

Исследование фазовых превращений наночастиц железа в процессе термического отжига

^{1,2}Козловский А.Л.*, ¹Каргин Д.Б.,
¹Кокарев М.Ж., ³Мухамбетов Д.Г.

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
²Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
³Алматинская академия экономики и статистики, Алматы, Казахстан
*Email: artem88sddt@mail.ru

В работе проведено исследование изменения структурных свойств и фазового состава наночастиц на основе оксида железа. В результате проведенных исследований установлено, что при термической обработке в кислородосодержащей атмосфере происходит формирование оксидных фаз маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Исследования намагниченности массива порошка показали, что ход петлей гистерезиса имеет вид характерный для ферромагнитных материалов. При этом петли, полученные при различных направлениях магнитного поля, имеют различный характер, что говорит о наличии в исследуемых образцах магнитной анизотропии.

Ключевые слова: наноструктуры; механохимический синтез; термический отжиг; фазовые превращения; наночастицы.

Study of the iron nanoparticles phase transformation during thermal annealing

^{1,2}Kozlovskiy A.L.*, ¹Kargin D.B.,
¹Kokarev M.Zh., ³Muhambetov D.G.

¹L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
²Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
³Almaty Academy of Economic and Statistics, Almaty, Kazakhstan
*Email: artem88sddt@mail.ru

Change in structural properties and phase composition of nanoparticles based on iron oxide was studied in the paper. As a result of conducted studies, it was found that during heat treatment, oxide phases of ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maghemite were formed in oxygen atmosphere. Study of powder array magnetization showed that the hysteresis loop movement had the form characteristic for ferromagnetic materials. Additionally, loops obtained at different directions of the magnetic field have different characters, which indicate the magnetic anisotropy presence in the samples.

Keywords: nanostructures; mechanochemical synthesis; thermal annealing; phase transformations; nanoparticles.

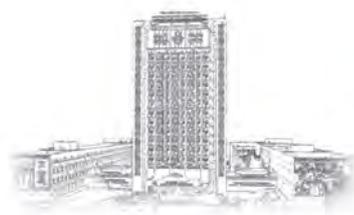
Температуралық босаңдату үдерісінде темір нанобөлшектерінің фазалық ауысуларын зерттеу

^{1,2}Козловский А.Л.*, ¹Каргин Д.Б.,
¹Кокарев М.Ж., ³Мухамбетов Д.Г.

¹Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
²Қазақстан Республикасының Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
³Алматы экономика және статистика академиясы, Алматы, Қазақстан
*Email: artem88sddt@mail.ru

Жұмыста темір оксиді негізіндегі нанобөлшектердің құрылымдық қасиеттері мен фазалық құрамдарының өзгерістеріне зерттеу жүргізілген. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде, оттегі бар атмосферада температуралық өңдеу кезінде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ және маггемиттің ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оксидті фазаларының құрылатыны анықталған. Ұнтақ массивін магниттелгендігіне зерттеу гистерезис тұзағының қадамы ферромагниттік материалдардың сипатына сай күй көрсетті. Сонымен қатар әр түрлі бағытталған магниттік өрістерде алынған тұзақтар, әр түрлі сипатқа ие, бұл зерттеліп отырған үлгілердегі магниттік анизотропияның болуын көрсетеді.

Түйін сөздер: наноқұрылымдар; механохимиялық синтез; жылу жасыту; фазалық түрленулер; нанобөлшектер.



Исследование фазовых превращений наночастиц железа в процессе термического отжига

^{1,2}Козловский А.Л.*, ¹Каргин Д.Б., ¹Кокарев М.Ж., ³Мухамбетов Д.Г.

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

³Алматинская академия экономики и статистики, Алматы, Казахстан

*Email: artem88sddt@mail.ru

1. Введение

В настоящее время исследования, связанные с методами синтеза и исследованием структуры и физико-химических свойств ферромагнитных наноматериалов привлекают все большее внимание. Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа — магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), но не смотря на это металлические наночастицы на основе железа являются, несомненно, наиболее перспективным материалом для использования их в качестве магнитных носителей информации, магнитных жидкостей, систем доставки лекарств и др [1-5]. Среди магнитных наночастиц магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) представляют собой магнитные оксиды железа, которые широко используются в качестве носителей для магнитных гетерогенных катализаторов [6-9]. Легкое производство, низкая стоимость и нетоксичность делают их идеальными для этой цели. Так в фотокаталитических процессах деградации органических соединений огромное значение играют магнитные свойства катализатора [10]. Наилучшим материалом для фотокаталитических реакций является $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который предотвращает фотодиссоциацию ионов Fe^{2+} в процессе катализа и не снижая каталитическую активность [11,12].

При использовании металлических наночастиц часто возникает необходимость их термической обработки в окислительной или защитной атмосфере с целью изменения структурных и магнитных свойств. Термический отжиг представляет собой операцию по термической обработке наноструктур, состоящей из нагрева образца до заданной температуры, выдержке при постоянной температуре и последующем медленном охлаждении образца до комнатной температуры. Основными преимуществами термической об-

работки являются: снижение внутреннего напряжения, возникающего при получении, повышение прочностных свойств за счет снижения количества дефектов и изменению дефектной структуры, структура становится более упорядоченной и устойчивой к внешним воздействиям [13,14]. Однако продолжительность термической обработки по времени может сыграть двоякую роль в изменении проводящих свойств, так как длительный термический отжиг приводит к необратимому изменению физических параметров [15,16].

