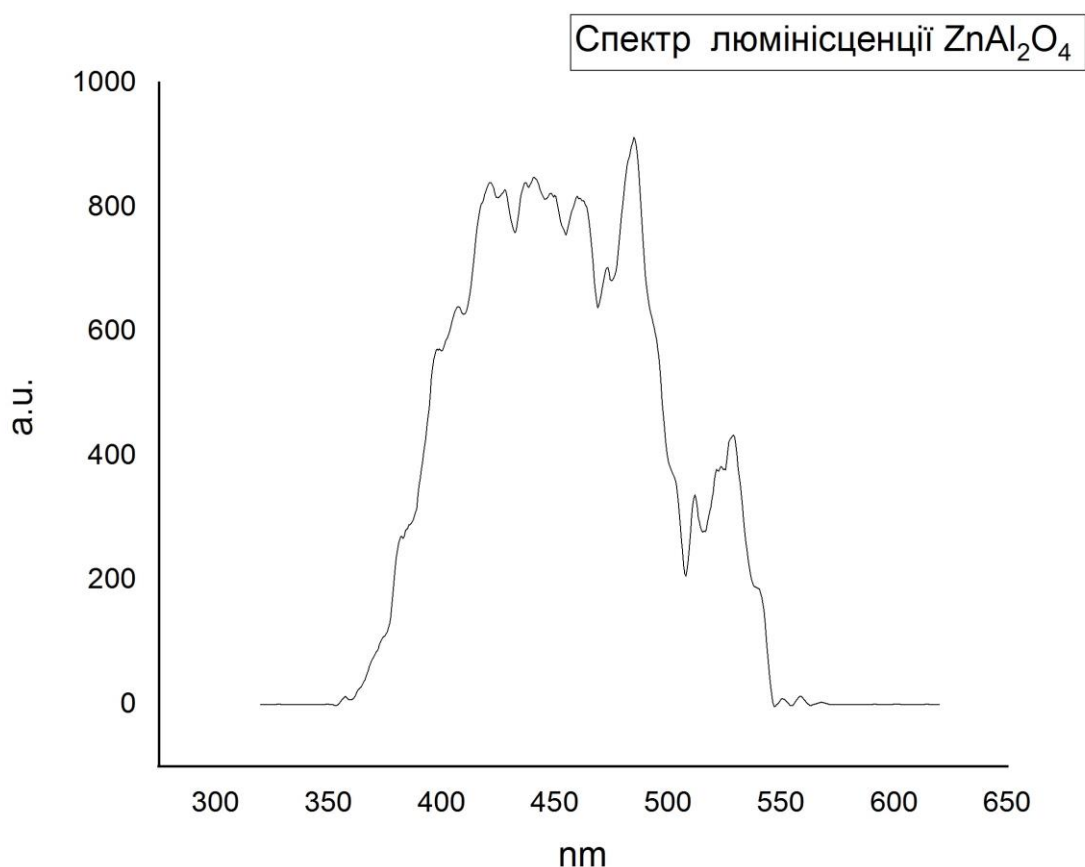
3.5 Дослідження люмінесценції синтезованих сполук

Шпінелі являють собою ефективні люмінофори зі спектром, який піддається широкому корегуванню за допомогою введення легуючих добавок d та f елементів. Наприклад, шпінель складу $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ та $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ [72] досить ефективно люмінесціюють при 510 та 525 нм відповідно. $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ люмінесціює при 610 нм. Але цинк-алюмінієва шпінель не легується Mn^{4+} . Натомість вона легко легується Cr^{3+} та люмінесціює в далекій червоній області. Якщо синтезувати Zn-Mg-Al шпінель, то її можливо

легувати одночасно Mn^{4+} та Cr^{3+} й отримувати широкий спектр випромінювання (аріантів можливих комбінацій величезна кількість). А це є завданням, яке стоїть перед сучасними люмінофорами для LED технологій.

При синтезі референсної шпінелі $ZnAl_2O_4$ було знято спектри її люмінесценції :

Спектр люмінесценції $ZnAl_2O_4$ (довжина хвилі збудження – 215нм)



Заміщенні зразки втратили здатність до люмінесценції через те, що велика концентрація Fe в сполуках призводить до гасіння люмінесценції.

3.6 Трансмісійна електронна мікроскопія

Середній розмір частинок $\langle d \rangle$, середню відстань між прошарками а та форму наночастинок для зразків $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0-0.3$) вивчали на порошках із використанням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) JEOL JEM - 2200FS. Для зображення наночастинок $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0-0.3$) також використовували провідну електронну мікроскопію з високою роздільною здатністю (HRTEM) з прискорювальною напругою 200 кВ. Зразки для ТЕМ-аналізу готували, поміщаючи краплю розведеної суміші частинок та ацетону на подвійну мідну сітку з вуглецевим покриттям.

