

УДК 537.622.6:544.228

КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПОВЕРХНІ, РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ТА ПОРИСТОСТІ ГРАНАТОВОЇ СТРУКТУРИ, ОТРИМАНОЇ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ АВТОГОРІННЯ

В.Д. Федорів¹, І.П. Яремій¹, Н.В. Сташко^{2*}, Ю.О. Кулик³

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
 вул.Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

²ДВНЗ “Івано-Франківський національний медичний університет”, вул. Галицька, 2, м. Івано-Фопнківськ,
 76018, Україна, e-mail: nstashko@gmail.com

³Львівський національний університет імені Івана Франка,
 вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

Золь-гель методом автогоріння на основі водних розчинів кристалогідратів нітратів ітрію та заліза та лимонної кислоти з різним рівнем рН синтезовано вихідну систему для подальшого отримання залізо-ітрієвого гранату. Розвинена поверхня наночастинок оксидів, отриманих із розчину з рівнем рН=1, дала змогу отримати високодисперсний залізо-ітрієвий гранат при температурі подальшого ізотермічного відпалу ≥ 973 К в атмосфері статичного повітря. Встановлено, що при ізотермічному відпалі в діапазоні температур 973÷1373 К формується мезопориста структура $Y_3Fe_5O_{12}$, основний внесок в пористий об'єм якої вносять пори з розмірами 5 та 30 нм з поступовим зникненням менших пор з підвищенням температури відпалу.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, золь-гель метод автогоріння, показник рН, ізотермічний відпал, морфологія поверхні.

Золь-гель методом автогоріння с водних розтворів кристаллогідратів нітратів ітрію та заліза с разным уровнем рН синтезированная исходная система для дальнейшего получения железо-иттриевого граната. Развитая поверхность наночастиц оксидов, полученных из раствора с уровнем рН=1, позволила получить высокодисперсный железо-иттриевый гранат при температуре дальнейшего изотермического отжига ≥ 973 К в атмосфере статического воздуха. Обнаружено, что при изотермическом отжиге исходной микропористой оксидной системы в диапазоне температур 973÷1373 К формируется мезопористая структура $Y_3Fe_5O_{12}$, основной вклад в пористый объем которой вносят поры с размерами 5 и 30 нм с постепенным исчезновением меньших пор при повышении температуры отжига.

Ключевые слова: железо-иттриевый гранат, золь-гель метод автогоріння, показатель рН, изотермический отжиг, морфология поверхности.

By epy sol-gel-autocombustion method from solutions with different рН were synthesized the initial system to receive further yttrium iron garnet. Developed surface of oxide nanoparticles obtained from the solution of рН=1 allowed to obtain high dispersed yttrium iron garnet at temperature of subsequent isothermal annealing ≥ 973 K under static air. It has been found that at isothermal annealing in the temperature range 973÷1373 K mesoporous structure $Y_3Fe_5O_{12}$ is formed, the pores with dimensions of 5 and 30 nm make the main contribution to the porous volume of which with the gradual disappearance of smaller pores with increasing annealing temperature.

Keywords: yttrium iron garnet, sol-gel-autocombustion method, рН, isothermal annealing, surface morphology.

Вступ

Інтерес до наноструктур в першу чергу пов'язаний з можливістю отримувати матеріали з новими, відмінними від мікрокристалічного стану, фізико-хімічними властивостями. Найбільш привабливою особливістю наносистем є можливість регулювати фізичний відгук матеріалу залежно від розміру часток. Таким чином, очевидно, що контроль розміру, а в багатьох випадках і форми частинок на нанорівні може привести до зміни властивостей добре знайомих

матеріалів і відкрити для них застосування в нових галузях [1]. Тому наноматеріали знаходять широке застосування в сучасних галузях техніки і технології. Зокрема, вони відмінно зарекомендували себе в електрохромних пристроях, фото- та електрокаталізі і як антифрикційні матеріали. В останні роки значна увага приділяється застосуванню цих матеріалів в енергоперетворюючих пристроях і при розробці нових енергоакуюлюючих систем [2].

В зв'язку з цим представляється важливим вивчення фізико-хімічних властивостей нанорозмірних частинок залізо-ітрієвого гранату в залежності від умов синтезу і встановлення технологічних факторів, що мають визначальний вплив на якість отриманих зразків.

Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень і публікацій

Відомі в літературі методи синтезу полікристалічних матеріалів мають негативні сторони, які полягають в складному апаратурному оформленні, тривалості процесу одержання внаслідок його багатостадійності, імовірності конгломерації частинок утвореного продукту. Актуальним постає завдання розробки нових доступних та неенергоємних методів синтезу наноматеріалів, оскільки успіхи в науковому дослідженні та використанні наноматеріалів значною мірою залежать від можливостей методів синтезу, тобто від того, чи дозволяє обраний спосіб отримувати частинки, які задовільняють вимоги даної наукової або практичної задачі.

