

PACS numbers: 61.05.cf, 61.46.Hk, 68.43.Mn, 75.50.Gg, 75.50.Tt, 81.07.Wx, 82.47.Uv

## **Вплив діямагнетного заміщення на розвиток пористої структури та питому поверхню наноферитів**

В. С. Бушкова

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57,  
76025 Івано-Франківськ, Україна*

Методом золь–гель за участю автогоріння синтезовано нанорозмірні магній-цинкові порошки. На основі Рентгенових досліджень встановлено фазовий склад діямагнетно заміщених феритових систем. Показано, що одержані складні оксидні порошки агломеровані і складаються з декількох наночастинок із середнім розміром у 20–35 нм. Визначено параметри пористої структури залежно від складу порошків. Встановлено, що для всіх зразків основний внесок у загальний об'єм пор здійснюють нанопори з радіусом близько 2 нм. Виявлено, що агломерати частинок пронизують пори у вигляді циліндричних каналів діаметром близько 5–12 нм.

Nanosize magnesium–zinc powders are synthesized by means of the sol–gel autocombustion technology. By means of the X-ray investigation, it is determined the phase composition of the diamagnetically substituted ferrite systems. As shown, the resulting complex-oxide powders are agglomerated and consist of several nanoparticles with an average size of 20–35 nm. The parameters of porous structure depending on the composition of powders are determined. As found for all samples, the nanopores with a radius of about 2 nm make the main contribution to the total volume of pores. As revealed, the pores as cylindrical channels with a diameter of about 5–12 nm permeate agglomerates of particles.

Методом золь–гель с участием автогорения синтезированы наноразмерные магний-цинковые порошки. На основе рентгеновских исследований установлен фазовый состав диамагнитно замещённых ферритовых систем. Показано, что полученные сложные оксидные порошки агломерированы и состоят из нескольких наночастиц со средним размером 20–35 нм. Определены параметры пористой структуры в зависимости от состава порошков. Установлено, что для всех образцов основной вклад в общий объём пор вносят нанопоры с радиусом около 2 нм. Вывявлено, что агломераты частиц пронизывают поры в виде цилиндрических каналов диаметром около 5–12 нм.

**Ключові слова:** ферит, нанопорошок, фазовий аналіз, пориста структура, питома площа поверхні.

(Отримано 27 жовтня 2014 р.; остаточний варіант — 15 квітня 2015 р.)

## 1. ВСТУП

В останні роки одним з провідних напрямів сучасного матеріалознавства є синтез різних дрібнодисперсних речовин із заданими властивостями та створення функціональних матеріалів на їх основі. Ферити володіють цілим комплексом властивостей, до яких в першу чергу слід віднести поєднані в одному матеріалі властивості феромагнетика, діелектрика та напівпровідника. Завдяки цій обставині ферити широко використовують в приладах, що працюють в імпульсному режимі та на надвисоких частотах, де застосування металічних феромагнетиків унеможлиблюється через достатньо великі втрати на струми Фуко. На відміну від металів, важливою характеристикою феритів є високий питомий опір, значення якого лежить в інтервалі  $10^{-3}$ – $10^{10}$  Ом·см [1]. Як величина питомого опору, так і магнетні властивості феритів в значній мірі залежать від їх складу та структури. Відкриття методу досягнення високої початкової магнетної проникності шляхом одержання змішаних феритів призвело до їх широкого практичного застосування та розширення наукових досліджень. Висока магнетна проникність в поєднанні з високим питомим опором дозволяє успішно використовувати такі ферити на низьких частотах. Завдяки явищу магнетострикції ферити знайшли практично не заміниме використання в якості магнетної складової в магнетоелектричних композиційних матеріалах [2].