Рис.3.1 ТЕМ та HRTEM ZnAl_2O_4

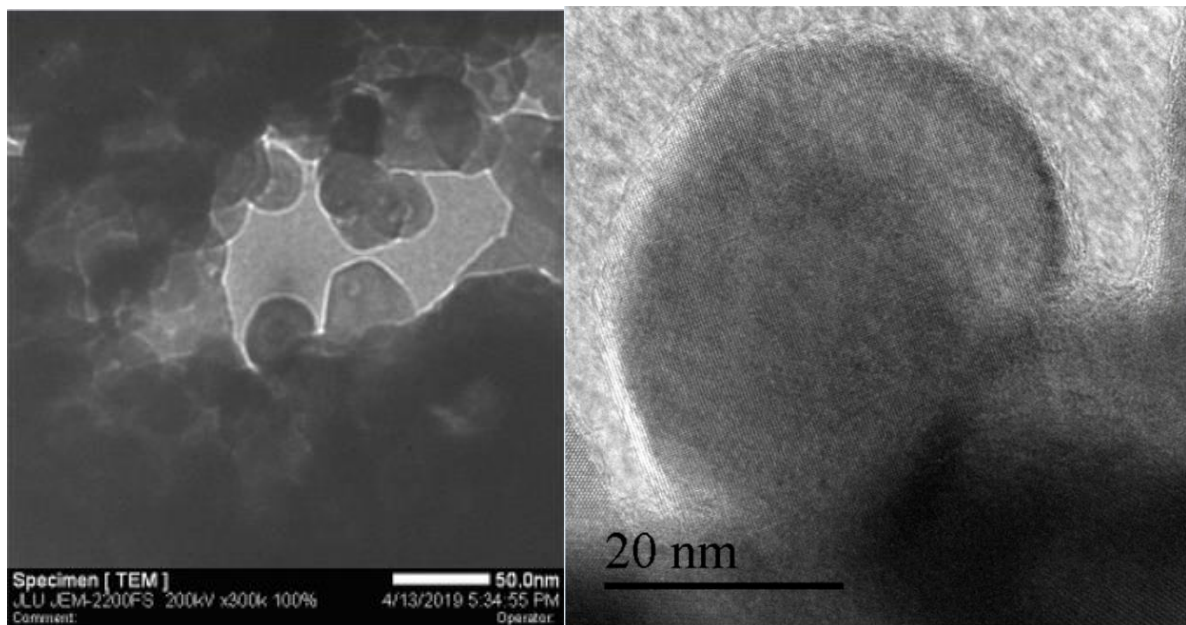


Рис.3.2 TEM та HRTEM ZnAl_{1.9}Fe_{0.1}O₄

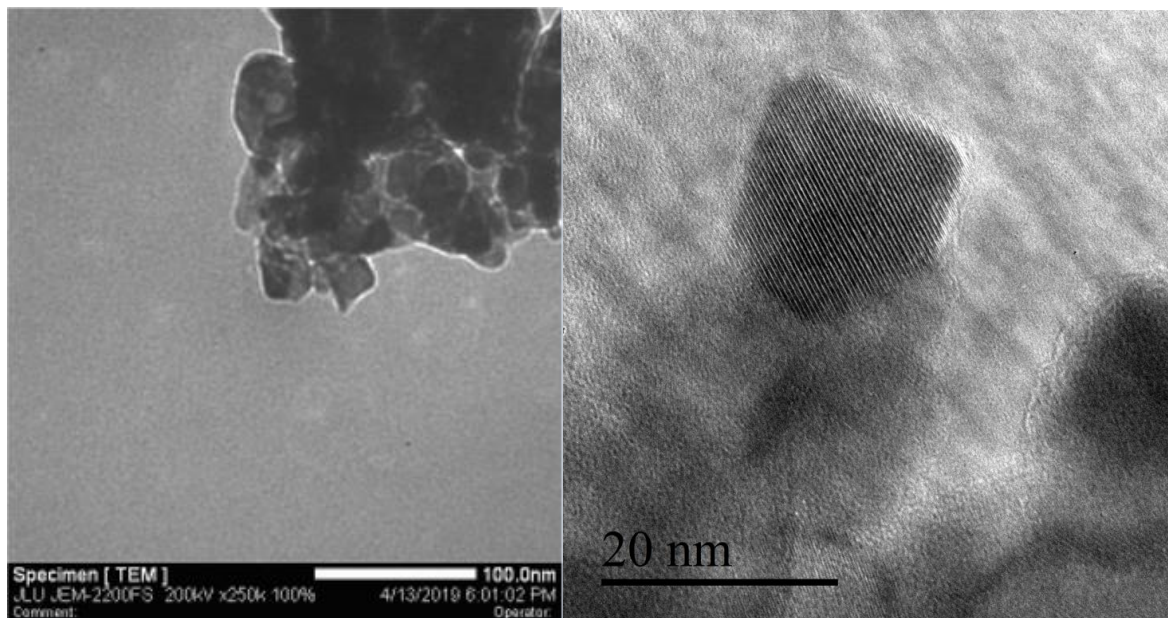


Рис.3.3 TEM та HRTEM ZnAl_{1.8}Fe_{0.2}O₄

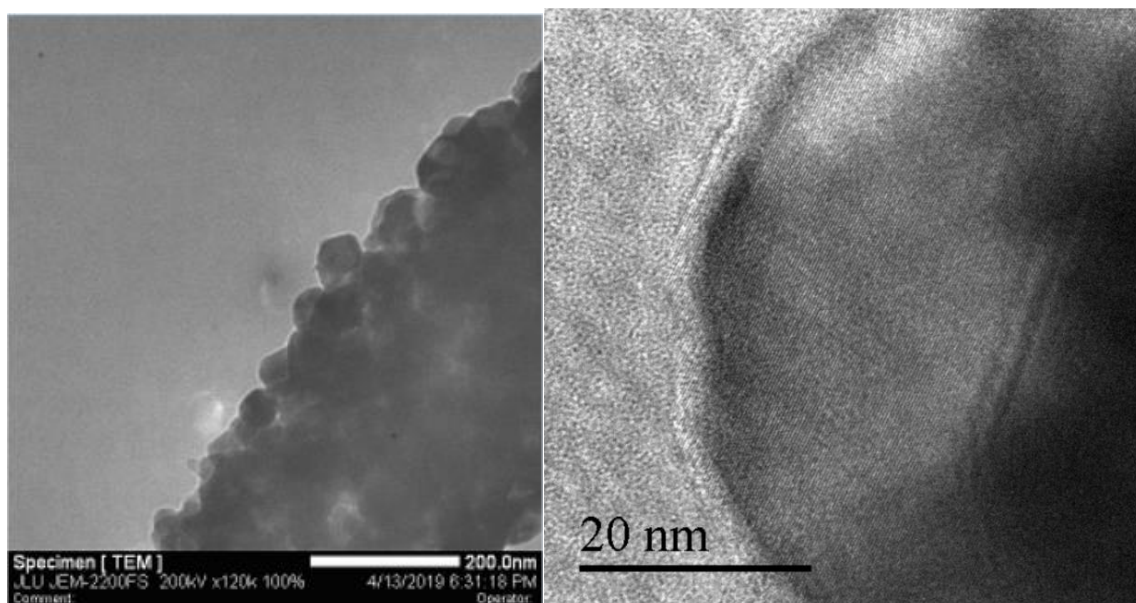


Рис.3.4 TEM та HRTEM $\text{ZnAl}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$

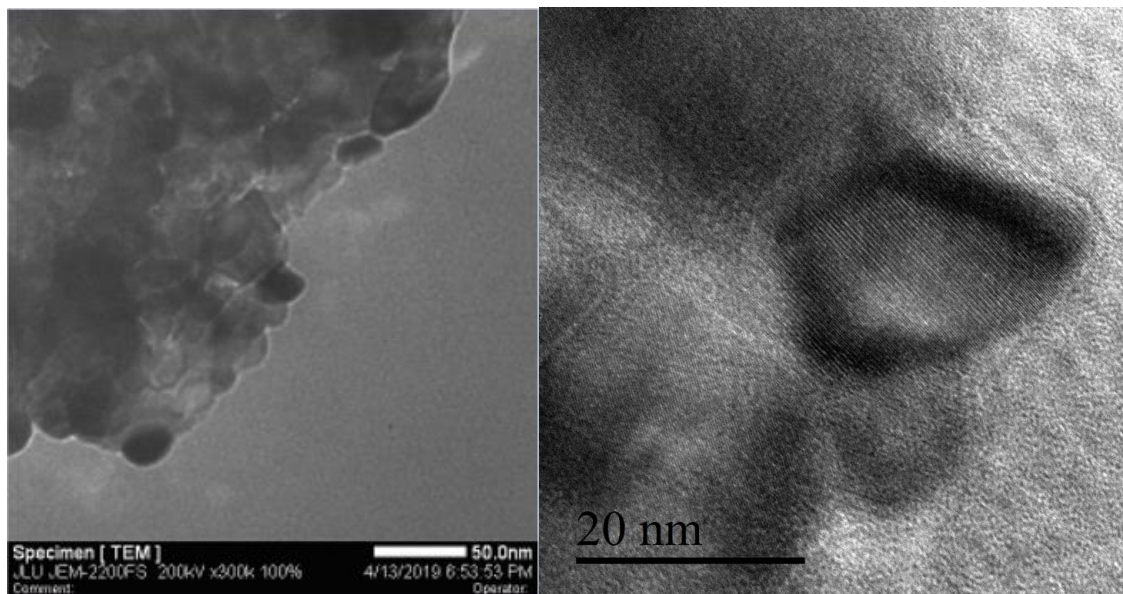


Табл 3.3 Розміри та форма отриманих частинок за результатами TEM :

| Sample | $\langle d \rangle$, nm | a , nm | Shape |
|----------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------------------------|
| ZnAl_2O_4 | 20.99 | 0.268 | Spherical |
| $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ | 36.18 | 0.27 | Spherical |
| $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ | 36.94 | 0.29/0.37 | Spherical + Rectangular |
| $\text{ZnAl}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ | 35.63 | 0.27 | Spherical + Rectangular |