В связи с этим представляется интересным исследование влияния термической обработки металлического порошка на структурные и магнитные свойства, а также фазовые превращения, возникающие под действием температуры.

2. Эксперимент

В качестве исходного материала для синтеза наночастиц был взят железосодержащий порошок, полученный из отходов железосодержащей прокатной окалины. В качестве метода получения наноструктур из макрочастиц железосодержащего порошка был применен метод механохимического синтеза. Данный метод может обеспечить создание ультрадисперсных порошков различного состава в больших масштабах. Еще одним преимуществом данного метода является простота масштабирования. Для разделения магнитной и немагнитной составляющих порошка к стенкам камеры было приложено магнитное поле позволяющее разделить полученный порошок на составляющие в процессе синтеза.

Термический отжиг проводился при температуре 400°C во временном диапазоне от 0 до 180 мин с шагом 60 мин в муфельной печи Nabertherm LE 4 /11/r6.

Исследование структурных характеристик и элементного состава порошка до и после термического отжига проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ. Размер частиц определялся путем измерения поперечных размеров частиц с помощью программного аппарата растрового электронного микроскопа, для построения диаграмм распределения размера частиц было измерено сто наночастиц.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $10 - 90^\circ 2\theta$, шаг $0,02^\circ 2\theta$.

Для измерения магнитных характеристик вещества использовалась универсальная измерительная система (автоматизированный вибрационный магнитометр) «Liquid Helium Free High Field Measurement System (фирмы “Cryogenic LTD”, London, UK)».

3. Результаты и обсуждение

Для определения этапов окисления наноструктур был применен метод термогравиметрического анализа (ТГА). На рисунке 1 представлены результаты ТГА образцов при нагревании $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Анализ ТГА показал, что на первом этапе нагрева при $T=100^\circ\text{C}$ происходит уменьшение массы образцов примерно на 2-3%, что обусловлено испарением влаги с поверхности наночастиц. Последующий нагрев приводит к увеличению веса образцов, что связано с процессами окисления. При этом увеличение веса составляет не более 18-20%. При нагреве свыше 400°C наблюдается незначительное уменьшение массы, что может быть объяснено десорбцией газов с поверхности наночастиц.

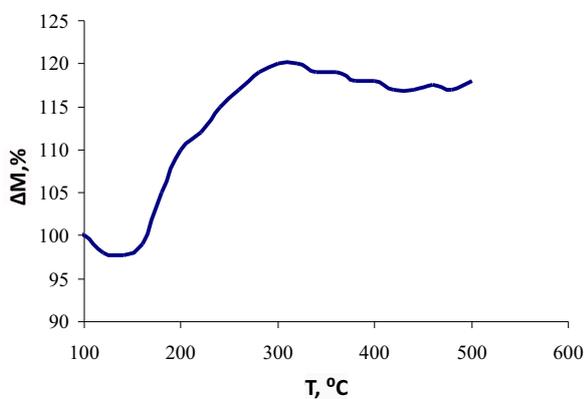


Рисунок 1 – Относительное изменение массы образца в результате термической обработки

На рисунке 2 представлены РЭМ – изображения металлического порошка до и после термической обработки.

Как видно из представленных РЭМ изображений исходный металлический порошок представляет собой микрочастицы сферической формы, средний размер которых составляет 70 – 100 мкм. Однако при более детальном исследовании поверхности частиц было обнаружено, что сферы представляют собой конгломераты наночастиц, средний размер которых равен 120 – 140 нм, которые собрались в полые сферы, что было подтверждено результатами исследования данных частиц после термической обработки. На РЭМ – изображениях металлического порошка четко наблюдается полая структура исследуемых частиц. При этом с увеличением времени отжига наблюдается увеличение разрушений структуры и образование дефектов. На рисунке 3 представлены диаграммы размеров наночастиц, формирующих полые сферы.

В результате термической обработки, согласно данным диаграммам, видно, что в результате отжига наблюдается увеличение среднего размера наночастиц на 15 – 20%. При этом на РЭМ изображениях исходных образцов наблюдаются одиночные частицы, в то время как при 2х и 3х часовой обработке наблюдается формирование ветвистых соединений частиц, что может быть обусловлено фазовыми превращениями и изменением структурных свойств.

Для определения зависимости изменения элементного состава наночастиц в результате термической обработки был проведен энергодисперсионный анализ образцов. Результаты ЭДА представлены на рисунке 4

Элементный состав полученных образцов показал следующее: исходный образец на 89,2% состоит из железа, наличие 10,8% кислорода в структуре обусловлено процессами окисления поверхностного слоя. С увеличением времени термической обработки наблюдается снижение концентрации железа в структуре, при увеличении атомного содержания кислорода, расчеты стехиометрии позволяют сделать вывод о том, что в результате отжига наблюдается формирование оксидных соединений характерных для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в структуре металлического порошка. Для подтверждения данного предположения было проведено рентгеноструктурное исследование (РСА) образцов до и после термической обработки. Результаты РСА представлены на рисунке 5. Все дифрактограммы исследуемых образцов имели малоинтенсивные пики, характерные для дифракции рентгеновских лучей на наноразмерных объектах.

