

УДК 546.74:66.094.1

DOI: 10.15372/KhUR20160504

Получение наночастиц никеля восстановлением его формиата в этиленгликоле

О. А. ЛОГУТЕНКО, А. И. ТИТКОВ, А. М. ВОРОБЬЕВ, Ю. М. ЮХИН, Н. З. ЛЯХОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: ologutenko@solid.nsc.ru*

(Поступила 30.10.15; после доработки 02.02.16)

Аннотация

Восстановлением формиата никеля гидразингидратом в среде этиленгликоля синтезированы линейные наноструктуры никеля с различным отношением их длины к диаметру. Исследовано влияние температуры, времени восстановления, концентрации формиата никеля на продукты его восстановления. Морфология и свойства полученных наночастиц никеля изучены методами рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что восстановление формиата никеля в этиленгликоле гидразингидратом проходит без дополнительного подщелачивания среды, что исключает образование гидроксида никеля и загрязнение конечного продукта. Установлено, что при температуре 130 °С в системе образуется хорошо окристаллизованный металлический никель в виде нанопроволок с диаметром примерно 100 нм, длиной 2–4 мкм. Повышение температуры реакции до 150 °С сопровождается увеличением скорости восстановления никеля, уменьшением размера образующихся частиц до 50 нм и изменением морфологии частиц. Обнаружено, что увеличение концентрации формиата никеля в исходном растворе практически не влияет на размер образующихся частиц, однако приводит к росту их агрегации. В результате получены агрегированные частицы практически сферической формы с довольно узким распределением по размеру. С увеличением продолжительности синтеза существенно растет длина нанопроволок, в отличие от их диаметра. При продолжительности синтеза в 1 ч частицы имеют форму нанопроволок длиной 5–10 мкм и сложены наночастицами размером от 50 до 100 нм.

Ключевые слова: наноникель, формиат никеля, этиленгликоль, гидразингидрат, восстановление

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства металлических наночастиц открывают широкие возможности для создания новых эффективных материалов на их основе, поэтому разработка методов получения нанодispersных порошков металлов представляет собой важную задачу современного материаловедения. Наночастицы никеля используются в качестве биосенсоров, слоев топливных элементов, композитов и материалов для солнечной энергетики, а также в качестве магнитных наножидкостей [1, 2]. В экономическом плане никель выгодно отличает-

ся от серебра и золота своей дешевизной, поэтому в последнее время появляется все больше публикаций, посвященных разработке простых и эффективных методов его синтеза.

Один из способов получения металлов субмикронного размера основан на восстановлении их органических или неорганических солей в среде высококипящей органической жидкости. Обычно в таких процессах в качестве восстановительной среды используются алифатические полиолы (глицерин, этиленгликоль, три- и тетраэтиленгликоли [3–6]), которые могут вести себя еще и как стабилизаторы, ограничивающие рост частиц и

препятствующие их агломерации. Полиольный процесс относительно прост в реализации, так как не требует сложного оборудования или специальных условий и позволяет контролировать размер, распределение по размеру и форму наночастиц путем подбора пары окислитель – восстановитель и их концентраций либо оптимизируя условия реакции (например, температуру и концентрацию всех реагентов, природу стабилизатора и тип растворителя). В результате можно получать наночастицы различной формы. Большое внимание в настоящее время уделяется синтезу одномерных (1D) наноструктурированных материалов (наностержни, нанопроволоки, нановолокна и наноцепи) с целью их потенциального применения в оптических, электронных и магнитных устройствах [7–11]. Каталитическая активность нанопроволок никеля используется при конверсии метана в синтезгаз, а их магнитные свойства – в высокоплотных магнитных накопителях данных. Наиболее распространенные методы синтеза нанопроволок никеля основаны на использовании вспомогательных структур (матриц или темплатов), пространственно ограничивающих область роста частиц. Используя этот подход, можно получать нанопроволоки разной морфологии, которая будет определяться характеристиками используемой матрицы. Однако эти способы сложны из-за своей многостадийности, которая обусловлена необходимостью подготовки матрицы к синтезу и последующего удаления ее остатков из конечного продукта. Метод химического восстановления, описанный выше, в данном случае более перспективен в плане промышленной реализации благодаря относительной простоте и низкой стоимости [12, 13].