Можна побачити, що частинки шпінелей мають майже сферичну форму, вони доволі однорідні, середній розмір частинок лежить в діапазоні 20 – 50 нм, що співпадає з даними рентгенівської порошкової дифракції. Отримані частинки потенційно можуть проявляти властивості квантових точок (з заміщенням Al на елементи зі змінним ступенем окиснення, які не гасять люмінесценцію)

Висновки

1. Вивчено процеси фазоутворення сполук $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$, де $x = 0.1, 0.2, 0.3$ золь гель методом.
2. Встановлено, що подібні сполуки з Co та Ni синтезувати даним методом не вдається
3. Синтезовано ряд шпінелей, встановлено параметри їх елементарної комірки.
4. Показана можливість поетапного синтезу шпінелей з заданим середнім ступенем окиснення елементу та подальшою модифікацією вже синтезованих шпінелей.
5. Регуляція дефектності структур робить їх перспективними у каталітичних процесах, в якості люмінофорів та сцинтиляторів, оскільки ступінь окиснення легуючого компонента можна варіювати в широких межах.

Список використаної літератури

1. Osborne, Margery & FLEET, ME & BANCROFT, GM. (1983). Mössbauer study of Mg, Zn substituted Cr-spinel. Solid State Communications - SOLID STATE COMMUN. 48. 663-664. 10.1016/0038-1098(83)90046-7.
2. Manohar, Ala & Chintagumpala, Krishnamoorthi & Kim, Ki Hyeon. (2020). Mixed Zn–Ni spinel ferrites: Structure, magnetic hyperthermia and photocatalytic properties. Ceramics International. 47. 10.1016/j.ceramint.2020.11.056.
3. Menegazzo, G. & Carbonin, S.. (1998). Oxidation mechanisms in Al–Mg–Fe spinels. A second stage: α -Fe₂O₃ exsolution. Physics and Chemistry of Minerals. 25. 541-547. 10.1007/s002690050146.
4. Yue, Sun & Xu, Junwei & Xi, Rong & Zhang, Hongmin & Liu, Li & Xu, Xiang-Lan & X.Z, Fang & Wang, Xiang. (2021). Unraveling the Intrinsic Reasons Promoting the Reactivity of ZnAl₂O₄ Spinel by Fe and Co for CO Oxidation. Catalysis Surveys from Asia. 25. 10.1007/s10563-021-09324-w.
5. FENG, Ming & DOU, Zhe & XU, Xiu-feng. (2013). Catalytic decomposition of N₂O over Zn-Fe spinel oxides. Journal of Fuel Chemistry and Technology. 41. 729–734. 10.1016/S1872-5813(13)60034-1.

6. Yaresko, A. & Antonov, V.M.. (2007). Magnetic interactions in Cr spinels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials - J MAGN MAGN MATER.* 310. 1672-1674. 10.1016/j.jmmm.2006.10.498.
7. Turkin, Alexander & Drebuschak, Valeri. (2004). Synthesis and calorimetric investigation of stoichiometric Fe-spinels: $MgFe_2O_4$. *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH.* 265. 165-167. 10.1016/j.jcrysgro.2004.01.037.
8. Czamanske, Gerald & Himmelberg, Glen & Goff, Fraser. (1976). Zoned Cr, Fe-spinel from the La Perouse layered gabbro, Fairweather Range, Alaska. *Earth and Planetary Science Letters.* 33. 111-118. 10.1016/0012-821X(76)90163-1.
9. Philipsborn, H. & Treitinger, L.. (1980). 4.2.2.4.2.2 Zn-Cr spinels with substitutions. 10.1007/10201640_146.
10. Schmidbauer, E.. (1970). Magnetic Properties of Fe-Cr Spinels. *Magnetics, IEEE Transactions on.* 6. 618- 618. 10.1109/TMAG.1970.1066927.
11. Huo, Lili & Liu, Baocang & Li, Huan & Cao, Bo & Hu, Xiucui & Fu, Xin-Pu & Jia, Chunjiang. (2019). Component synergy and armor protection induced superior catalytic activity and stability of ultrathin Co-Fe spinel nanosheets confined in mesoporous silica shells for ammonia decomposition reaction. *Applied Catalysis B: Environmental.* 253. 10.1016/j.apcatb.2019.04.053.
12. Mardare, Cezarina & Spiegel, M. & Savan, Alan & Ludwig, A.. (2008). Investigation of the Protective Properties of Mn-Co-Fe Spinel Films Deposited by Magnetron Sputtering on Ferritic Stainless Steel for SOFC Applications. 13. Mardare, Cezarina & Spiegel, M. & Savan, Alan & Ludwig, A.. (2008). Investigation of thin film Mn-Co-Fe spinel oxide coatings deposited by RF-magnetron sputtering on metallic interconnects for SOFC applications. *TMS Annual Meeting.* 1.
13. Shtertser, Natalia & Plyasova, Ludmila & Dokuchits, Eugene & Minyukova, Tatyana & Yurieva, Tamara. (2017). Thermal decomposition of hydroxycarbonate