Більшість феритів, які знайшли широке практичне застосування, володіють кристалічною структурою типу шпінелі [3, 4]. Ферити шпінелі кристалізуються у структурі мінералу шпінелі  $MgAl_2O_4$ , їх поділяють на прості моноферити та змішані. Моноферити характеризуються формулою  $MFe_2O_4$ , де  $M$  — двовалентний йон таких металів як  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  або поєднання йонів  $Li^{2+}$  та  $Fe^{3+}$ . Склад змішаних феритів характеризується формулою  $M'_xM''_{1-x}Fe_2O_4$ , де  $M'$  і  $M''$  — йони двох різних металів, а  $x$  може приймати значення від 0 до 1. В елементарній комірці ферошпінелей відносно більші йони Оксигену утворюють щільно упаковану гранецентровану кубічну ґратницю. Металічні йони, йонний радіус яких знаходиться в межах 0,04–0,1 нм, розташовуються в порожнинах між йонами Оксигену. Якщо йонний радіус металів більший за 0,1 нм, то вони зазвичай утворюють неферомагнетні ферити.

Основна задача технології одержання феритових порошків полягає у створенні матеріалів зі строго визначеними і наперед заданими магнетними та електричними властивостями. Для цього необ-

хідно, щоб технологія забезпечувала можливість управління однорідністю і фазовим складом матеріялу, його кристалічною структурою і розміром кристалітів, пористістю і механічною міцністю. Оскільки структура та властивості матеріялів формуються на стадії їх виготовлення [5, 6], то вибір технології одержання має важливе значення для забезпечення їх стабільних і оптимальних експлуатаційних характеристик. На сьогоднішній день існує декілька методів синтезу феритів, до яких в першу чергу слід віднести керамічний спосіб, піроліз аерозолів, метод сумісного осадження та золь-гель технологію. При синтезі складних оксидних фаз вихідними реагентами зазвичай служать прості оксиди, солі та гідроксиди відповідних металів.

Розвиток нанотехнологій призвів до широкого поширення хімічних методів гомогенізації феритоутворювальних компонентів, що забезпечує високу хімічну однорідність і активність феримагнетних оксидних порошоків. На сьогоднішній день велика увага приділяється синтезу нанокристалів золь-гель-методом [7]. Золь-гель-метод — це технологічний процес, який включає одержання золю та послідовне перетворення його на гель [8] і уможливорює одержувати різноманітні за структурою та властивостями матеріяли.

Одним з найважливіших факторів, що визначають властивості порошкових матеріялів, є пориста структура. В останні роки пориста структура матеріялів стала предметом інтенсивних досліджень, а вивчення властивостей дрібнодисперсних зразків є самостійним науковим напрямом у фізиці конденсованих середовищ. Пористість і, отже, питома поверхня відіграють важливу роль у визначенні каталітичної активності речовин.

Особливий інтерес представляє визначення характеристик пористої структури порошкових наноматеріялів. На практиці для визначення питомої поверхні і вивчення пористої структури високодисперсних твердих тіл найчастіше використовуються методи фізичної адсорбції, за допомогою яких легко дослідити наступні фундаментальні властивості твердих матеріялів: питому площу поверхні і розподіл пор за розмірами, обсяг мезо- та мікропор, загальний обсяг пор. Такі важливі характеристики твердих матеріялів як пружність, міцність, проникність, корозійна стійкість, термічна стійкість безпосередньо залежать від пористої структури матеріялу.

Мета даної роботи — синтезувати магній-цинкові порошки та встановити закономірності впливу діямагнетного заміщення йонів магнію йонами цинку на формування і характеристики пористої структури зразків.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості об'єктів досліджень використано феритові порошки систе-

ми  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , де  $x = 0, 0,2, 0,44, 0,5, 0,55, 0,6$ , синтезовані за допомогою методи золь-гель за участю автогоріння [9]. Дослідження структурної організації порошків проведено з використанням електронної мікроскопії та адсорбційної порометрії. Метода електронної мікроскопії [10] уможливорює досить точно визначити розміри і форму агломератів і первинних частинок нанорозмірного порошку при їх значеннях від декількох десятків нанометрів до десятків чи сотень мікрон. Однак для визначення вірогідних значень середніх розмірів елементів структурної організації треба дослідити значну кількість зразків. Метода адсорбційної порометрії уможливорює впевнено досліджувати нанорозмірні порошки з розмірами об'єктів структурної організації від 3 нм до 120 нм.

