

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОЛИСАХАРИДОВ
НА СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ
АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2020 г. С. В. Сайкова^{а, *}, Т. В. Трофимова^а, А. Ю. Павликов^а, А. С. Самойло^а

^аСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: ssai@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2019 г.

После доработки 14.10.2019 г.

Принята к публикации 31.10.2019 г.

Предложен простой быстрый и легко воспроизводимый в обычных лабораторных условиях метод синтеза наноразмерных порошков феррита кобальта, в котором в качестве осадителя применяется сильноосновный анионит в ОН-форме. Исследовано влияние добавок полисахаридов с различной природой цепи и молекулярной массой на состав, выход и размер частиц продукта осаждения. Изучены возможные механизмы этого влияния. Показано, что данный метод позволяет существенно снизить температуру отжига прекурсоров по сравнению с существующими методами получения подобных оксидных систем за счет образования высокорекреационных прекурсоров. Найден оптимальные условия, позволяющие получать прекурсоры стехиометрического состава, которые после обжига при 600°C образуют чистую фазу CoFe_2O_4 с размером частиц 10–20 нм. Методами динамического и электрофоретического светорассеяния изучена устойчивость гидрозолей полученных наночастиц феррита кобальта. Установлена возможность использования синтезируемого материала для создания гибридных наноструктур типа “магнитное ядро–оболочка”.

Ключевые слова: феррит кобальта, анионит, магнитные наночастицы, синтез

DOI: 10.31857/S0044457X20030113

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты являются одними из наиболее востребованных магнитных материалов и широко используются в микроэлектронике, радиотехнике и катализе [1–3]. Наноразмерные ферриты могут также применяться в биомедицине в качестве магнитных ядер для создания гибридных наночастиц (НЧ) с оболочками различной природы. Перспективность использования таких материалов обусловлена сочетанием их магнитных свойств, обеспечивающих легкость управления и детектирования, с устойчивостью к окислению и биологической инертностью [2].

Основным методом получения НЧ ферритов остается твердофазный синтез, предполагающий многоступенчатую тщательную гомогенизацию исходных оксидов и длительную термообработку при высоких температурах [3–8]. Предложенный в последние годы золь-гель процесс требует значительных временных затрат и дорогостоящих реагентов [8–11]. Метод химического осаждения довольно прост, однако образующиеся осадки, как правило, загрязнены ионами осадителя, что отрицательно сказывается на свойствах получаемых материалов [12].

В настоящей работе для получения наноразмерных порошков феррита кобальта, подходящих для получения гибридных магнитных наночастиц, предложен реакционно-ионообменный процесс – анионообменное осаждение, которое, как показано нами ранее [13–18], проводят в стационарных и легко контролируемых условиях. Это позволяет получать продукты, состоящие из частиц, однородных по составу, размеру и морфологии, которые к тому же не содержат примесных ионов, и, следовательно, не требуют многократных операций промывки и очистки. Указанный способ исключает использование дорогостоящего оборудования, большую трудоемкость и продолжительность синтеза.

С целью уменьшения размеров НЧ феррита кобальта оптимизировали условия анионнообменного осаждения и использовали стабилизаторы – полисахариды с различной молекулярной массой и строением цепи (декстран-40, декстран-70 и инулин).

Целью работы является изучение влияния добавок полисахаридов на выход, химический и фазовый состав, а также размер частиц нанопорош-

ков феррита кобальта, полученных с использованием метода анионообменного осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактивы квалификации “х. ч.” и “ч. д. а.” без дополнительной очистки, гелевый сильноосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301–74) в гидроксильной форме с размером зерна 0.25–0.5 мм, содержащий четвертичные триметиламмониевые группы основного характера. Подробно подготовка анионита к работе и определение его емкости описаны в [13].

Навески исходных солей (1.2 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 3.4 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) растворяли в 50 мл дистиллированной воды или раствора полисахарида определенной концентрации и добавляли предварительно набухший в воде анионит (1.5-й молярный избыток). Синтез проводили при 60°C и перемешивании на шейкере с частотой 180 оборотов/мин в течение 1 ч. Для отделения анионита смесь пропускали через сито с диаметром отверстий 0.16 мм, промывали дистиллированной водой и подвергали элюированию 1 М HNO_3 (3 раза по 1 ч). Осадок отделяли центрифугированием, высушивали при 80°C и подвергали отжигу при 600°C в течение 2 ч. Состав осадков, элюатов и контактных растворов устанавливали методами комплексонометрического (совместное содержание ионов кобальта и железа) и иодометрического (концентрация ионов железа) титрования [19].