В настоящей работе изучен процесс восстановления формиата никеля гидразингидратом в среде этиленгликоля, предложен довольно простой метод получения нанопроволок никеля и представлены результаты исследования их морфологии и размера. Формиат никеля выбран в качестве прекурсора, так как возможность использования короткоцепочечных карбоксилатов для получения наночастиц никеля практически не изучена. Кроме того, они хорошо растворимы в этиленгликоле, что позволяет проводить процесс восстановления пре-

курсора в растворе, а отмывка конечного продукта (порошка металла) от них гораздо проще, чем в случае карбоксилатов с большим числом углеродных атомов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали формиат никеля $(\text{HCOO})_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, квалификации “ч.” (ТУ 6-09-743-77, массовая доля основного вещества $\geq 98.0\%$), этиленгликоль и толуол классификации “ч. д. а.”, пропанол-2 классификации “х. ч.”, гидразингидрат (80 %) и этиловый спирт (95 %). Растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Частицы никеля получали следующим образом: в термостойкий стеклянный стакан помещали навеску соли никеля, растворяли ее в этиленгликоле при перемешивании, нагревая на масляной бане до необходимой температуры. Затем в реакционную смесь при непрерывном перемешивании добавляли концентрированный раствор (80 %) гидразингидрата при молярном соотношении никеля к гидразингидрату, равном 1 : 14. По окончании синтеза смесь охлаждали на воздухе и сливали отстоявшийся слой жидкой фазы декантацией. Полученный порошкообразный никель промывали изопропиловым спиртом или этанолом несколько раз и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Размер частиц и их морфологию исследовали с помощью просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА).

Рентгенофазовый анализ продуктов осаждения проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, скорость вращения счетчика 0.1 град/мин). Исследование образцов методом ПЭМ проводили с использованием электронных микроскопов JEM-2010 и JEM-2000 FXII (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Исследование образцов методом РЭМ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 и Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония). Содержание никеля в растворе определяли комплексометрическим титрованием с применением мурексида в качестве индикатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

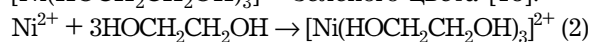
Исследование процесса восстановления формиата никеля в этиленгликоле показало, что в отсутствие достаточного количества гидразингидрата, даже при температуре 170 °С, получить металлический никель не удается. Это означает, что восстановителем в нашей системе служит гидразингидрат, а не этиленгликоль. Известно, что гидразингидрат является слабым восстановителем при низких значениях pH реакционной среды, поэтому восстановление ионов никеля проводят в щелочной среде при $\text{pH} > 9$. Кроме того, в отличие от благородных металлов (Ag, Au, Pd), которые можно получать восстановлением в этиленгликоле в нейтральной или даже в кислой среде, никель обладает более низким потенциалом окисления, а потому для его восстановления необходима достаточно щелочная среда. Предполагалось [14], что NaOH не просто регулирует величину pH раствора в процессе образования наночастиц никеля, но также действует в этой системе в качестве катализатора. Показано также [15, 16], что концентрация щелочи в полиольном процессе играет ключевую роль в формировании различных морфологий. Возможно, поэтому при восстановлении никеля в среде полиола трудно получить его регулярные наноструктуры.

Реакцию восстановления никеля гидразингидратом можно представить в виде [17]

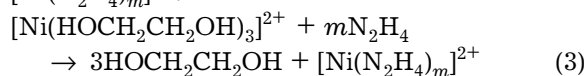
$$2\text{Ni}^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Ni}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Известно, что для восстановления никеля необходим 5–7-кратный избыток гидразингидрата [17–20]. Однако в системе с формиатом никеля реакция восстановления в этих условиях проходит не до конца. При молярном соотношении никеля к гидразингидрату, равном 1 : 14, восстановление проходит за 5 мин с количественным выходом конечного продукта. Необходимо отметить также, что при использовании формиата никеля в качестве прекурсора восстановление его ионов в этиленгликоле гидразингидратом реализуется без дополнительного подщелачивания среды, что, в свою очередь, исключает образование гидроксида никеля в качестве промежуточного соединения и загрязнение им конечного продукта. Основываясь на литературных данных