Фазовий склад контролювався за допомогою рентгеноструктурного аналізу, якого проведено на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання. За допомогою Рентгенового фазового аналізу визначено вміст фази оксиду цинку в феритових порошках за інтенсивністю ліній  $I_{hkl}$  відповідних дифрактограм. Морфологію порошків досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа NeoScope JSM-5000 виробництва JEOL. Визначення структурно-адсорбційних характеристик синтезованих зразків проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту за температури  $T = 77$  К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Порошки заздалегідь дегазувались у вакуумній камері із залишковим тиском 1,3 Па за температури 373 К протягом 20 годин. Питома площа поверхні зразків розраховувалася за допомогою багатоточкової методи Брунауера-Еммета-Теллера [11] при лінійному графіку залежності  $1/[W(P_0/P)-1]$  від  $P/P_0$  в області ізотерми адсорбції, обмеженої діапазоном  $P/P_0 = 0,05-0,35$ . Для характеристики пористої структури феритових порошків обчислено сумарний об'єм пор  $V_{\Sigma}$  за обсягом адсорбованого азоту при  $P/P_0 > 0,995$ . Розподіл пор за розмірами встановлено за методом Баррета-Джойнера-Халенди [12] за ізотермою десорбції.

Для електрохімічних досліджень було сформовано скляні комірки із розділеними катодним і анодним просторами в гальваностатичних умовах. Кожна електрохімічна комірка, зібрана у герметичному скляному боксі, осушеному  $P_2O_5$ , містила катод та літійовий анод. Катод виготовлявся із однорідної суміші механічно змішаних досліджуваного активного матеріалу (88 мас.%), струмопровідної сажі (10 мас.%) та зв'язувального компоненту — тефлону (2 мас.%). Для досягнення пастоподібної консистенції до одержаної суміші було додано ацетон. Пастоподібна суміш наносилась на нікелеву сітку розміром  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>, до якої попередньо приварювалися молібденові стержні діаметром 0,5 мм, які служили струмовиводами. Анод виготовлявся з металевого літію. Одержані електроди сушилися протягом 1 год в сушильній камері при температурі близько

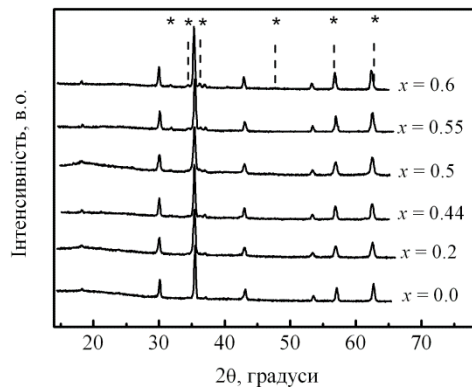
130°C. В якості електроліту був вибраний одномолярний розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні, який забезпечив одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод-катодної пари в процесі роботи комірки, а також підвищує значення струмів обміну на міжфазній межі катод-електроліт. Після герметизації для досягнення термодинамічної рівноваги комірки витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 годин. Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в досліджувані матеріали проводилася в гальваностатичному режимі при густині струму  $20 \text{ мкА/см}^2$  до мінімальної напруги 1 В. Гальваностатичні заряд-розрядні криві автоматично реєструвалися за допомогою спеціально сконструйованої багатоканальної комп'ютеризованої установки для циклювання джерел струму.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні Рентгенові дифрактограми зразків системи  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  зображено на рис. 1. Згідно проведеного аналізу Рентгенові дифрактограми порошків, одержаних методом золь-гель за участю автогоріння, вказують на кубічну структуру шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ .

Як видно з Рентгенових дифрактограм магній-цинкових зразків, всі вони практично однофазні. При заміщенні йонів  $\text{Mg}^{2+}$  йонами  $\text{Zn}^{2+}$  спостерігається присутність фази  $\text{ZnO}$ , кількість якої зростає зі збільшенням параметра  $x$  в системі  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . За допомогою Рентгенового кількісного фазового аналізу визначено вміст фази оксиду цинку за інтенсивністю ліній  $I_{hkl}$  дифрактограм. Максимальний вміст фази  $\text{ZnO}$ , який становить 3% від загального складу, спостерігається для зразка  $\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Середній розмір областей когерентного розсіяння магній-



**Рис. 1.** Дифрактограми магній-цинкових феритів, де \* — фаза оксиду цинку.

цинкових порошків встановлено за піком (311) з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

де  $\beta$  — ефективна півширина піку дифракції Рентгенових променів з довжиною хвилі  $\lambda$  на куті  $\theta$ . Для кожної дифрактограми магній-цинкових феритів ефективну півширину піку дифракції Рентгенових променів визначено за допомогою апроксимуючої функції Лоренца з використанням програми Origin 7.0. Залежність розміру кристалітів одержаних порошків від ступеня заміщення йонами  $\text{Zn}^{2+}$  магнійового фериту показано на рис. 2.

Ретельний аналіз кривої залежності розмірів частинок системи  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  від ступеня  $x$  показав, що зі збільшенням вмісту йонів  $\text{Zn}^{2+}$  до  $x = 0,5$  середній діаметр частинок зменшується і різко зростає при  $x > 0,5$ . В роботі [13] при дослідженні нікель-цинкових фе-

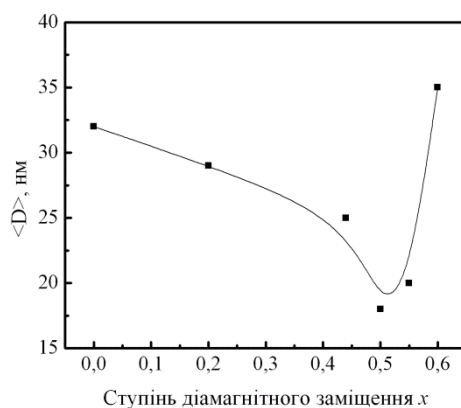


Рис. 2. Залежність середнього діаметра частинок від складу зразків.

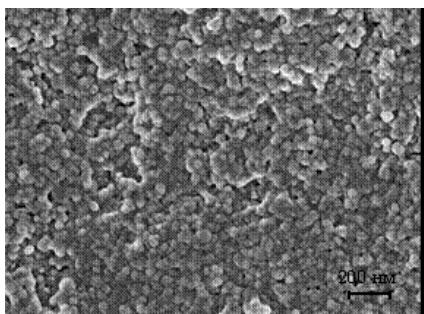


Рис. 3. Мікрофотографія феритового порошку складу  $\text{Mg}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

ритів було встановлено, що присутність цинку в складі зразків ускладнює процес росту кристалів. Відомо, що ріст кристалів в процесі синтезу порошків залежить від різних параметрів, найбільш важливим з яких являється катіонний розподіл за підґратницями шпінелі. Очевидно, у випадку магній-цинкових феритів на розмір кристалітів також у певній мірі впливає розподіл катіонів [14].

Морфологію магній-цинкового порошку при  $x = 0,55$  показано на рис. 3. Порівняння розміру кристалітів згідно з результатами рентгенаналізу та сканувальної електронної мікроскопії свідчить про те, що одержані за допомогою методи золь-гель за участю автогоріння феритові порошки утворюють агломерати.

Дослідження адсорбційних характеристик дисперсних систем уможливило більш глибоке теоретичне розуміння структури речовин і суті багатьох природних і технологічних процесів. Відомо, що між дисперсною фазою та дисперсним середовищем є поверхня поділу. В дисперсних системах дана поверхня є достатньо великою, оскільки число молекул на поверхні сумірне з числом молекул у глибині фази. При адсорбції газів твердими поверхнями зазвичай визначають їхню кількість за збільшенням маси адсорбенту в результаті адсорбції або за різницею тисків газу до і після адсорбції [15].

Якщо процес адсорбції газу відбувається з утворенням мономолекулярного шару адсорбату, то для опису вказаного процесу зазвичай використовують Ленгмюрову теорію мономолекулярної адсорбції. В такому випадку ізотерма адсорбції  $a = f(p)$  має форму кривої насичення. Якщо ж під впливом зовнішніх факторів процес адсорбції проходить з утворенням полімолекулярного адсорбційного шару, то ізотерма адсорбції має  $S$ -подібний вигляд [16].