Cu-Fe-Cr spinel precursors. *Catalysis for Sustainable Energy*. 4. 10.1515/cse-2017-0011.

14. Prakash, Chandra & Sharma, Rajinder & Phanjoubam, Sumitra & Baijal, J.S.. (1985). Nuclear quadrupole interaction in Zn•Ti•Fe spinels. *Journal of The Less Common Metals*. 109. 10.1016/0022-5088(85)90073-6.

15. Manzoor, Alina & Khan, Muhammad & Shahzad, Aamir & Al-Muhimeed, Tahani & AlObaid, Abeer & Albalawi, Hind & Afzal, Aamir & Kashif, Muhammad & Tahir, Sofia & Munir, Tariq. (2021). Influence of B-site Cations Ordering on Magnetization and Dielectric Relaxations in Li-Ni spinel ferrites. *Ceramics International*. 10.1016/j.ceramint.2021.04.280..

16. Benrabaa, Rafik & Benadda, Amel & Hammiche, Yasmina & Boukhlof, Hamza & Trentesaux, Martine & Rubbens, Annick & Vannier, Rose-Noëlle & Löfberg, Axel. (2019). Characterization and Catalytic Properties of Ni-Fe Spinel Catalysts for Total Oxidation of Ethanol. *ChemistrySelect*. 4. 6415-6420. 10.1002/slct.201900057.

17. Li, Z. & Fisher, E. & Liu, Jiayi & Nevitt, M.. (1991). Single-crystal elastic constants of Co-Al and Co-Fe spinels. *Journal of Materials Science - J MATER SCI*. 26. 2621-2624. 10.1007/BF02387728.

18. Kehres, Jan & Andreasen, Jens & Fløystad, Jostein & Liu, Haihua & Molenbroek, Alfons & Jakobsen, Jon & Chorkendorff, Ib & Nielsen, Jane & Høydalsvik, Kristin & Breiby, Dag & Vegge, Tejs. (2015). Reduction of a Ni/Spinel Catalyst for Methane Reforming. *The Journal of Physical Chemistry C*. 119. 150107124556004. 10.1021/jp510159m.

19. Matsumoto, Yasumichi & Omae, Masaru & Watanabe, Itsuo & Sato, Ei-ichi. (1986). Photoelectrochemical Properties of the Zn-Ti-Fe Spinel Oxides. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*. 133. 10.1149/1.2108660.

20. Allen, Geoffrey & Hallam, Keith. (1995). Carbon deposition on $M_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (M = Mn, Fe, Ni) spinels. *J. Mater. Chem.* 5. 1451-1457. 10.1039/JM9950501451.
21. Ding, Junyan & Yang, Yingju & Liu, Jing & Liu, Feng & Yu, Yingni. (2020). Experimental and theoretical studies on formaldehyde catalytic combustion over Cu-Fe spinel-type catalyst. *Proceedings of the Combustion Institute*. 38. 10.1016/j.proci.2020.06.059.
22. Lafuente, Leticia & Rochetti, Maria & Bravo, Rodolfo & Santiago, Cintia & Ponzinibbio, Agustin & Sasiambarrena, Leandro. (2018). Cu-Fe Spinels: First Heterogeneous and Magnetically Recoverable Catalyst for the Ferrier Rearrangement of 2-Nitroglycals. *Letters in Organic Chemistry*. 15. 10.2174/1570178615666181022145338.
23. Karyakin, L.I. & Pyatikop, P.D.. (1955). Heating-induced changes in Cr spinels. *DAN SSSR*. 102.
24. Kozłowski, Andrzej & Metz, Paul. (1988). Cr-Ti-Fe spinels in melt inclusions in olivines.
25. Stadnik, Zbigniew & Kawai, Yoriyoshi. (1984). Magnetic Properties of a Non-Stoichiometric Zn-Mn-Fe Spinel. *Journal of The Physical Society of Japan - J PHYS SOC JPN*. 53. 2761-2770. 10.1143/JPSJ.53.2761.
26. Gruijters, JT & Rieck, GD. (1971). Orientation of segregated hematite phase in Mn-Fe-spinels. *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH*. 10. 207-212. 10.1016/0022-0248(71)90185-0.
27. Son, Baesoon & Kim, Sam & Kim, Chul & Jung, Myung-Hwa & Jo, Younghun. (2008). The Site Dependence on Exchange Interaction of the Fe Spinel. *Journal of The Korean Physical Society - J KOREAN PHYS SOC*. 52. 10.3938/jkps.52.1077.