Анализ рентгеновской дифрактограммы исходного образца до термической обработки показал, что исследуемая структура представляет собой ОЦК – фазу железа с параметром ячейки ($a=2,8657\text{\AA}$), близким к эталонному значению характерному структуре $\alpha\text{-Fe}$ ($a=2,8664\text{\AA}$). При этом на дифрактограмме не наблюдается наличие пиков оксидных и карбидных соединений, что подтверждает сделанное выше предположение об отсутствии в структуре исходного образца оксидных соединений. Анализ рентгеновских

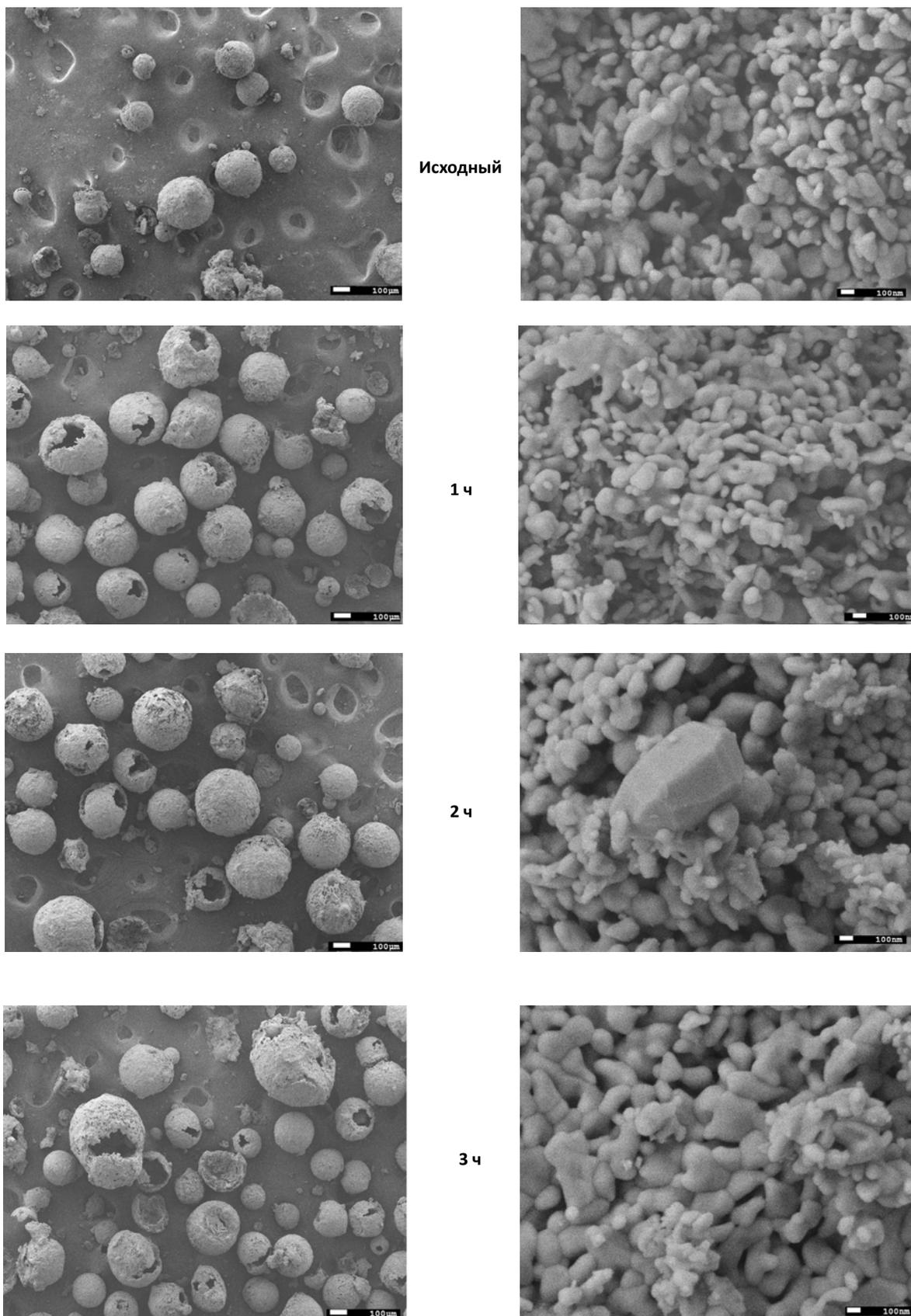


Рисунок 2 – РЭМ – изображения металлического порошка

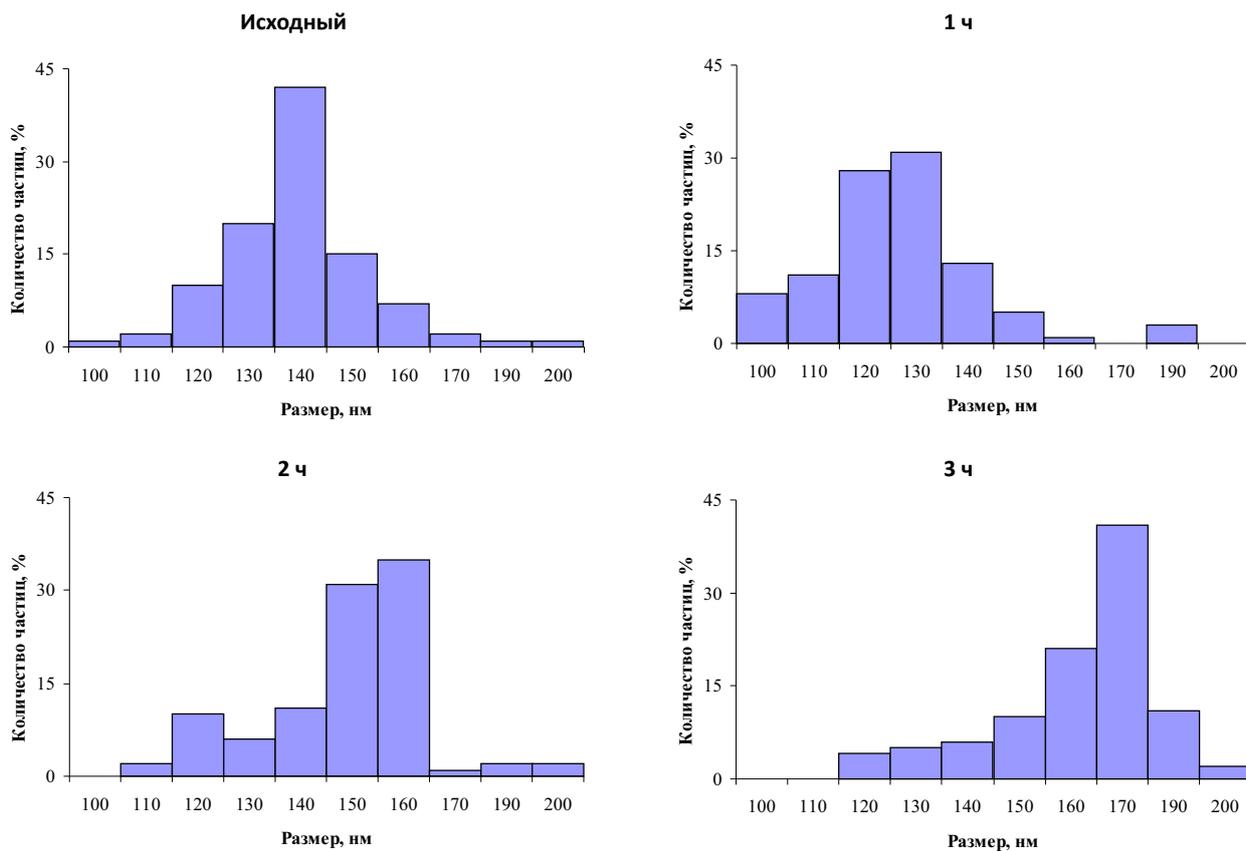


Рисунок 3 – Диаграммы распределения размеров наночастиц металлического порошка

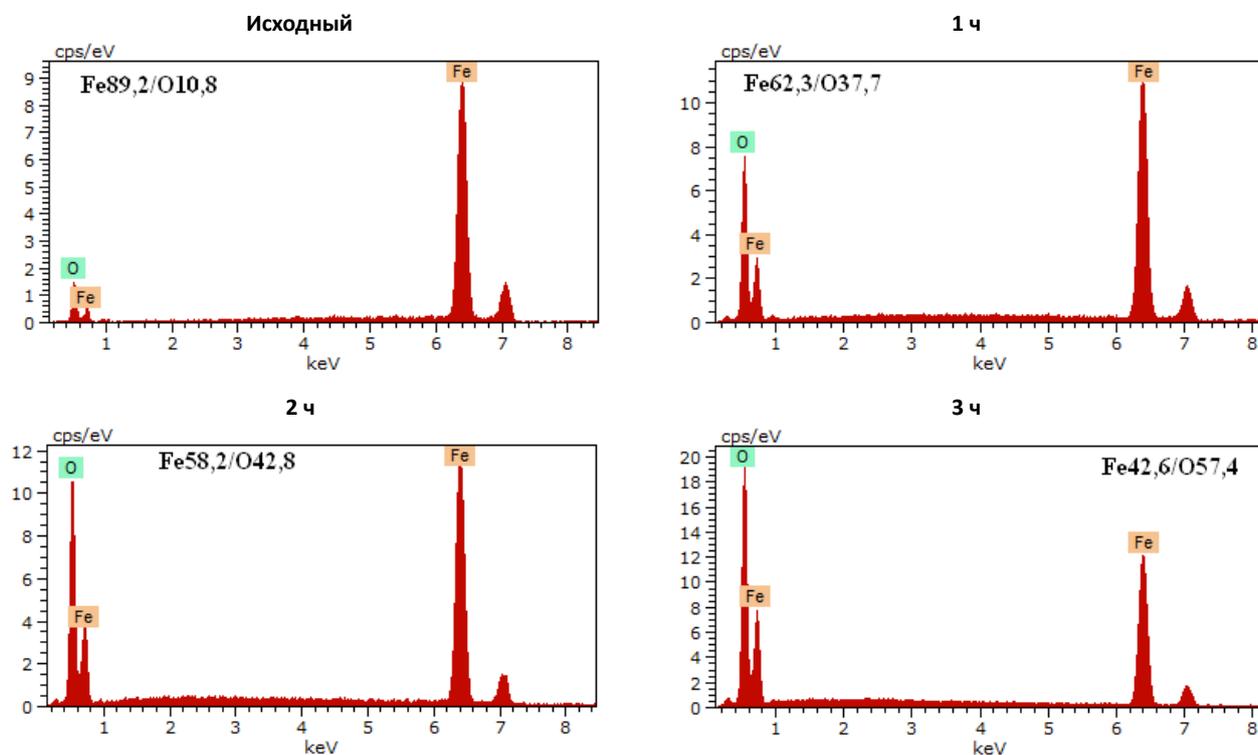


Рисунок 4 – ЭДА спектры металлического порошка до и после термической обработки

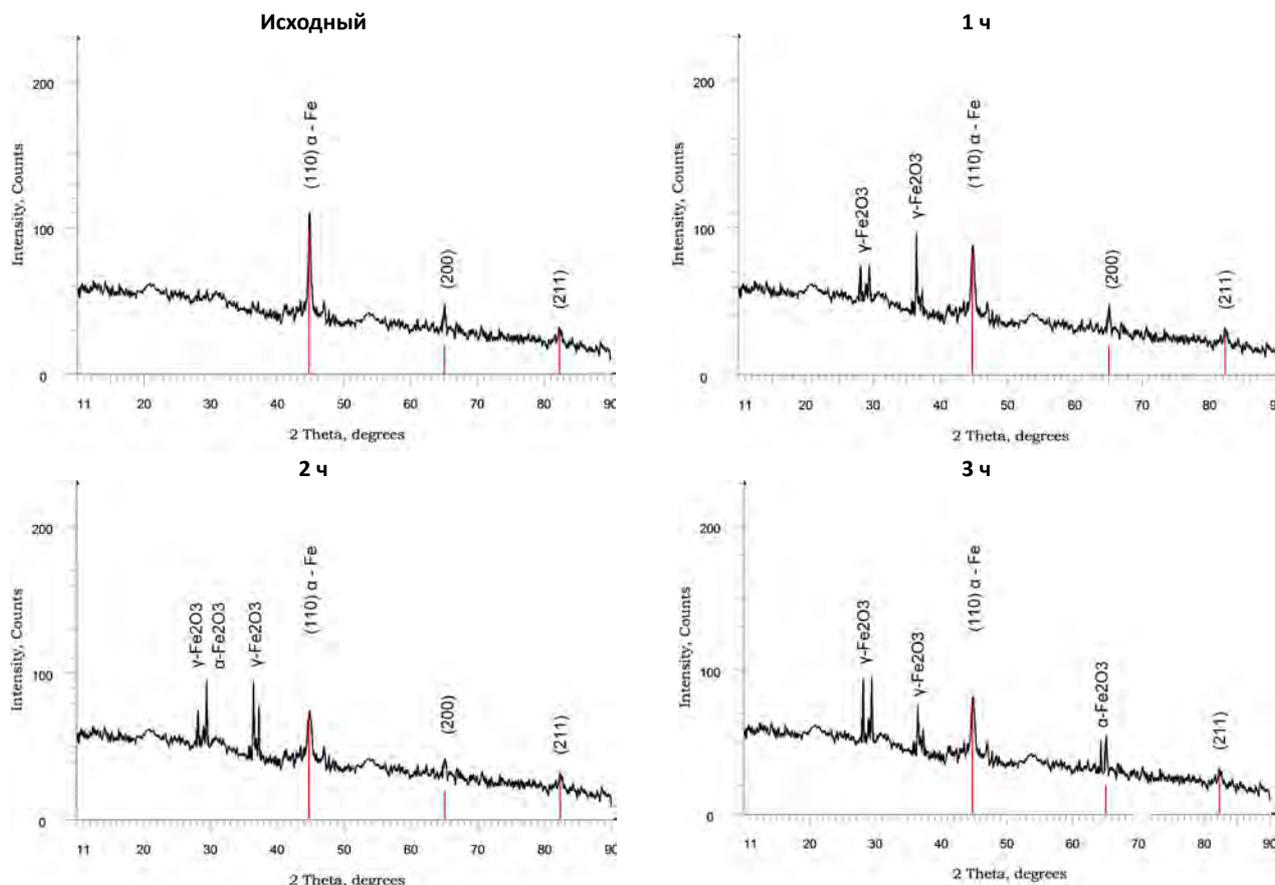


Рисунок 5 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов

дифрактограмм отожженных образцов показал появление пиков характерных для маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), и снижение интенсивности пиков характерных для $\alpha\text{-Fe}$ после одного часа термической обработки. С увеличением времени термического отжига в структуре наблюдается появление пиков характерных для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и увеличение интенсивности пиков характерных для маггемита, что также подтверждает результаты энергодисперсионного анализа. При этом появление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может быть обусловлено тем фактом, что маггемит является неустойчивой фазой оксида железа, при длительной термической обработке при температурах выше 300°C переходит в стабильное оксидное состояние $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_2O_3 . На рисунке 6а представлены результаты определения параметра кристаллической решетки с использованием экстраполяционной функции Нельсона — Тейлора:

$$\dot{a} = f \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta}{\theta} \right) \right] \quad (1)$$

Значение и погрешность определения параметра a определены путем линейной экстраполяции этой функции к нулевому значению аргумента ($\theta = 90^\circ$).

Как видно из представленных данных на графике (рис. 6а) наблюдается уменьшение параметра кристалли-

ческой решетки характерного для фазы $\alpha\text{-Fe}$ в процессе отжига, что может быть обусловлено релаксацией внутренних напряжений в процессе формирования оксидной фазы в структуре. На рисунке 6б представлен график зависимости изменения среднего размера кристаллитов от времени отжига, рассчитанного с применением уравнения Шерера. В результате термической обработки наблюдается существенное уменьшение среднего размера кристаллитов, что может быть обусловлено изменением кристаллической структуры под действием формирования оксидных фаз.