На рисунку 4 наведено ізотерми адсорбції азоту для магній-цинкових зразків.  $S$ -подібна форма кривих вказує на те, що в даних зразках відбувається полімолекулярний процес адсорбції.

Для опису адсорбції азоту в досліджуваних зразках використано теорію Брунауера-Еммета-Теллера, згідно з якою адсорбція при постійній температурі описується рівнянням:

$$a = a_{\infty} \frac{C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (2)$$

де  $a$  — рівноважна адсорбція речовини,  $a_{\infty}$  — адсорбція в заповненому моношарі,  $C$  — константа, яка залежить від енергії взаємодії молекул в адсорбційному шарі,  $p/p_s$  — відносний тиск.

Для магній-цинкових зразків спостерігається явище, яке проявляється як розбіжність гілок адсорбції і десорбції в області низьких відносних тисків і називається гістерезисом низького тиску (рис.

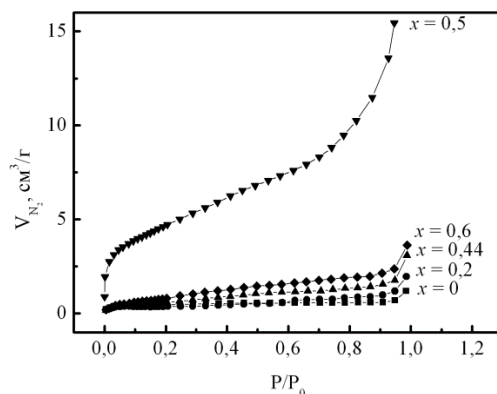


Рис. 4. Ізотерми адсорбції азоту (77 К) феритових порошоків.

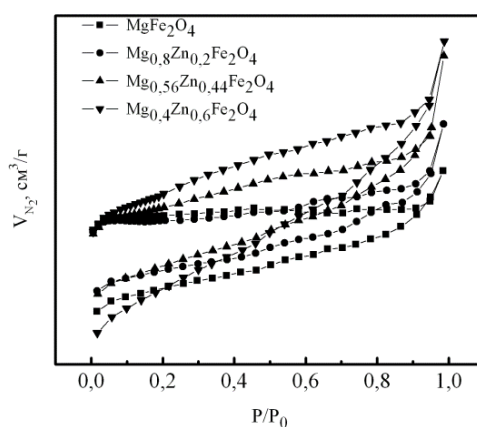


Рис. 5. Ізотерми сорбції азоту для магній-цинкових зразків.

5). Існує кілька можливих причин його появи: набухання просторового високомолекулярного каркаса адсорбенту; необоротне утримування молекул адсорбата в порах з розміром, близьким до розміру молекул адсорбата; необоротня хімічна взаємодія адсорбата з адсорбентом [17].

З використанням теорії Брунауера–Еммета–Теллера за експериментально одержаними ізотермами адсорбції азоту розраховано питому поверхню зразків системи  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . Аналіз ізотерми десорбції азоту уможливив визначити розвиток пористої структури залежно від складу порошоків (табл. 1).

З даної таблиці видно, що збільшення цинку в складі порошоків супроводжується екстремальним зростанням питомої поверхні та об'єму сорбційних пор, який досягає максимуму  $10,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  при  $x=0,5$ . При подальшому заміщенні йонів  $Mg^{2+}$  значення характерис-



ТАБЛИЦЯ 1. Параметри пористої структури магній-цинкових зразків.