28. Choi, C. & Sukegawa, Hiroaki & Mitani, Seiji & Song, Y.. (2016). Resistance Drift and Degradation of Fe/Spinel MgAl₂O₄/Fe (001) Magnetic Tunnel Junctions. 10.7567/SSDM.2016.PS-12-09.
29. Rinkevich, A. & Samoilovich, Mihail & Beljanin, Alexey. (2008). 3D-nanocomposite (The lattice packages of the SiO₂ nanospheres) with Ni-Zn-Fe spinel nanoparticles. Proceedings of CAOL 2008: 4th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers. 123 - 125. 10.1109/CAOL.2008.4671960.
30. Shannon, Nic & Ueda, Hiroaki & Motome, Yukitoshi & Penc, Karlo & Shiba, Hiroyuki & Takagi, Hidenori. (2006). Half-Magnetization Plateaux in Cr Spinel. Journal of Physics: Conference Series. 51.
31. 10.1088/1742-6596/51/1/005. 31. Wang, Xiao-Tong & Ouyang, Ting & Wang, Ling & Zhong, Jia-Huan & Ma, Tianyi & Liu, Zhao-Qing. (2019). Redox-Inert Fe³⁺ in Octahedral Sites of Co-Fe Spinel Oxides with Enhanced Oxygen Catalytic Activity for Rechargeable Zn-Air Batteries. Angewandte Chemie. 131. 10.1002/ange.201909201.
32. Li, Chusi & Ripley, Edward & Tao, Yan & Mathez, Edmond. (2008). Cr-spinel/olivine and Cr-spinel/liquid nickel partition coefficients from natural samples. Geochimica Et Cosmochimica Acta - GEOCHIM COSMOCHIM ACTA. 72. 1678-1684. 10.1016/j.gca.2008.01.016.
33. Zhang, G. & li, Junlin & Lai, Y.-Q & Sun, X.-G. (2005). Effect of sintering atmosphere on the relative density and conductive properties of Ni-Fe spinel ceramics. 36. 1709-1711.
34. Liu, Zhao-Qing & Wang, Xiao-Tong & Ouyang, Ting & Wang, Ling & Zhong, Jia-Huan & Ma, Tianyi. (2019). Redox-Inert Fe³⁺ in Octahedral Sites of Co-Fe Spinel Oxides with Enhanced Oxygen Catalytic Activity for Rechargeable Zn-Air Batteries. Angewandte Chemie. 131. 10.1002/ange.201907595.

35. Smetana, Z.. (1968). The influence of Mn³⁺ ion clustering on ferromagnetic resonance linewidth of manganese---rich Mn□Fe spinels. *Physica Status Solidi B- basic Solid State Physics - PHYS STATUS SOLIDI B-BASIC SO.* 25. 10.1002/pssb.19680250239.
36. Czamanske, Gerald & Himmelberg, Glen & Goff, Fraser. (1976). Zoned Cr, Fe-spinel from the La Perouse layered gabbro, Fairweather Range, Alaska. *Earth and Planetary Science Letters.* 33. 111-118. 10.1016/0012-821X(76)90163-1.
37. Zhandun, Vyacheslav & Nemtsev, A.V.. (2021). Ab initio comparative study of the magnetic, electronic and optical properties of AB₂O₄ (A, B= Mn, Fe) spinels. *Materials Chemistry and Physics.* 259. 124065. 10.1016/j.matchemphys.2020.124065.
38. Sukegawa, Hiroaki & Xiu, Huixin & Ohkubo, Tadakatsu & Furubayashi, Takao & Niizeki, Tomohiko & Wang, Wenhong & Kasai, Shinya & Mitani, Seiji & Inomata, Koichiro & Hono, Kazuhiro. (2010). Tunnel magnetoresistance with improved bias voltage dependence in lattice-matched Fe/spinel MgAl₂O₄/Fe(001) junctions. *Applied Physics Letters.* 96. 212505-212505. 10.1063/1.3441409.
39. Amani, Tohid & Haghghi, Mohammad & Rahmanivahid, Behgam. (2019). Microwave-Assisted Combustion Design of Magnetic Mg-Fe Spinel for MgO-Based Nanocatalyst Used in Biodiesel Production: Influence of Heating-Approach and Fuel Ratio. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 80. 10.1016/j.jiec.2019.07.029.
40. Kurepin, Viktor. (2005). A thermodynamic model of Fe–Cr spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 149. 591-599. 10.1007/s00410-005-0669-4.
41. Shen, Tzu-Hsien & Vavra, Jan & Pham, Thi & Peng, Jiayu & Shao-Horn, Yang & Tileli, Vaso. (2020). Oxygen Evolution Reaction in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Aided by Intrinsic Co/Fe Spinel-Like Surface. *Journal of the American Chemical Society.* XXXX. 10.1021/jacs.0c06268.