Магнитные измерения выполнялись индукционным методом, путем измерения наведенной электродвижущей силы индукции в сигнальных катушках колеблющимся с определенной частотой намагниченным образцом, при регистрации температуры и внешнего магнитного поля в момент измерения. Данный метод обеспечивает погрешность результата измерения намагниченности не хуже 1,5% при измеряемой величине намагниченности не ниже $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ($\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$) [3,17]. При измерении намагниченности индукционным методом измерительная ячейка представляет собой две совмещенные катушки, намотанные в противоположных направлениях и несколько разнесенные в пространстве вдоль общей оси. Измеряемый образец помещается между катушками и колеблется вдоль оси с

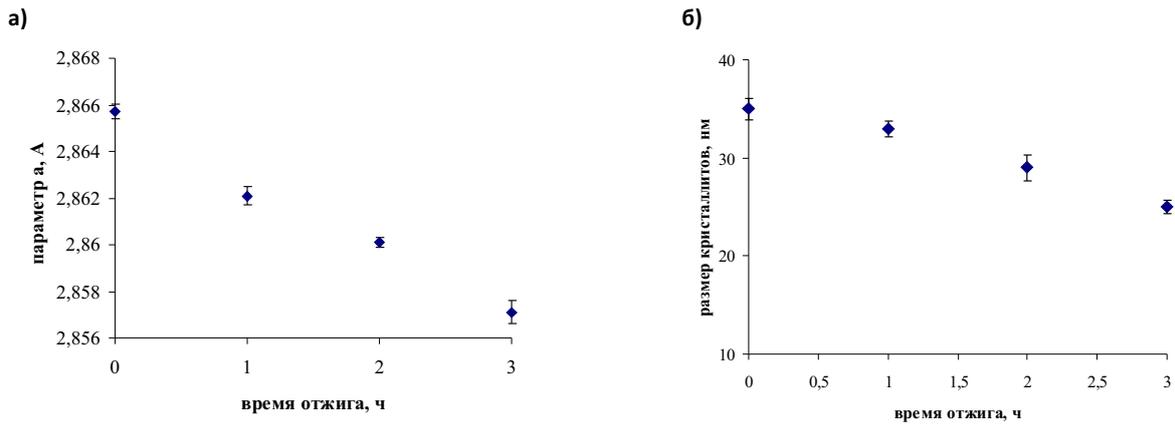


Рисунок 6 – а) График зависимости изменения параметра кристаллической решетки от времени отжига; б) График зависимости изменения среднего размера кристаллитов от времени отжига

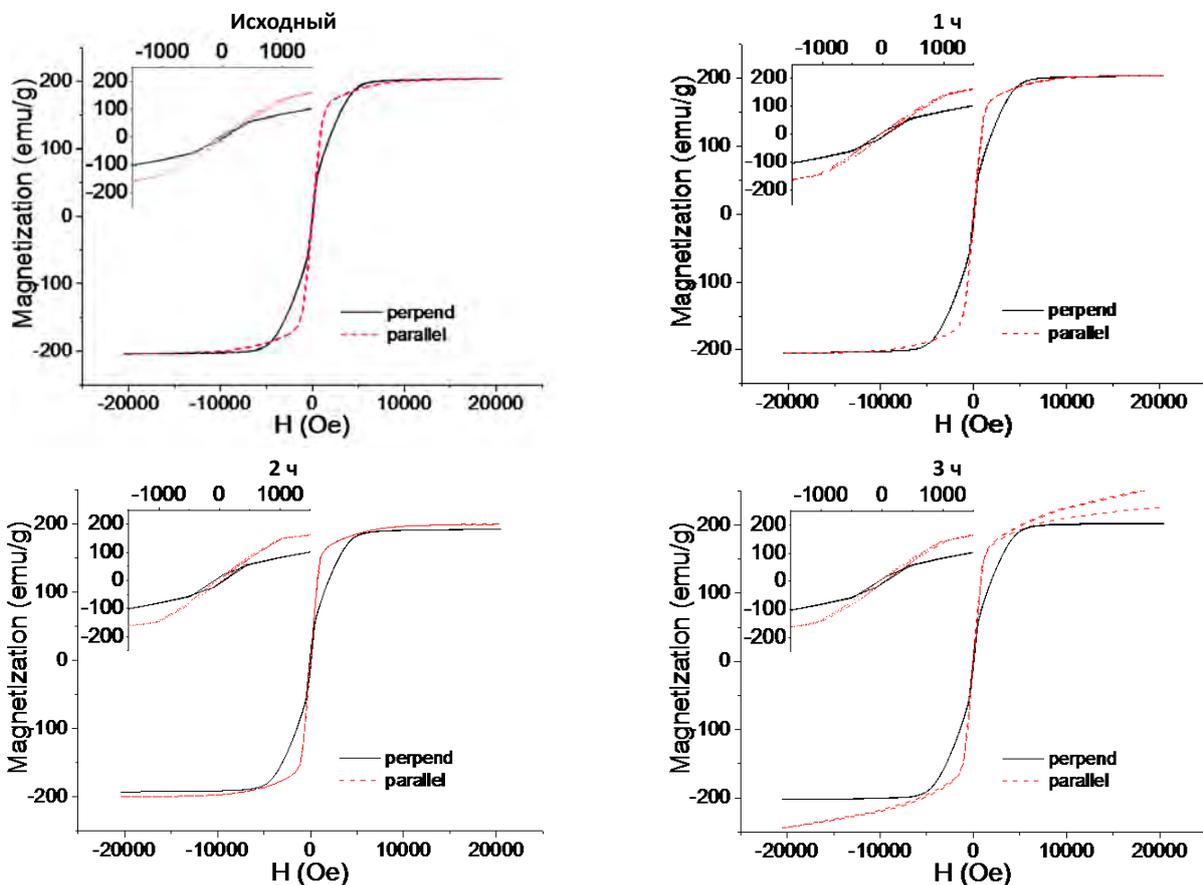


Рисунок 7 – Петли гистерезиса исследуемых образцов

определенной частотой. В катушках при таком колебании намагниченного образца наводится переменное напряжение (электродвижущая сила индукции) пропорциональное намагниченности образца и частоте его колебаний:

$$E \sim \frac{\partial M}{\partial z} \cdot v_z \quad (2)$$

где E – ЭДС индукции; M – намагниченность образца; z – условное направление оси катушек и оси колебания образца; v_z – частота колебания образца вдоль оси катушек.

Величина переменного напряжения фиксируется фазочувствительным вольтметром, который посредством цифрового канала связи передает измеренную величину на-

Таблица 1 – Магнитные характеристики исследуемых образцов

T	$H_{c }$	$M_{r }$	$M_{s }$	$M_{r }/M_{s }$	$H_{c\perp}$	$M_{r\perp}$	$M_{s\perp}$	$M_{r\perp}/M_{s\perp}$
h	Oe	emu/g	emu/g		Oe	emu/g	emu/g	
ч	Э	эрг·Гс ⁻¹ ·см ⁻³ /г	эрг·Гс ⁻¹ ·см ⁻³ /г		Э	эрг·Гс ⁻¹ ·см ⁻³ /г	эрг·Гс ⁻¹ ·см ⁻³ /г	
Исходный	56	10,0	204,5	0,049	117	5,2	204,4	0,026
1	62	8,1	189,2	0,043	129	9,1	201,5	0,045
2	64,5	7,4	194,7	0,038	137	11,9	196,4	0,060
3	75	7,1	198,3	0,036	134,5	11,3	190,1	0,060

пряжения в программу управления «VSM Software-v081018» на управляющий персональный компьютер.

Измерения зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля $M(H)$ проводились для параллельной и перпендикулярной ориентации поля. Петли гистерезиса, полученные для разных времен отжига приведены на рисунке 7.

На вставках к рисункам представлены увеличенные фрагменты петель гистерезиса в полях до 2000 Э, на основании которых были определены основные магнитные параметры наночастиц (H_c – коэрцитивность, M_r – остаточная намагниченность, M_s – намагниченность насыщения, M_r/M_s – коэффициент прямоугольности петли гистерезиса), которые приведены в таблице 1.

Исследования намагниченности наночастиц показали, что ход петель гистерезиса имеет вид характерный для ферромагнитных материалов. При этом петли, полученные при различных направлениях магнитного поля, имеют различный характер, что говорит о наличии в исследуемых образцах магнитной анизотропии. Значения коэрцитивности при параллельной ориентации поля относительно оси наночастиц ($H_{c||}$ лежит в пределах 56..75 Э) в два раза ниже значений для перпендикулярного направления поля ($H_{c\perp}$ лежит в пределах 114..137 Э), при этом коэрцитивность монотонно растет с повышением температуры и сохранением соотношения $H_{c||}/H_{c\perp} \sim 2$. Основными факторами, определяющими наличие магнитной анизотропии в исследуемом образце, вероятнее всего, будут являться кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы, а также способ получения наночастиц в присутствии магнитного поля в процессе синтеза. О наличии кристаллографической анизотропии свидетельствуют структурные исследования – выделенное направление (110), а об анизотропии формы – большой разброс по размерам частиц.

Список литературы

- 1 Yen S. K., Padmanabhan P., Selvan S. T. Multifunctional iron oxide nanoparticles for diagnostics, therapy and macromolecule delivery // *Theranostics*. – 2013. – Vol. 3. – P. 986-1003.
- 2 Hulteen J.C., Martin C.R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – Vol. 7. – P. 1075-1087.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при термической обработке в кислородосодержащей атмосфере происходит формирование оксидных фаз маггемита (γ -Fe₂O₃) и α -Fe₂O₃. При этом с увеличением времени отжига наблюдается увеличение среднего размера наночастиц и образование конгломератных объединений частиц на поверхности полых сфер. Рентгеноструктурный анализ позволил определить появление пиков характерных для маггемита (γ -Fe₂O₃), и снижение интенсивности пиков характерных для α -Fe₂O₃ после одного часа термической обработки. С увеличением времени термического отжига в структуре наблюдалось появление пиков характерных для α -Fe₂O₃ и увеличение интенсивности пиков характерных для маггемита, что подтвердило результаты энергодисперсионного анализа. Исследования намагниченности наночастиц показали, что ход петель гистерезиса имеет вид характерный для ферромагнитных материалов. При этом петли, полученные при различных направлениях магнитного поля, имеют различный характер, что говорит о наличии в исследуемых образцах магнитной анизотропии.

Благодарности

Данная работа выполнена в рамках реализации научного гранта «Разработка технологии получения нанопорошков железа методом поверхностной оксидации нелегированной стали» финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан согласно договору №45 от 12 февраля 2015 года.