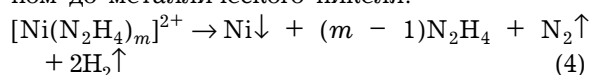
[18–22], можно предложить следующий механизм восстановления формиата никеля в этих условиях. Так, известно, что при растворении солей никеля в этиленгликоле образуются комплексные катионы $[\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^{2+}$ зеленого цвета [18]:



При добавлении в систему раствора гидразингидрата молекулы этиленгликоля в катионе $[\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^{2+}$ замещаются на гидразингидрат с образованием катиона $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_m]^{2+}$:



На это указывает образование осадка синефиолетового цвета, характерного для комплексов никеля с гидразингидратом. Показано, что состав этих комплексов зависит от количества гидразингидрата, введенного в систему, а также от кислотности среды. Согласно данным [7, 19–22], в растворе обычно присутствуют несколько комплексов, например $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{OOCN})_2$, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{OOCN})_2$ и $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6](\text{OOCN})_2$. По мере нагревания эта смесь комплексов восстанавливается гидразином до металлического никеля:



Об этом свидетельствует изменение цвета реакционной смеси сначала на серовато-зеленый, далее на серый и, наконец, на черный.

Влияние температуры реакционной среды

С целью определения оптимальной температуры, необходимой для восстановления формиата никеля, проведена серия экспериментов при 80, 100, 120, 130 и 150 °С. Навеску формиата никеля растворяли в этиленгликоле при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 100, нагревали до нужной температуры и добавляли раствор гидразингидрата. Показано, что при температуре ниже 120 °С черный осадок, характерный для металлического никеля, не образуется даже через 4 ч. При температуре 120 °С, согласно данным РФА (рис. 1, а, кривая 1), имеет место неполное восстановление формиата никеля. На рентгенограмме, помимо рефлексов металлического никеля при $2\theta = 44.5, 51.98$ и 76.4° , присутствуют

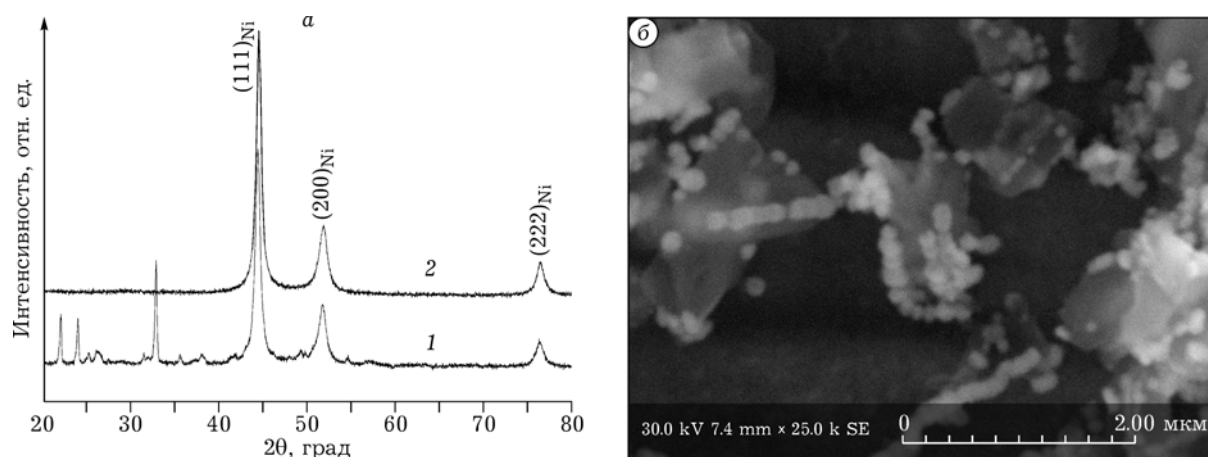


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и электронная микрофотография (б) продуктов восстановления формиата никеля гидразингидратом (ГГ) в этиленгликоле при 120 (1) и 130 °С (2). Концентрация никеля в исходном растворе 0.07 моль/л, Ni/ГГ = 1 : 14.