Найбільш поширеним способом синтезу $Y_3Fe_5O_{12}$ є твердофазний. Однак для реалізації цього методу потрібні високі температури синтезу, при цьому отримують частинки з великими розмірами і обмеженим ступенем однорідності. Так, автори [3] отримали порошки $Y_3Fe_5O_{12}$ після відпалу при 1573 К протягом 8 год з розмірами частинок 2-10 мкм. Проаналізувавши роботи [4-9], можна зробити висновок, що серед методів групи «зверху-вниз» (top-down) ефективним виявився механосинтез із попереднім перемелюванням системи гранатоутворюючих оксидів протягом 100 год та утворенням гранатової структури при наступному відпалі за температури 1273 К протягом 12 год. Однак, методи так званої групи «знизу-вверх» (bottom-up) – співосадження в мікроемульсії та золь-гель метод показали кращий результат, оскільки дали змогу отримати монофазний нанодисперсний залізо-ітрієвий гранат за температури відпалу 1073 К, що на 500 К нижче, ніж з допомогою традиційної керамічної технології. Отже, застосування методів цієї групи дозволяє реалізувати менш енергоємний технологічний процес, а також дає можливість дещо керувати процесом синтезу, підбираючи необхідні технологічні умови (рН розчину прекурсорів, атмосфера та температура подальшого відпалу).

Задачі та методи дослідження

Метою даної роботи було отримання золь-гель методом з наступним ізотермічним відпалом високодисперсних зразків $Y_3Fe_5O_{12}$ та з'ясування впливу умов золь-гель синтезу та температури відпалу на фізико-хімічні параметри утвореного матеріалу, зокрема якість поверхні та пористість структури.

Для встановлення оптимальних технологічних умов синтезу проведені дослідження морфології поверхні та структури вихідних оксидних гранатоутворюючих систем, отриманих золь-гель методом автогоріння з реакційного середовища з різним рівнем показника рН, та дисперсного полікристалічного залізо-ітрієвого гранату, отриманого при різних температурах ізотермічного відпалу.

Застосування комплексу методик малокутового розсіяння Х-променів, скануючої електронної мікроскопії та γ -резонансної спектроскопії дозволило проаналізувати розміри частинок як вихідної оксидної системи, так і утвореної гранатової структури, а також ідентифікувати мікропори вихідної та мезопори гранатової дисперсної системи.

Методом малокутового Х-променевого аналізу було отримано розподіл розсіювальних неоднорідностей за розмірами в даних системах. Вимірювання спектрів малокутового розсіяння проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в $Cu-K\alpha$ випромінюванні ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF , в режимі проходження пучка рентгенівського випромінювання через зразок.

Структура поверхні зразків досліджувалась за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6700F (JEOL, Японія). Зйомка виконувалась за прискорювальної напруги 15 кВ, струмі зонду $0,75 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ та діаметру зонду 1 мкм.

Месбауєрівські дослідження проведено з використанням спектрометра MS-1104Em ($Co^{57}:Cr$). Використання цієї методики дозволило уточнити розміри залізовмісних частинок вихідної оксидної системи, які перебувають в стані суперпарамагнетизму, коли теплові флуктуації магнітного моменту не дозволяють спостерігати магнітно впорядковану систему.

Синтез вихідної оксидної системи та її морфологічні характеристики

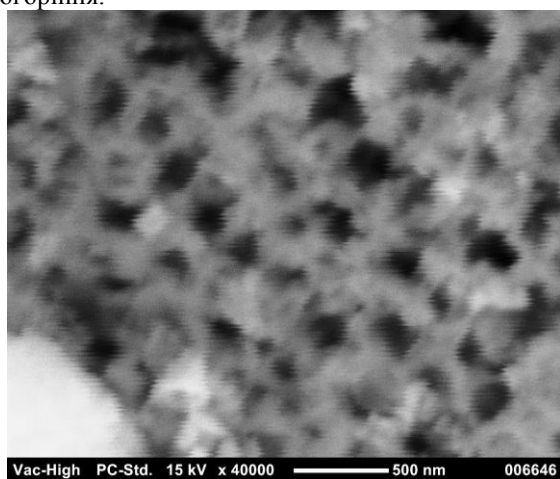
В даний час для синтезу порошків складних оксидів великий інтерес викликає золь-гель метод автогоріння. Цей метод забезпечує нижчу температуру синтезу, ніж традиційні технології. Перевага цього способу полягає також в тому, що через значне газовиділення утворюється високодисперсний слабоагломерований порошок, в якому оксиди металів змішані практично на молекулярному рівні. Тому подальша термообробка за порівняно низьких для утворення гранатових структур температур (973-1273 К) може призвести до утворення однофазної гранатової системи [10]. Попри простоту і універсальність цієї схеми властивості оксидного матеріалу виявляються надзвичайно чутливими до умов процесу на всіх його етапах. Систематичне дослідження реакційних параметрів, таких як час реакції, концентрація і хімічний склад реагентів, температура подальшого відпалу дозволяє контролювати розмір, форму і якість нанокристалів.