Склад $x$	Час дегазації $t$ , год	Температура дегазації $T$ , К	Питома поверхня $S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	Загальний об'єм пор $V_{\Sigma}$ , 10 <sup>-3</sup> см <sup>3</sup> /г	Середній радіус пор $r$ , нм
0,0	20	373	1,29	1,8	2,30
0,2	20	373	1,61	3,0	3,46
0,44	20	373	2,00	4,8	4,70
0,5	20	373	4,58	10,3	5,97
0,6	20	373	2,98	5,1	4,76

ТАБЛИЦЯ 2. Електрохімічні характеристики комірок на основі катодів складу  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Склад $x$	Час розряду комірки $t$ , год	Гостьове навантаження $\chi$	Питома ємність $C_n$ , А·год/кг	Питома енергія $E_n$ , Вт·год/кг
0,0	244,0	2,6	348,5	710,4
0,2	350,7	3,9	501,0	1148,7
0,44	394,9	4,6	564,1	1204,1
0,5	416,5	5,0	602,4	1605,4
0,6	436,1	5,0	594,8	1421,6

тик пористої структури зменшуються. Потрібно відмітити, що між розмірами кристалітів та параметрами пористої структури залежно від концентрації йонів  $\text{Zn}^{2+}$  в складі досліджуваних феритів є строга кореляція.

В роботі [18] з метою вивчення таких експлуатаційних характеристик як питома ємність  $C_n$  і питома енергія  $E_n$  досліджуваних матеріалів проведено розряд електрохімічних комірок в гальваностатичному режимі. Виявлено, що тривалість розряду комірки залежить від вмісту цинку у системі  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Питома ємність набуває максимального значення 602,4 А·год/кг для комірки, в якій як катод використано зразок складу  $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Розрахована максимальна питома енергія літійового гальванічного джерела, виготовленого із даного катоду, складала 1605,4 Вт·год/кг. Питомі розрядні криві комірок з катодами на основі магній-цинкових шпінельних систем показали високі електрохімічні характеристики, яких представлено у табл. 2.

Проаналізувавши табличні дані, можна стверджувати, що при збільшенні концентрації йонів  $\text{Zn}^{2+}$  до  $x = 0,5$  у системі  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , покращуються електрохімічні властивості комірок. Очевидно, питомі характеристики досліджуваних джерел струму залежать від розвитку пористої структури магній-цинкових зразків. Збільшення об'єму пор нанопорошків призводить до зростання

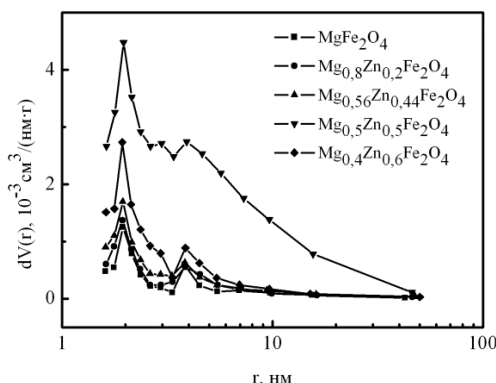


Рис. 6. Розподіл об'єму пор за розмірами.

їх питомої енергетичної спроможности. Так, наприклад, найкращими з практичної точки зору енергетичними характеристиками серед досліджених електрохімічних комірок володіє система  $\text{Li}/\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; при цьому загальний об'єм пор даного катодного матеріалу набуває максимального значення.

На сьогодні відомо багато типів пористих систем, і, як в різних зразках, так і в одному матеріалі, пори можуть значно відрізнятися за формою і за розміром. Для полімолекулярної адсорбції характерний двомодовий закон розподілу об'єму пор за розмірами, що спостерігається на рис. 6, на якому наведено розподіл об'єму пор за розмірами для системи  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Експериментальні спостереження показали, що в середині частинок магній-цинкових зразків формуються пори різного розміру та об'єму. З кривих розподілу видно, що для всіх зразків основний внесок у загальний об'єм пор здійснюють нанопори з радіусом близько 2 нм.

В структурі нанопорошків важливо знати співвідношення об'ємів пор і суцільного матеріалу. За співвідношенням середнього розміру пор  $r$  і параметра  $V/S_{num}$ , де  $V$ ,  $S_{num}$  — відповідно питомий об'єм пор і питома поверхня, можна судити про те, якої форми пори присутні в досліджуваних агломератах частинок. Пористі структури різноманітні, проте вважається, що їх можна змодельювати двома видами: якщо вони мають вигляд конусоподібних щілин, то параметр  $2rS_{num}/V$  дорівнює 2000, а якщо вигляд циліндричних капілярів — 4000. Відповідні розрахунки показали, що досліджувані агломерати частинок, як і очікувалося, пронизують пори у вигляді циліндричних каналів діаметром близько 5–12 нм.