рефлексы комплекса формиата никеля с гидразингидратом, что подтверждается также данными электронной микроскопии (см. рис. 1, б). На микрофотографии, полученной методом

РЭМ, хорошо видны крупные кристаллы исходного комплекса формиата никеля с гидразингидратом размером 1–2 мкм, мелкие частицы металлического никеля сферической

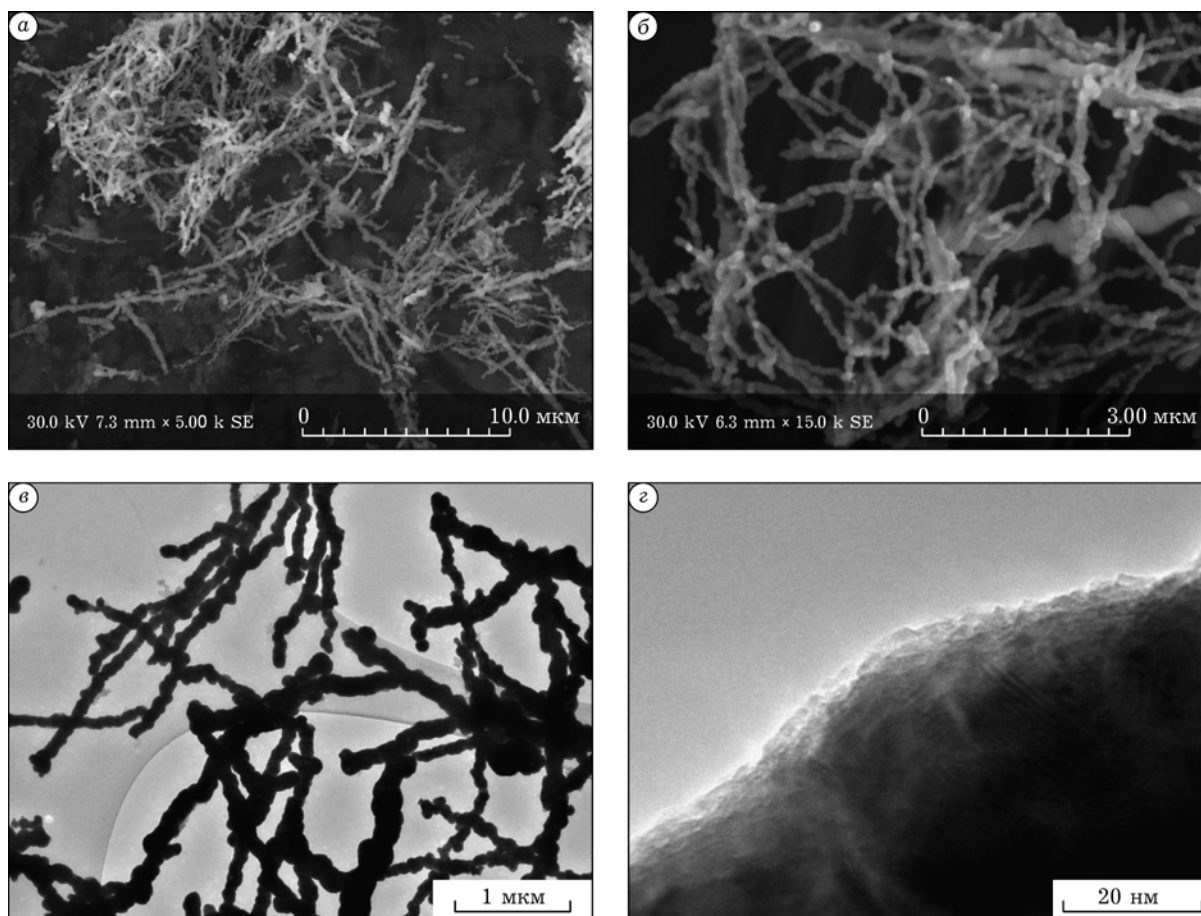


Рис. 2. РЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) микрофотографии порошка металлического никеля, полученного в результате восстановления формиата никеля гидразингидратом (ГГ) в этиленгликоле. Концентрация никеля в исходном растворе 0.07 моль/л, температура 130 °С, Ni/ГГ = 1 : 14.

формы размером 50–150 нм и формирующиеся из них структуры в виде нанопроволок. Средний размер полученных кристаллитов, рассчитанный по данным РФА, составляет 14 нм, т. е. образующиеся частицы никеля являются поликристаллическими.