Було синтезовано три гранатоутворюючі оксидні системи, що відрізнялися між собою умовами синтезу, а саме рівнем рН розчину прекурсорів, відповідно рН=1, 3.5 і 7. Системи, отримані із рН=3.5 і 7 фактично не відрізнялися за своїми властивостями, тому надалі будемо розглядати дві системи, отримані з розчинів із рН=1 і 7.

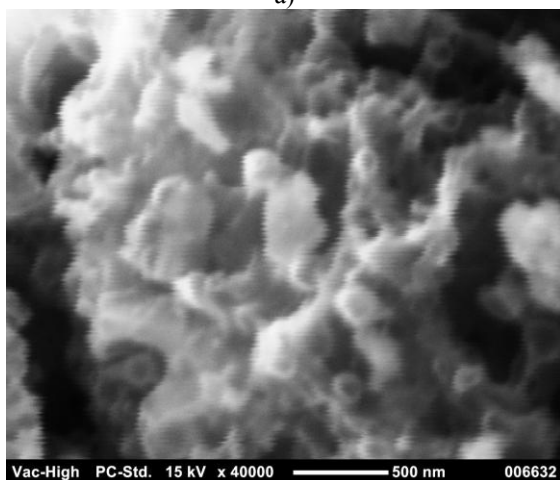
Як початкові реагенти були застосовані: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (кристалогідрати нітратів Y і Fe відповідно), $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (моногідрат лимонної кислоти) та NH_4OH (аміачна вода).

На першому етапі готували водні розчини даних прекурсорів. Після цього крапельним методом розчини нітратів Y і Fe вводили у розчин лимонної кислоти. Аміачна вода застосовувалась для підняття рівня pH реакційного середовища. Після перемішування утворюється золь цитратів ітрію та заліза. Однорідність розчину забезпечували магнітним змішувачем. Формування в'язкого гелю відбувалось при 343 K в процесі неперервного перемішування. Далі проводилось висушування золю при температурі 353 K, в результаті чого отримали ксерогель – губкоподібна маса, яка часто може мати форму півсфери, що утворилася внаслідок сил поверхневого натягу. При подальшому підвищенні температури до 403-473 K відбулось автогоріння ксерогелю з утворенням вихідної шихти [11].

На рис.1 представлені СЕМ зображення вихідних порошоків, отриманих із розчинів з різним рівнем pH. Як видно із зображень, частинки оксидних систем взаємодіють між собою, що призводить до утворення агломератів. Пористість агломератів пов'язана із вивільненням великої кількості газу в процесі автогоріння.



а)



б)

Рисунок 1 – СЕМ зображення вихідних оксидних систем, отриманих із розчинів із pH=1 (а) та pH=7 (б)

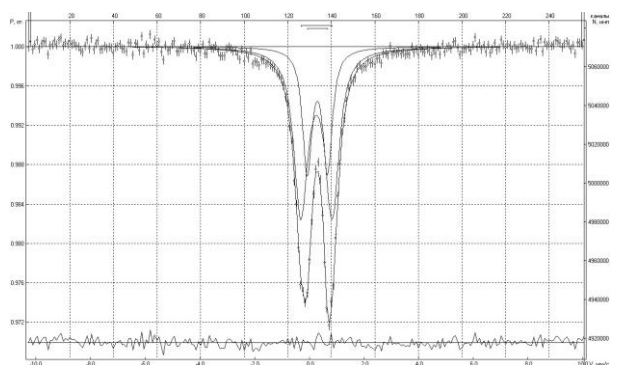
Вихідний зразок системи, отриманої з кислого середовища виявився більш дрібнодисперсний, ніж

отриманий з нейтрального середовища, що при подальшому ізотермічному відпалі дозволило отримати гранатову систему вже при 973 K.

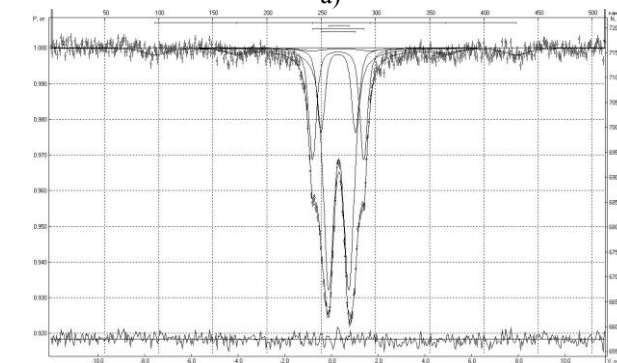
Дослідження питомої поверхні методом вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції азоту також підтверджують, що вихідна система, отримана із розчину з pH=1 більш дрібнодисперсна і має питому поверхню 35 м²/г, тоді як відповідна система, отримана із розчину із pH=7 має питому поверхню 20,3 м²/г.

Підняття рівня pH призвело до підвищення температури початку автогоріння та збільшення вивільненої енергії, що, очевидно, зумовило формування оксидної системи з частками більшого розміру та менш розвинутою поверхнею [12].