- 3 Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U. Organophosphorous modifications of multifunctional magnetic nanowires // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. – 2013. – Vol. 111. – P. 509-516
- 4 Ahmad Umar, Abaker M. High-Yield Synthesis of Well-Crystalline α -Fe₂O₃ Nanoparticles: Structural, Optical and Photocatalytic Properties // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2011. – Vol. 11. – P. 3474-3480.
- 5 Ani Idris, Nur Suriani Mohd Ismail Synthesis and characterization of maghemite iron oxide (γ -Fe₂O₃) nanofibers: novel semiconductor with magnetic feature // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2012. – Vol. 18. – P. 1582–1589.
- 6 Liu S.Q. Magnetic semiconductor nano-photocatalysts for the degradation of organic pollutants // *Environmental Chemistry Letters*. – 2012. – Vol. 10. – P. 209-216.
- 7 Lakouraj M.M., Norouzian R.S., Balo S. Preparation and cationic dye adsorption of novel Fe₃O₄ supermagnetic/thiacalix[4] arene tetrasulfonate self-doped/polyaniline nanocomposite: kinetics, isotherms, and thermodynamic study // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2015. – Vol. 60. – P. 2262-2272.
- 8 Harsha N., Krishna K.V.S., Renuka N.K., Shukla S. Facile synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles integrated H₂Ti₃O₇ nanotubes structure as a magnetically recyclable dye-removal catalyst // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 30354-30362.
- 9 Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – Vol. 31. – P. 145-157.
- 10 Abramson S., Srithammavanh L., Siaugue J.M., Horner O., Xu X., Cabuil V. Nanometric core-shell-shell γ -Fe₂O₃/SiO₂/TiO₂ particles // *Journal of Nanoparticle Research*. 2009. – Vol. 11. – P.459-465.
- 11 Lorencon E., Brandao F.D., Krambrock K., Alves D.C.B., Silva J.C.C., Ferlauto A.S., Lago R.M. Generation of reactive oxygen species in titanates nanotubes induced by hydrogen peroxide and their application in catalytic degradation of methylene blue dye // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol. 394. – P. 316-323.
- 12 Wu Ch., Chen D. Spontaneous synthesis of gold nanoparticles on gum arabic-modified iron oxide nanoparticles as a magnetically recoverable nanocatalyst // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7. – P. 317.
- 13 Pozun Z.D., Rodenbusch S.E., Keller E. et al. A systematic investigation of p-nitrophenol reduction by bimetallic dendrimer encapsulated nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 7598-7604.
- 14 Ikeda O., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-Al system // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9. – P. 755-761.
- 15 Tolstoi V.P. Synthesis of thin-layer structures by the ionic layer deposition method // *Russian Chemical Reviews*. – 1993. – Vol. 62. – P. 237-247.
- 16 Klimov V.I., Kurz H., Karavanskii V.A. Linear and nonlinear transmission of Cu_xS quantum dots // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 67. – P. 653.
- 17 Kozlovskiy A., Zhanbotin A., Zdorovets M., Rusakov V.S., Kadyrzhano K.K., Manakova I., Ozernoy A., Kiseleva T., Kanyukov E. Mossbauer research of Fe/Co nanotubes based on track membranes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2016. – Vol. 381. – P. 103-109.

References

- 1 Yen SK, Padmanabhan P, Selvan ST (2013) *Theranostics* 3:986-1003. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.4827>
- 2 Hulteen JC, Martin CR (1997) *J Mater Chem* 7:1075-1087. <http://dx.doi.org/10.1039/A700027H>
- 3 Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U. (2013) *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 111:509-516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.05.033>
- 4 Ahmad Umar, Abaker M (2011) *J Nanosci Nanotechno* 11:3474-3480. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.4148>
- 5 Ani Idris, Nur Suriani Mohd (2012) *J Ind Eng Chem* 18:1582-1589.
- 6 Liu SQ (2012) *Environ Chem Lett* 10:209-216. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-011-0348-9>
- 7 Lakouraj MM, Norouzian RS, Balo S. (2015) *J Chem Eng Data*. 60:2262-2272. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.5b00080>
- 8 Harsha N, Krishna KVS, Renuka NK, Shukla S. (2015) *RSC Adv* 5:30354-30362. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA03722K>
- 9 Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann JM. (2001) *Appl Catal B*. 31:145-157. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)
- 10 Abramson S, Srithammavanh L, Siaugue JM, Horner O (2009) *J Nanopart Res* 1:459-465. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9484-y>
- 11 Lorencon E, Brandao FD, Krambrock K, Alves DCB (2014) *J Mol Catal A* 394:316-323. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.07.028>
- 12 Wu Ch., Chen D. (2012) *Nanoscale Res Lett* 7:317. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-317>
- 13 Pozun ZD, Rodenbusch SE, Keller E (2013) *J Phys Chem C* 117:7598-7604. <https://doi.org/10.1021/jp312588u>
- 14 Ikeda O, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K (2001) *Intermetallics* 9:755-761. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00058-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00058-9)
- 15 Tolstoi VP (1993) *Russ Chem Rev* 62:237. <https://doi.org/10.1070/RC1993v062n03ABEH000015>

-
- 16 Klimov VI, Kurz H, Karavanskii VA. (1995) *Appl Phys Lett* 67:653. <https://doi.org/10.1063/1.115192>
- 17 Kozlovskiy A, Zhanbotin A, Zdorovets M, Rusakov VS (2016) *Nucl Instrum Meth B* 381:103-109. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.05.026>