При температуре 130 °С начинается интенсивное восстановление формиата никеля. Полученные в этих условиях порошки исследованы методами РФА и электронной микроскопии. По данным РФА, конечным продуктом реакции восстановления является хорошо окристаллизованный, чистый металлический никель (см. рис. 1, а, кривая 2). Дифракционные максимумы при $2\theta = 44.5, 51.98$ и 76.4° отвечают отражению от кристаллографических плоскостей с индексами (111), (200) и (220) соответственно. Следовательно, синтезированные наночастицы никеля обладают гранецентрированной кубической структурой (JCPDS карта № 04-0850). Присутствие на рентгенограммах только рефлексов, характерных для металлического никеля (наличие кристаллической оксидной, гидроксидной или какой-либо другой фазы не выявлено), свидетельствует о полном восстановлении его ионов. Можно утверждать, что полученные наночастицы, скорее всего, имеют высокую чистоту и не окислены. Отсутствие окисления наночастиц никеля в системах с гидразином и этиленгликолем обсуждалось авторами ряда работ [8, 9, 14] и связывалось с тем, что непрерывное выделение газообразного азота в ходе реакции (4) создает инертную атмосфе-

ру и защищает никель от окисления. В работе [14] показано, что образующиеся наночастицы никеля каталитически разлагают гидразин на газообразные водород и азот, а соответствующая скорость разложения при 25 °С равна 3.1 нмоль/ч на мг Ni.

Средний размер кристаллитов в полученном порошке никеля, оцененный по полуширине профиля интенсивности дифракционного пика с использованием формулы Шеррера, согласно данным РФА, составил 13 нм. Исследования морфологии полученных образцов методом РЭМ и ПЭМ (рис. 2) показывают, что частицы нанокристаллические, со средним размером примерно 100 нм в диаметре и организованы в протяженные структуры – нанопроволоки длиной 2–4 мкм. При этом на микроснимках, полученных методом ПЭМ, фиксируется рентгеноаморфный оксидный слой на поверхности наночастиц никеля, толщина которого незначительна (порядка 1 нм).

Повышение температуры реакции до 150 °С приводит к увеличению скорости восстановления никеля и изменяет морфологию образующихся частиц (рис. 3). По данным РФА, продукт восстановления представляет собой чистый металлический никель с размером кристаллитов (оцененным по методу Шеррера) 9 нм. Результаты исследования методом РЭМ показали, что полученные порошки представляют собой агрегаты неопределенной морфологии, состоящие из мелких частиц размером менее 50 нм, преимущественно сферической формы. Таким образом, для

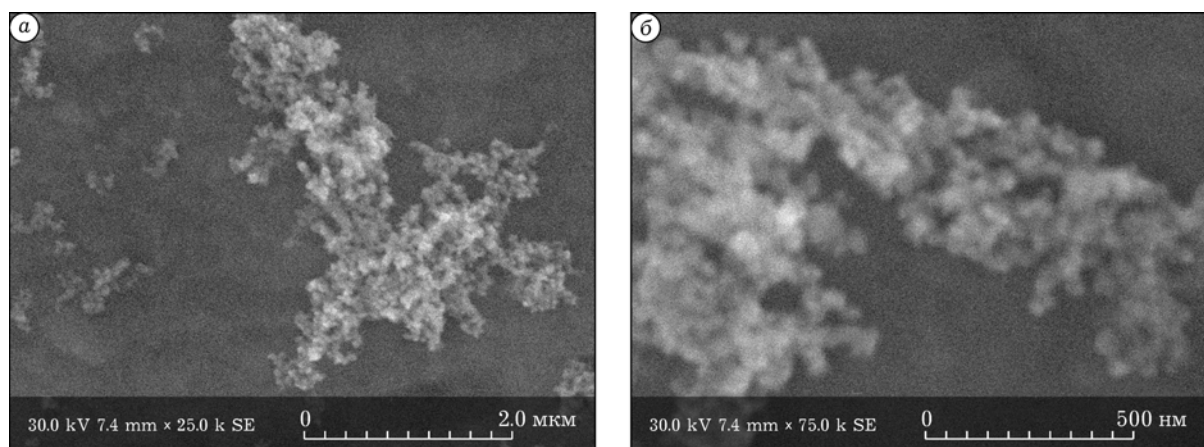


Рис. 3. Электронные микрофотографии продуктов восстановления формиата никеля гидразингидратом (ГГ) в этиленгликоле при 150 °С. Концентрация никеля в исходном растворе 0.07 моль/л, Ni/ГГ = 1 : 14. а, б - ???