На рис.2 представлені результати досліджень вихідних систем методом γ -резонансної спектроскопії. Вихідна гранатоутворююча оксидна система, отримана з кислого середовища, характеризується двома парамагнітними дублетами та відсутністю зєсманівського секстиплета (рис.2 а). Наявність складного парамагнітного дублету, очевидно, обумовлена гідроксидом заліза $FeOOH$ та $\gamma-Fe_2O_3$, розміри часток якого забезпечують стан суперпарамагнетизму і становлять ≤ 6 нм [13].



а)



б)

Рисунок 2 – Мессбауерівські спектри вихідних оксидних систем, отриманих із розчинів з різним рівнем pH: а) pH=1, б) pH=7.

Для випадку оксидної системи, отриманої із нейтрального середовища наявність мессбауерівської шестірки в складовій мессбауерівського спектра із середнім значенням ширини ліній 1,16 мм/с та магнітним полем 481 кЕ вказує на наявність залізовмісних часток, розміри яких знаходяться в

області ~6-7 нм (рис.2 б). Отже, середній розмір залізовмісних часток є меншим для вихідної гранатоутворюючої системи, отриманої із розчину з рН=1, ніж у випадку системи отриманої з реакційного середовища з рН=7.

На основі кривих інтенсивності малокутового розсіяння Х-променів на вихідних гранатоутворюючих системах було отримано розподіл розсіювальних неоднорідностей за розмірами

Як видно з кривої розподілу пор (рис.3), у вихідному зразку, що отриманий з кислого реакційного середовища, присутній вузький пік з максимумом при $R_{im}=2$ нм, що свідчить про формування однорідних мікроскопічних пор, наявність яких підтверджується також методом вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції азоту (рис.4). Максимум, локалізований близько 4 нм, отриманий від залізовмісних наночастинок, які перебувають в стані суперпарамагнетизму, а наплив в діапазоні 5-20 нм від частинок оксиду ітрію.

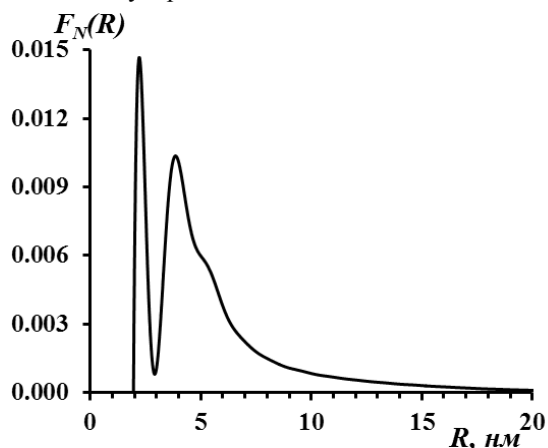


Рисунок 3 – Функція розподілу за розмірами пор та частинок вихідного матеріалу, отримана методом малокутового розсіяння Х-променів (реакційне середовище – рН=1).

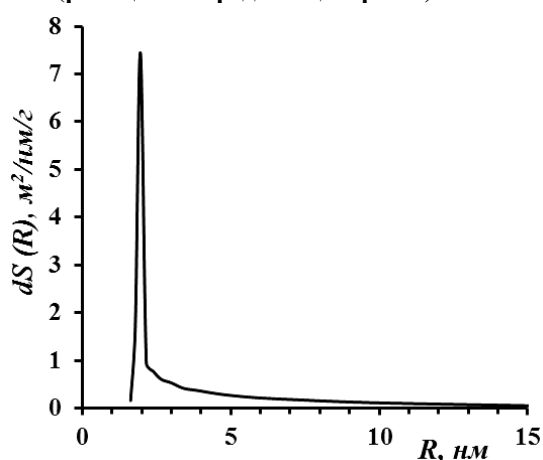
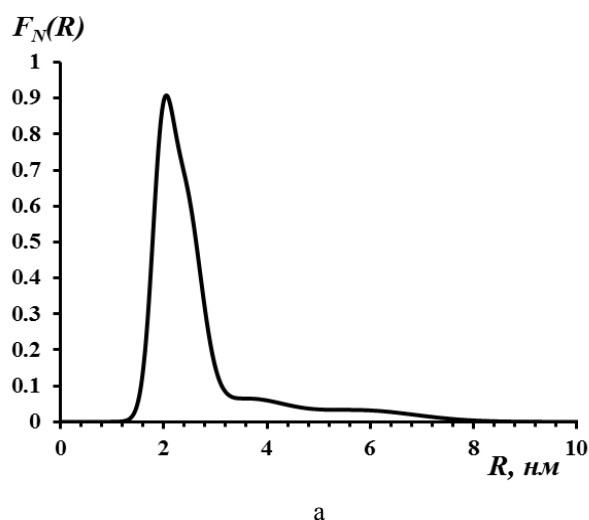


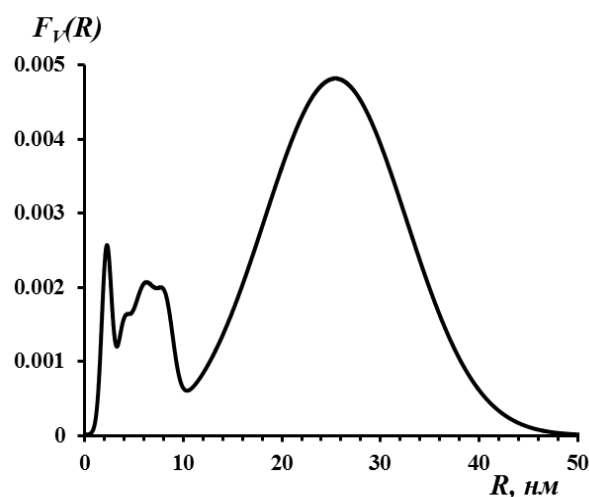
Рисунок 4 – Функція розподілу радіусів пор вихідного матеріалу, отримана методом порометрії для вихідної оксидної системи, отриманої із розчину з рН=1.