42. Hirunsit, Pussana & Faungnawakij, Kajornsak. (2013). Cu–Cr, Cu–Mn, and Cu–Fe Spinel-Oxide-Type Catalysts for Reforming of Oxygenated Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry C*. 117. 23757–23765. 10.1021/jp407717c.
43. Mustafa, Ghulam & Atiq, Shahid & Riaz, Saira & Naseem, Shahzad & Azam, Muhammad. (2015). Dielectric Characterization of XAl_2O_4 ($X = Mg, Zn, Ni$) Spinel Ceramics.
44. Nealley, W. & Nakano, Anna & Nakano, Jinichiro & Bennett, James. (2018). Structural Changes and Material Transport in Al_2O_3 -Supported Cu/Fe Spinel Particles in a Simulated Chemical Looping Combustion Environment. *JOM*. 70. 10.1007/s11837-018-2913-1.
45. Castellanos-Beltran, Ignacio & Perreault, Louis-Simon & Braidy, Nadi. (2021). Application of Ni–Spinel in the Chemical-Looping Conversion of CO_2 to CO via Induction-Generated Oxygen Vacancies. *The Journal of Physical Chemistry C*. 125. 10.1021/acs.jpcc.1c00928.
46. Ma, N. & Yue, Y.-H & Hua, W.-M & Gao, Z.. (2004). Selective oxidation of styrene on Mg-Fe spinel complex oxide catalysts. *Acta Chimica Sinica*. 62. 262-267.
47. Ryoo, H. & Bae, H.B. & Kim, Y.-M & Kim, J.-G & Lee, Seongsu & Chung, S.-Y. (2015). Frenkel-Defect-Mediated Chemical Ordering Transition in a Li-Mn-Ni Spinel Oxide. *Angewandte Chemie - International Edition*. 54. 7963-7967. 10.1002/anie.201502320.
48. Eraky, M. & Attia, S.. (2015). Transport properties of Ti–Ni spinel ferrites. *Physica B: Condensed Matter*. 462. 10.1016/j.physb.2015.01.011.
49. Tovar, Michael & Welker-Nieuwoudt, Cathrin & Fleischer, F. (2006). Structural and magnetic properties of Cu Ni Cr spinel oxides. *Physica B Condensed Matter*. 385-386. 10.1016/j.physb.2006.05.181.
50. Осипов, В.В & Соломонов, В.И & Подкин, А.В & Шитов, В.А & Тихонов, Е.В & Корсаков, А.С. (2021). Синтез и исследование нанопорошков и

керамики магний-алюминиевой шпинели, активированной медью. Журнал технической физики. 91. 167. 10.21883/JTF.2021.01.50289.94-20.

51.РАЗУМКОВА, И & АЗАРАПИН, Н. (2021). ДОПИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuSc}_3\text{-XLnXS}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$) СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ. ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ. 91. 622-626. 10.31857/S0044460X21040181.

52.Yadav, Raghvendra & Kuřitka, Ivo & Vilčáková, Jarmila. (2021). Spinel ferrite nanoparticles. 10.1016/B978-0-12-821290-5.00011-3.

53.Yadav, Raghvendra & Anju, Anju & Jamatia, Thaiskang & Kuřitka, Ivo & Vilčáková, Jarmila & Skoda, David & Urbánek, Pavel & Machovsky, Michal & Masař, Milan & Urbánek, Michal & Kalina, Lukáš & Havlica, Jaromir. (2021).

54.Superparamagnetic ZnFe_2O_4 Nanoparticles-Reduced Graphene Oxide-Polyurethane Resin Based Nanocomposites for Electromagnetic Interference Shielding Application. Nanomaterials (Basel, Switzerland). 11. 10.3390/nano11051112.

55.Sotoudeh, Mohsen & Dillenz, Manuel & Gross, Axel. (2021). Mechanism of magnesium transport in spinel chalcogenides. 10.21203/rs.3.rs-358467/v1.

56.Zhuravlev, Victor & Ermakova, Larisa & Sherstobitova, E. & Bamburov, V.. (2021). New Nickel–Cobalt–Manganese Spinel. Doklady Chemistry. 496. 25-27. 10.1134/S0012500821020063.