синтеза нанопроволок никеля оптимальная температура составляет (130 ± 5) °С. Показано, что с ростом температуры реакции средний размер образующихся кристаллитов незначительно уменьшается, а длина образованных из них линейных структур растет. Однако получить структуры типа проволоки при температуре 150 °С не удается.

Влияние длительности процесса на продукты восстановления формиата никеля в этиленгликоле

Исследована морфология продуктов, полученных восстановлением формиата никеля в этиленгликоле при проведении процесса в течение 10 мин (рис. 4, а) и 1 ч (б) при температуре 130 °С. Видно, что за 10 мин синтеза нанопроволоки не успевают даже сформироваться. Однако с увеличением времени восстановления растут размер кристаллитов и длина нанопроволок, причем длина растет гораздо значительней, чем диаметр. Так, согласно данным РФА, средний размер кристаллитов при времени синтеза 10 мин и 1 ч составляет 9 и 12 нм соответственно. На рис. 4 видно, что через 10 мин синтеза нанопорошки никеля больше похожи на агрегаты, состоящие из почти сферических по форме частиц размером менее 50 нм, чем на нанопроволоку. При проведении синтеза в течение 1 ч образующиеся частицы имеют форму

нанопроволок, длиной 5–10 мкм, которые состоят из наночастиц размером от 50 до 100 нм. Таким образом, увеличение времени синтеза приводит к значительному росту длины нанопроволок, в то время как их диаметр увеличивается незначительно.

Влияние концентрации исходного раствора формиата никеля в этиленгликоле на продукты восстановления

Исследовано влияние концентрации никеля в исходном растворе на размер и морфологию получаемых частиц. Восстановление формиата никеля проводили при соотношении формиата никеля к этиленгликолю по массе, равном 1 : 100, 1 : 50 и 1 : 10 (концентрация никеля в исходном растворе 0.07, 0.35 и 0.7 моль/л соответственно). Температура реакции 130 °С, время реакции 20 мин. Установлено, что при концентрации формиата никеля 0.07 моль/л образуется чистый металлический никель, размер частиц которого, по данным РФА, равен 13 нм (см. рис. 1, а, кривая 1). Согласно приведенным ранее данным РЭМ и ПЭМ (см. рис. 2, а-г), продукты, образующиеся в этих условиях, представляют собой наноструктурированные частицы размером примерно 100 нм, по форме похожи на проволоки длиной 4 мкм.

Согласно рентгенографическим данным, увеличение концентрации формиата никеля

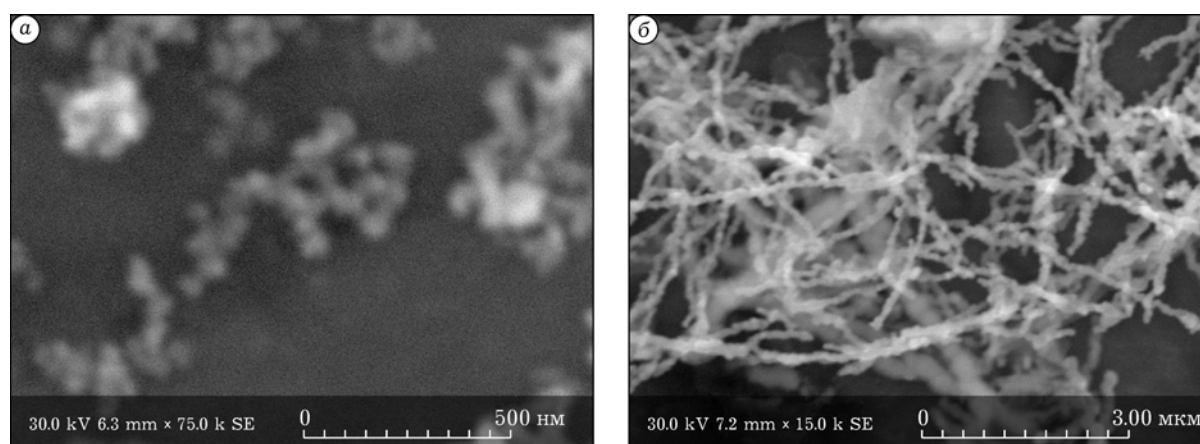


Рис. 4. Электронные микрофотографии продуктов восстановления формиата никеля гидразингидратом (ГГ) в этиленгликоле при 130 °С. Время проведения процесса 10 мин (а) и 1 ч (б). Концентрация никеля в исходном растворе 0.07 моль/л, Ni/ГГ = 1 : 14.