Як видно з рис.5, у вихідній системі, отриманій з нейтрального середовища, основний внесок в число неоднорідностей вносять мікропори з радіусом 2 нм (рис.5, а). Максимум в області розмірів 4-8 нм відповідає залізовмісним часткам.

Слід відзначити, що основний внесок в загальний об'єм неоднорідностей спостерігається від кластерів (поняття кластера використане як модельне представлення області відхилення значення електронної густини від середнього по об'єму), радіуси яких симетрично розподілені в інтервалі 10-50 нм з найбільш ймовірним радіусом $R=25.4$ нм, що задовільно корелює зі значенням радіуса інерції $R_g=22.6$ нм. Ці величини як і у випадку кислого середовища, можна співставити із розмірами частинок оксиду ітрію (рис.5, б).



а



б

Рисунок 5 – Функції розподілу радіусів пор та частинок за кількістю (а) та внеском в об'єм (б) для вихідного матеріалу, отриманого в нейтральному середовищі.

Морфологічні характеристики отриманої гранатової системи

Синтезовані золь-гель методом автогоріння вихідні системи для отримання полікристалічного

$Y_3Fe_5O_{12}$ в подальшому були відпалені при різних температурах.

В процесі відпалу безпосередній контакт між частинками вихідної оксидної системи можливий тільки в початковий момент часу. Потім реагуючі компоненти розділяються прошарком продукту реакції і подальше протікання процесу можливе тільки шляхом масопереносу через цей прошарок. Якщо розглянути безрозмірне співвідношення потоків речовини в область контактної перешийка, які відповідають механізмам поверхневої та об'ємної дифузії:

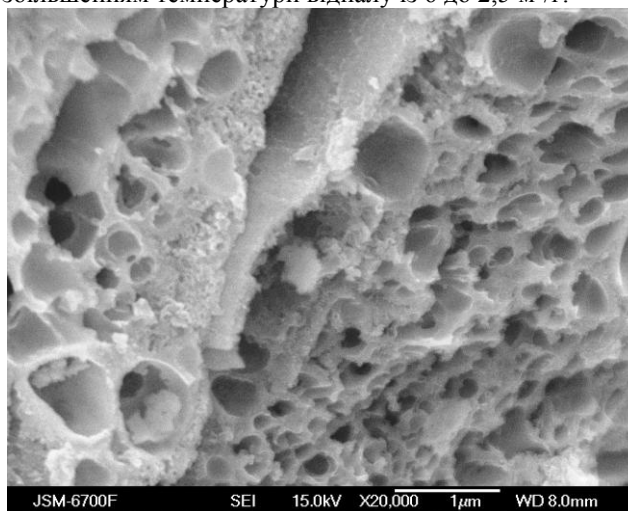
$\chi = J_{пов} / J_{об} = D_{пов} aR / D_{об} x^2$, то в умовах ізотермічного відпалу при досягненні певного ступеня спікання $c=x/R$ роль поверхневої дифузії буде тим більша, чим менший лінійний розмір частинок, оскільки $\chi \sim (c^2 R)^{-1}$. Якщо розглянути дві сукупності сферичних частинок, початкові радіуси яких відрізняються в k разів, тобто $R_{02}=kR_{01}$, то взаємозв'язок між часами, необхідними для здійснення однакового ступеня спікання і перетворення можна представити наступним чином: $\tau_2=k^2\tau_1$. Значення величини γ залежить від механізму переносу речовини: у випадку переносу речовини через газову фазу $\gamma=2$, об'ємної дифузії $\gamma=3$, поверхневої дифузії $\gamma=4$. Таким чином, оскільки розміри часток вихідної системи, отриманої з кислого середовища менші, ніж у випадку нейтрального середовища, то це активувало процес дифузійного переносу речовини під час спікання, що дозволило значно понизити температуру отримання гранатової структури.

Знімки скануючої електронної мікроскопії отриманої дисперсної гранатової структури показали, що при 973 К формується порошок, який складається із агломератів з пористою губчастоподібною структурою (рис.6 а), яка формується кристалітами з розмірами 40-50 нм (рис.6 б). Результати досліджень малокутового розсіяння X-променів показують, що пористий об'єм даного зразка формується мезопорами, з найбільш імовірними розмірами 5 нм та 30 нм (рис.6 в).