#### 4. ВИСНОВКИ

Отже, магній-цинкові порошки, одержані з використанням техно-

логії золь–гель за участю автогоріння, мають кубічну структуру шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ . Для вказаних зразків під час заміщення йонів  $Mg^{2+}$  йонами  $Zn^{2+}$  спостерігається присутність незначної кількості додаткової фази оксиду цинку. Встановлено, що синтезовані порошки агломеровані, а середні розміри частинок знаходяться в діапазоні 20–35 нм.

З'ясовано, що концентрація йонів  $Zn^{2+}$  у магній-цинковому фериті в значній мірі впливає на розвиток пористої структури і, зокрема, на величину питомої поверхні зразків. Діамагнетне заміщення йонів магнію при  $x = 0,5$  формує найвищу питому поверхню і пористу структуру феритового матеріалу. Синтез нанорозмірних порошків системи  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  за допомогою методи золь–гель за участю автогоріння сприяє розвитку нанопор з радіусом у 2 нм. Як показали дослідження, діамагнетне заміщення є важливим важелем управління пористістю зразків, що уможливорює одержувати порошки з регульованою пористою структурою.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. S. Borovik, V. V. Eremenko, and A. S. Milner, *Lektsii po Magnetizmu* [Lectures on Magnetism] (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
2. J. Ma, J. M. Hu, and Z. Li, *Adv. Mater.*, **23**: 1062 (2011).
3. S. Krupichka, *Fizika Ferritov i Rodstvennykh Im Magnitnykh Okislov* [Physics of Ferrites and Related Magnetic Oxides] (Moscow: Mir: 1976) (Russian translation).
4. L. A. Reznitskiy, *Inorganic Materials*, **20**: 1867 (1984) (in Russian).
5. A. V. Kopaev and V. S. Bushkova, *Acta Physica Polonica A*, **117**, No. 1: 25 (2010).
6. A. Kopaev, V. Bushkova, and B. Ostafiychuk, *Sol–Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat* (Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing: 2013), p. 154.
7. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing* (San Diego: Academic Press: 1990).
8. *Handbook of Sol–Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications* (Eds. Sumio Sakka) (New York: Kluwer Academic Publishers: 2004).
9. V. S. Bushkova, B. K. Ostafiychuk, and O. V. Kopayev, *Fizika i Khimiya Tverdogo Tila*, **15**, No. 1: 182 (2014) (in Ukrainian).
10. S. V. Gabelkov, R. V. Tarasov, N. S. Poltavtsev, M. P. Starolat, N. F. Andrievskaja, A. G. Mironova, E. G. Ledovskaja, L. M. Litvinenko, M. A. Odejchuk, and F. V. Belkin, *Functional Materials*, **14**, No. 2: 187 (2007).
11. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, No. 2: 309 (1938).
12. E. P. Barret, L. C. Joyner, and P. P. Halenda, *J. of the American Chemical Society*, **73**, No 1: 373 (1951).
13. Ch. Upadhyay and H. C. Verma, *J. of Appl. Physics*, **95**, No. 10: 5746 (2004).

14. B. K. Ostafiychuk, V. S. Bushkova, O. V. Kopayev, and I. P. Yaremiy, *Fizika i Khimiya Tverdogo Tila*, **14**, No. 3: 508 (2013) (in Ukrainian).
15. S. Hreh and K. Sinh, *Adsorbtsiya, Udel'naya Poverkhnost', Poristost'* [Adsorption, Specific Surface Area, Porosity] (Moscow: Mir: 1984) (Russian translation).
16. H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon* (Amsterdam: Elsevier: 2006).
17. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure&Appl. Chem.*, **57**, No. 4: 603 (1985).
18. V. S. Bushkova and V. V. Uhorchuk, *Fizika i Khimiya Tverdogo Tila*, **12**, No. 4: 1102 (2011) (in Ukrainian).