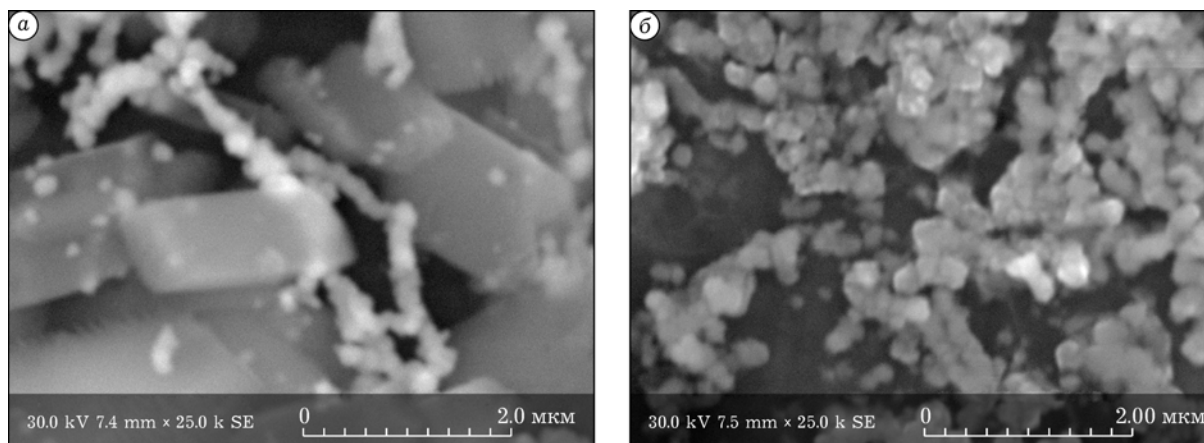


Рис. 5. Электронные микрофотографии продуктов восстановления формиата никеля гидразингидратом в этиленгликоле при 130 °С. Концентрация никеля в исходном растворе 0.7 моль/л, Ni/ГГ = 1 : 14.

в 5 и 10 раз (0.35 и 0.7 моль/л никеля в исходном растворе соответственно) приводит к уменьшению размера образующихся частиц до 9–11 нм соответственно. Данные РФА также свидетельствуют о том, что в продуктах реакции, помимо металлического никеля, содержатся органические примеси (по-видимому, непрореагировавший комплекс формиата никеля с гидразингидратом). На микроснимках продуктов реакции (рис. 5, а) также хорошо видны крупные кристаллы исходной соли никеля, мелкие частицы округлой формы размером примерно 100 нм и уже сформированные из них нанопроволоки длиной 1–2 мкм. После дополнительной промывки полученного порошка водой и этанолом выделен свободный от органических примесей металлический никель с размером частиц, согласно данным РФА, равным 11 нм. Частицы очень сильно агрегированы (см. рис. 5, б), форма их близка к сферической, а размер варьирует в пределах 150–200 нм.

Таким образом, увеличение концентрации формиата никеля в исходном растворе существенно не влияет на размер образующихся частиц, однако степень их агрегации растет. Протяженные структуры (проволоки) из полученных наночастиц в этих условиях не образуются, порошки имеют почти сферическую форму, агрегированные, с довольно узким распределением по размеру. Согласно данным РФА, все полученные продукты имеют гранцентрированную кубическую структуру металлического никеля.

Анализируя данные РЭМ, можно сделать вывод, что структура проволоки в процессе восстановления формиата никеля обусловлена сборкой из почти сферических по форме наночастиц. Это заметно в образцах, полученных на ранних стадиях синтеза, когда еще не весь прекурсор восстановился (при концентрациях никеля >0.07 моль/л и температуре 120 °С). Вероятно, образование нанопроволок проходит в два этапа: сначала формируются близкие к сферическим наночастицы, затем в результате их сборки образуются протяженные структуры. Одной из причин такой сборки частиц может быть ориентированное присоединение [10]. Однако для того чтобы понять, как идет процесс роста, происходит ли зародышеобразование непосредственно на растущих нанопроволоках или собираются уже выращенные частицы, образующие такие структуры, необходимы дальнейшие исследования. Этот вид морфологии более четко различается с повышением температуры процесса восстановления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия получения нанопроволок никеля восстановлением раствора формиата никеля в этиленгликоле гидразингидратом. Показано, что при 130 °С образуются нанокристаллические частицы никеля со средним размером примерно 100 нм в диаметре, которые, в свою очередь, организуются в протяженные структуры – нанопро-

волокни длиной 2–4 мкм. Увеличение времени синтеза приводит к существенному росту длины нанопроволок, но при этом их диаметр изменяется незначительно.