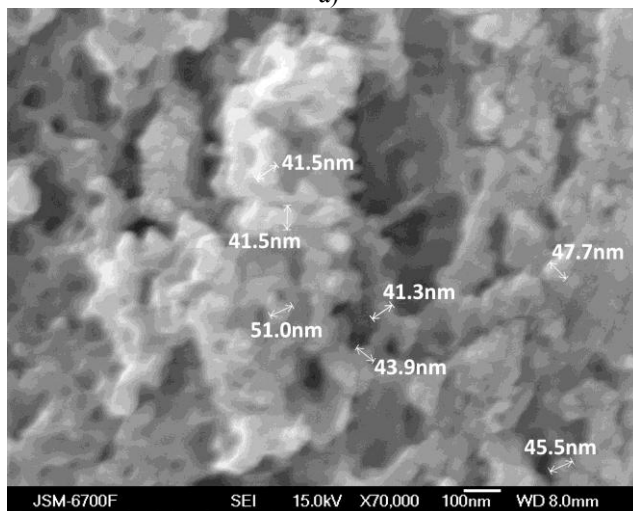
При підвищенні температури відпалу до 1073 К та 1173 К функція розподілу пор мало змінюється, дещо зменшується їх загальний об'єм (рис.7, а). СЕМ-зображення вказують на те, що при даних температурах формуються частинки з середніми розмірами 55 та 70 нм, відповідно (рис.8, а, б). Із підвищенням температури відпалу відбувається агломерація кристалітів. Двохмодальний характер функції розподілу пор за розмірами змінюється на одномодальний (рис.7, б, в). За температури відпалу 1273 К середній розмір частинок становить 110-120 нм. Разом із укрупненням частинок зменшується кількість пор з розмірами 5 нм і формується структура, основний внесок в пористий об'єм якої вносять пори з найбільш імовірним радіусом 30 нм.

За температури відпалу 1373 К формуються частинки залізо-ітрієвого гранату більш протяжної форми, поперечний розмір яких становить близько 300 нм (рис.8, г). Методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) з ізотерм адсорбції-десорбції азоту була визначена питома площа поверхні зразків залізо-

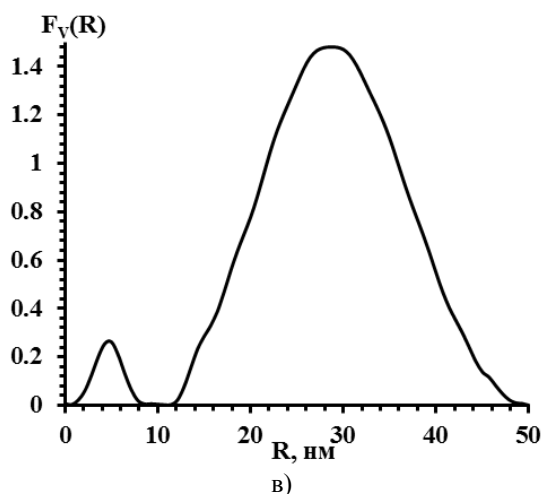
ітрієвого гранату, відпалених при різних температурах. Відкрита поверхня порошоків зменшується зі збільшенням температури відпалу із 6 до 2,5 м²/г.



а)



б)



в)

Рисунок 6 – СЕМ-зображення порошку $Y_3Fe_5O_{12}$, сформованого відпалом вихідної системи, отриманої з розчину із рН=1, при 973 К (а – збільшення 20000, б – збільшення 70000); в – розподіл пор за розмірами, отриманий методом малокутового розсіяння X-променів.