57.Tsurkan, V. & Nidda, H. & Deisenhofer, J. & Lunkenheimer, Peter & Loidl, Alois. (2021). On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states.

58.Chen, Liang & Wang, Zhenghao & Qin, Zhifeng & Guoquan, Zhang & Yue, Hairong & Liang, Bin & Luo, Dongmei. (2021). Investigation of the selective oxidation roasting of vanadium-iron spinel. Powder Technology. 387. 10.1016/j.powtec.2021.04.009.

59. Geirhos, K. & Reschke, S. & Ghara, Somnath & Krohns, S. & Lunkenheimer, Peter & Kézsmárki, I.. (2021). Optical, dielectric, and magnetoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric lacunar spinels.
60. Narang, Sukhleen & Pubby, Kunal. (2020). Nickel Spinel Ferrites: A Review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 519. 167163. 10.1016/j.jmmm.2020.167163.
61. Peddarasi, Surendra & Sarkar, Debasish. (2021). Mechanochemical effect on Synthesis and Sintering behavior of MgAl₂O₄ Spinel. *Materials Chemistry and Physics*. 262. 124275. 10.1016/j.matchemphys.2021.124275.
62. George, Mary & Ajeesha, T.L. & Manikandan, Dr & Anantharaman, Ashwini & Jansi, R.S. & Ranjith Kumar, Easwaran & Slimani, Yassine & Almessiere, M.A. & Baykal, Abdulhadi. (2021). Evaluation of Cu-MgFe₂O₄ spinel nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial activities. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 153. 110010. 10.1016/j.jpics.2021.110010.
63. Guillen Lopez, E.s & López-Urías, Florentino & Munoz-Sandoval, Emilio & Courel, Maykel & Sánchez, Marciano & Guillén-Bonilla, Héctor & Rodríguez-Betancourt, Verónica-María & Blanco-Alonso, Oscar & Guillén-Bonilla, Alex & Morán-Lázaro, Juan Pablo. (2021). High performance isopropanol sensor based on spinel ZnMn₂O₄ nanoparticles. *Materials Today Communications*. 26. 102138. 10.1016/j.mtcomm.2021.102138.
64. Wang, Yu & Li, Hou-Xing & Li, Xue-Gang & Xiao, Wen-De & Chen, De. (2020). Hydrogenation of CO to olefins over a supported iron catalyst on MgAl₂O₄ spinel: effects of the spinel synthesis method. *RSC Advances*. 10. 40815-40829. 10.1039/D0RA08387A.
65. Chen, Junxin & Huang, Zhe & Weihao, Zeng & Cao, Fei & Ma, Jingjing & Mu, Shichun. (2020). Synthesis, Modification and Lithium-Storage Properties of Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. *ChemElectroChem*. 8. 608-624. 10.1002/celec.202001414.

- 66.Meidanchi, Alireza & Ansari, Hoorieh. (2021). Copper Spinel Ferrite Superparamagnetic Nanoparticles as a Novel Radiotherapy Enhancer Effect in Cancer Treatment. *Journal of Cluster Science*. 32. 10.1007/s10876-020-01832-5.
- 67.Alzoubi, Gasseem & Alsmadi, A. & Alna'washi, Ghassan & Salameh, B. & Shatnawi, M.G. & Alnemrat, Sufian & Albiss, Borhan & Bsoul, Ibrahim. (2020). Coexistence of superparamagnetism and spin-glass like behavior in zinc-substituted cobalt ferrite nanoparticles. *Applied Physics A*. 126. 10.1007/s00339-020-03655-7.
- 68.Geetha, K. & Udhayakumar, R. & Manikandan, Dr. (2021). Enhanced magnetic and photocatalytic characteristics of cerium substituted spinel $MgFe_2O_4$ ferrite nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*. 413083. 10.1016/j.physb.2021.413083.
- 69.Patil, Kaliram & Phadke, S. & Mishra, A.. (2021). A study of structural and dielectric properties of Zn^{2+} doped $MnFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ spinel ferrites. *Materials Today: Proceedings*. 10.1016/j.matpr.2021.03.392.
- 70.Sonia, & Ashima, & Dagar, Sunita & Krittika, & Khasa, Satish. (2020). Structural and electrical properties of Ni-Mg- Zn spinel ferrites Structural and Electrical Properties of Ni-Mg-Zn Spinel Ferrites. *AIP Conference Proceedings*. 2265. 10.1063/5.0016667.
71. Технология катализаторов. Под ред. проф. Мухленова И.П. Л., "Химия", 1974,328 стр. - 154 стр.
72. Khaidukov, N. M., Brekhovskikh, M. N., Kirikova, N. Y., Kondratyuk, V. A., & Makhov, V. N. (2020). Luminescence of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ spinel ceramics containing some 3d ions. In *Ceramics International* (Vol. 46, Issue 13). Techna Group S.r.l. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>