Повышение температуры реакции до 150 °С приводит к увеличению скорости восстановления никеля и влияет на морфологию образующихся частиц: они представляют собой наноструктуры, состоящие из мелких частиц размером менее 50 нм, преимущественно сферической формы.

Показано, что повышение концентрации формиата никеля в исходном растворе практически не влияет на размер образующихся частиц, однако способствует их агрегации, в результате чего получаются почти сферические по форме, агрегированные порошки с довольно узким распределением по размеру.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-13-00113).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Губин С. П., Кокшаро Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. // *Усп. химии*. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574.
- 2 Гусев А. И. // *Успехи физ. наук*. 1998. Т. 168, № 1. С. 53–83.
- 3 Пат. No. 4539041 USA, 1985.
- 4 Fiévert F., Lačier J. P. and Fiélarz M. // *MRS Bull.* 1989. Vol. 14, Issue 12. P. 29–34.
- 5 Ducamp-Sangués C., Herrera-Urbina R., and Fiélarz M. // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 100. P. 272–280.
- 6 Orel Z. C., Matijević E. and Goia D. V. // *J. Mater. Res.* 2003. Vol. 18, No. 4. P. 1017–1022.
- 7 Guo L., C. M. Liu, R. M. Wang, H. B. Xu, Z. Y. Wu, S. H. Yang // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 4530–45311.
- 8 Wang J., Zhang L. Y., Liu P., Lan T. M., Zhang J., Wei L. M., Kong Eric Siu-Wai, Jiang C. H., Zhang Y. F. // *Nano-Micro Lett.* 2010. Vol. 2, No. 2. P. 134–138.
- 9 Zhang L. Y., Wang J., Wei L. M., Liu P., Wei H., Zhang Y. F. // *Nano-Micro Lett.* 2009. Vol. 1, No.1. P. 49–52.
- 10 Krishnadas, K.R. // *J.Phys.Chem.C*. 2011. Vol. 115. P. 4483–4490.
- 11 Cortes A., Riveros G., Palma J.L., Denardin J. C., Marotti R. E., Dalchiele E. A., Gymez H. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. Vol. 9. P. 1992–2000.
- 12 Niu H. L., Chen Q. W., Ning M., Jia Y. S., Wang X. J. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 3996–3999.
- 13 Jia B. F., Zhang L., Shang X., Yang Y. // *Adv. Mat.* 2008. Vol. 20. P. 1050–1054.
- 14 Wu S. H., Chen D. H. // *J. Colloid and Interface Science.* 2003. Vol. 259. P. 282–286.
- 15 Bai L., Fan J., Cao Y., Yuan F., Zuo A., Tan Q. // *J. Crystal Growth.* 2009. Vol. 311. P. 2474–2479.
- 16 Wang D.-P., Sun D.-B., Yu H.-Y., Meng H.-M. // *J. Cryst. Growth.* 2008. Vol. 310. P. 1195–1201.
- 17 Huang G. Y., Xu S. M., Xu G., Li L. Y., Zhang L. F. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009. Vol. 19. P. 389–393.
- 18 Ai D., Kang S. // *Materials Transactions.* 2006. Vol. 47, No. 8. P. 2056–2059.
- 19 Nicholls D., Swindells R. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. Vol. 30, No. 8. P. 2211–2217.
- 20 Park J. W., Chae E. H., Lee J. H., Kim J. W., Yoon S. M., Choi Y. Y. // *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 97. P. 371–378.
- 21 Choi J. Y., Lee Y. K., Yoon S. M., Lee H. C., Kim B. K., Kim J. M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. P. 3020–3023.
- 22 Li Y. D., L. Q. Li, H. W. Liao, H. R. Wang // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 2675–2677.