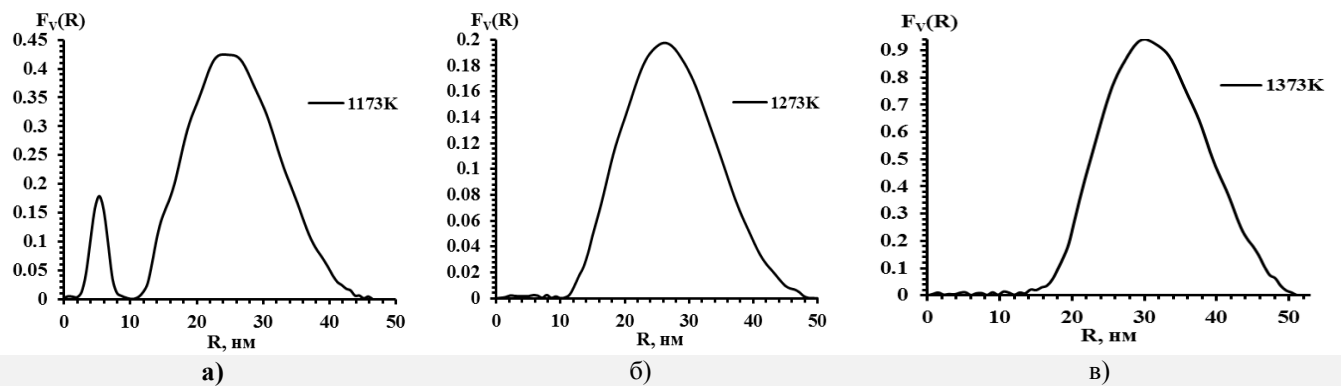
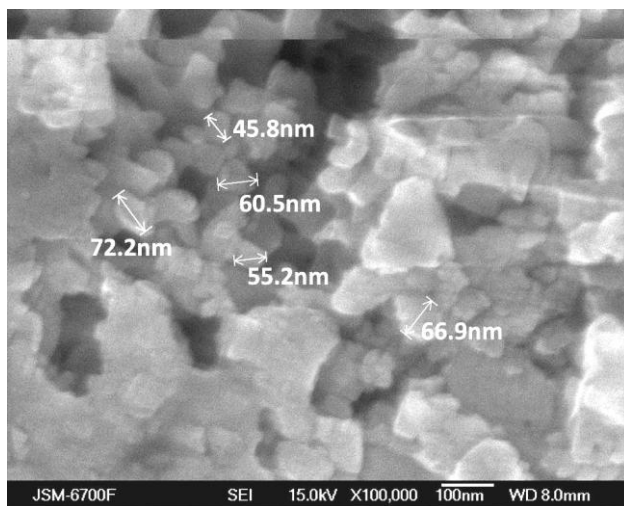
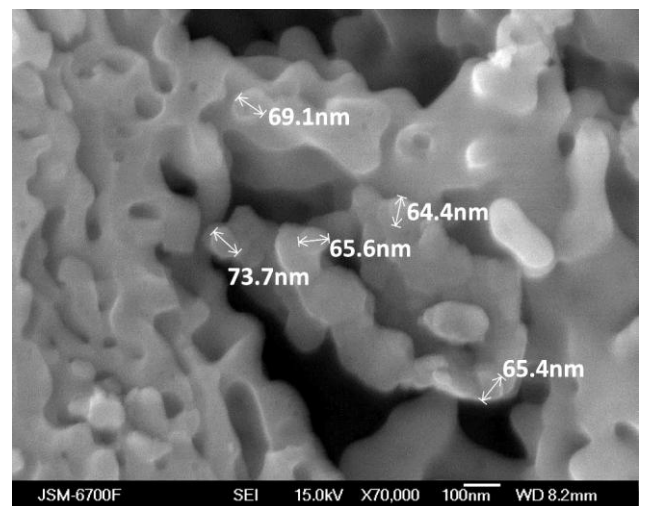


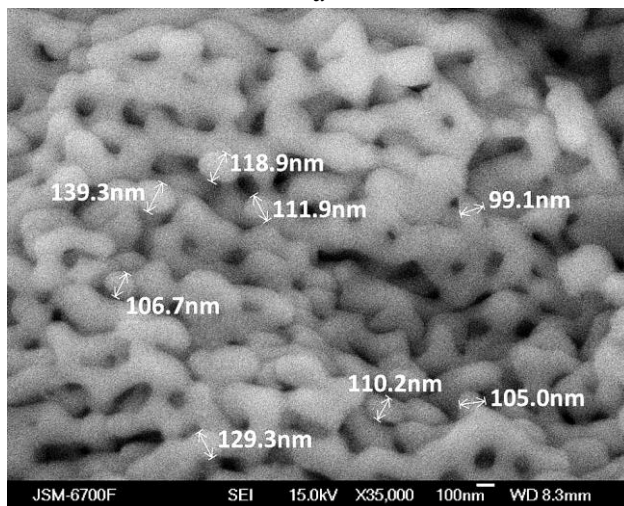
Рисунок 7 – Розподіл пор за розмірами для зразків $Y_3Fe_5O_{12}$, отриманих при різних температурах відпалу: а) 1173 К, б) 1273 К, в) 1373 К на основі вихідної системи, отриманої з розчину прекурсорів з рН=1



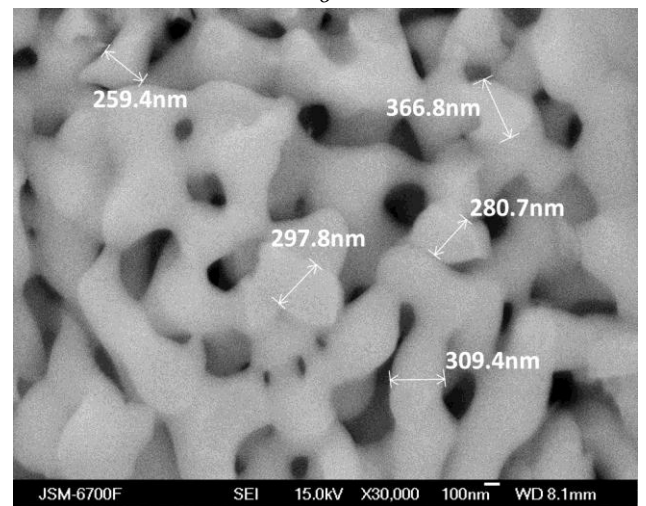
а



б



в



г

Рисунок 8 – СЕМ-зображення зразків $Y_3Fe_5O_{12}$, отриманих ізотермічним відпалом при різних температурах: а) 1073 К, б) 1173 К, в) 1273 К, г) 1373 К.

Висновки

Золь-гель методом автогоріння в кислому середовищі прекурсорів, завдяки меншому енерговиділенню під час автогоріння, отримується більш високодисперсна система гранатоутворюючих оксидів заліза та ітрію, аніж в нейтральному.

Синтезовані залізовмісні частки $\gamma-Fe_2O_3$ перебувають в стані суперпарамагнетизму. Оксиди заліза та ітрію з розмірами часток 5 нм та 15 нм, відповідно, та пористою структурою утвореною мікропорами з середнім розміром 2 нм забезпечують формування розвинутої вільної поверхні вихідного матеріалу.

Ізотермічним відпалом в діапазоні температур 973-1373 К в атмосфері статичного повітря отриманий мезопористий залізо-ітрієвий гранат різної морфології з розмірами часток від 40 до 300 нм, а основний внесок в пористий об'єм вносять пори розмірами 5 нм та 30 нм, відносний вміст яких залежить від температури відпалу. Відкрита поверхня порошоків зменшується з підвищенням температури відпалу із 6 до 2,5 м²/г.

Показано, що висока поверхнева енергія оксидної системи, отриманої із розчину прекурсорів із рН=1, активізує процеси дифузійного переносу речовини під час ізотермічного відпалу, що сприяє формуванню структури залізо-ітрієвого гранату вже при температурі 973 К. Це дозволило реалізувати менш енергозатратний процес синтезу.

1. Лукашин А.В. Физические методы синтеза наноматериалов: методические материалы / А.В. Лукашин, А.А. Елисеєв – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2007. – 32 с. 2. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрития, нанотехнологии: учебное пособие / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин – Х.: ХНУ имени Каразина, 2009. – 209 с. 3. Булатова А.Н. Влияние состава и условий синтеза на магнитные свойства и структуру замещенных феррит-гранатов / А.Н. Булатова, В.В. Смирнов // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – №5. – С.61-64. 4. Zulkifly Abbas Garnet Ferrite ($Y_3Fe_5O_{12}$) Nanoparticles Prepared via Modified Conventional Mixing Oxides (MCMO) Method / Zulkifly Abbas, Ramadan M. Al-habashi, Kaida Khalid, Mohd. Maarof // European Journal of Scientific Research – 2009. – V.36, №2. – P.154-160. 5. Sozeri H Another alternative to the solid state reaction method to synthesize nanocrystalline YIG: Ammonium nitrate melt technique / H Sozeri, N Ghazanfari // Journal of Physics: Conference Series – 2009. – V.153, №1. – P.1-6. 6. Widatallah H.M. A structural and Mössbauer study of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering / H.M. Widatallah, C. Johnson, S.H. Al-Harhi [etc.] // Hyperfine Interact – 2008. – V

183, Is.1-3. – P.87-92. 7. Paesano Jr. A. Mechanosynthesis of YIG and GdIG: A Structural and Mössbauer Study / A. Paesano Jr., S.C. Zanatta, S.N. de Medeiros, L.F. Cotica, J.B.M. da Cunha // Hyperfine Interactions – 2005. – V.161, Is.1. – P.211-220. 8. Sarawuth Labuayai Synthesis of Yttrium Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) nanopowders by a simple proteic sol-gel process / Sarawuth Labuayai, Sineenat Siri, Santi Maensiri // Journal of optoelectronics and advanced materials – 2008. – V. 10., № 10. – P.2694-2699. 9. Hosseini Vajargah S. Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol-gel combustion process: The influence of pH of precursor solution / S. Hosseini Vajargah, H.R. Madaah Hosseini, Z.A. Nemati // Materials Science and Engineering B – 2006. – V129, Is.1-3. – P.211 – 215. 10. Федорів В.Д. Кінетика процесу синтезу полікристалічного залізо-ітрієвого гранату на основі оксидів, отриманих золь-гель методом автогоріння / В.Д. Федорів, Н.В. Сташко, В.В. Мокляк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т.14, №3. – С.626-629. 11. Федорів В.Д. Застосування золь-гель методу для отримання полікристалічного $Y_3Fe_5O_{12}$ / В.Д. Федорів, Н.В. Сташко, В.В. Мокляк // Сборник научных трудов SWorld по материалам конференции: Современные направления теоретических и прикладных исследований. – Одесса, 2013. – С.63. 12. Остафійчук Б.К. Вплив технологічних умов золь-гель синтезу на процес формування однофазного полікристалічного залізо-ітрієвого гранату / Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, Н.В. Сташко // Наносистеми. Наноматеріали. Нанотехнології – 2014. – Т.12, № 3. – С.553-563. 13. Takada T. Mossbauer study of α -, β - and γ -FeOOH / T. Takada, M. Kiyama, Y. Bando et.al. // J. Phys. Soc. Japan. – 1964. – V.19, Is.9. – P.1774-1779.

Поступила в редакцію 23.11.2016 р.

Рекомендували до друку: докт.техн.наук, проф. Горбійчук М.І., докт. техн. наук, проф. Юрчишин В.М.