Выход осадка (η) и молярную долю (χ) металлов в фазе анионита определяли как отношение суммарного количества молей кобальта и железа в полученном осадке или элюате к суммарному количеству молей кобальта и железа в исходном растворе.

Исследование скорости анионообменного осаждения кобальта(II) и железа(III) проводили путем измерения электропроводности (λ) реакционных растворов с помощью кондуктометра “Мультитест КСЛ-101”. В ходе осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, замещаясь на ОН-ионы сорбента, а катионы (Co^{2+} , Fe^{3+}) связываются в гидроксид, что приводит к снижению λ . На основании данных по изменению электропроводности и химического анализа состава контактного раствора определяли степень осаждения металлов в текущий момент времени.

Фазовый состав образцов устанавливали на дифрактометре Shimadzu XDR-600 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных Joint Committee on Powder Diffraction Standards [20–22]. Гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) с длиной волны лазерного излучения 632.8 нм и уг-

лом рассеяния 173°. Навески феррита кобальта (0.1 г) диспергировали в 20 мл дистиллированной воды при обработке ультразвуком (ультразвуковая ванна “Сапфир”, мощность – 50 Вт, рабочая частота – 35 кГц) в течение 10 мин. Образец полученного гидрозоля (1мл) переносили в пластиковую кювету ($l = 1\text{см}$) для измерения. Микрофотографии (ПЭМ) образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi 7700M при ускоряющем напряжении 100 кВ. Регистрацию ИК-спектров образцов осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области 4000–400 см^{-1} . Термический анализ проводили при нагревании со скоростью 20 град/мин в атмосфере воздуха (50 мл/мин) на синхронном термическом анализаторе SDT Q600, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 с TGA/FT-IR интерфейсом (приставка для анализа газовой фазы). Измерение намагниченности образцов выполняли на вибрационном магнетометре со сверхпроводящим соленоидом в диапазоне температур 4.2–300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшей особенностью метода анионообменного осаждения является существенное уменьшение ионной силы раствора. Это обеспечивает получение систем, в которых направленно формируются практически одинаковые по составу и размерам частицы, не содержащие примесных ионов. Полученные материалы, как правило, имеют развитую поверхность и отличаются высокой реакционной способностью [23, 24]. Размер образующихся частиц можно контролировать, подбирая реакционные параметры и применяя стабилизаторы, предотвращающие агломерацию и агрегацию НЧ [25]. В данной работе с этой целью использовали растворы полиглюканов и полифруктанов с молекулярными массами от 5000 до 70000 Да (инулин, декстран-40 и декстран-70). Поскольку на кинетику массообменных процессов, к которым относится анионообменное осаждение, а также на полноту разделения фаз существенное влияние оказывает вязкость среды, мы использовали различные концентрации растворов полисахаридов (декстран-40 – 10 мас. %, декстран-70 – 6 мас. %, инулин – 30 мас. %), которые при этом имели одинаковую кинематическую вязкость $5 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Предварительно было показано, что такое значение вязкости не осложняет протекание ионного обмена и последующее разделение фаз.

В ходе синтеза совместно осажденных гидроксидов кобальта и железа установлено, что наличие стабилизатора, его природа и молярная масса оказывают существенное влияние как на химиче-

Таблица 1. Условия и результаты анионообменного соосаждения гидроксидов кобальта(II) и железа(III)

№ опыта	Стабилизатор	χ , %	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Fe}}$	η , %	$d_{\text{гидр}}$, нм	ζ -потенциал, мВ
1	—	10	0.32	65	497 ± 110	22.9
2	Декстран-70	8	0.56	91	2490 ± 215	-5.2
3	Инулин	5	0.38	83	780 ± 153	8.4
4	Декстран-40	2	0.50	97	509 ± 80	18.5

ский состав и выход продукта анионообменного осаждения, так и на его фазовый состав после прокаливания (табл. 1). Только при использовании декстрана-40 (опыт 4) была получена, по данным РФА (рис. 1), монофаза феррита кобальта [20]. В остальных экспериментах продукты содержали примеси гематита [21] и оксида кобальта(II, III) [22].

Наличие примесей, вероятно, обусловлено отклонением химического состава прекурсоров (молярного соотношения кобальта и железа

$n_{\text{Co}}/n_{\text{Fe}}$), полученных в опытах 1–3 (табл. 1), от стехиометрии CoFe_2O_4 (0.50). Это отклонение прежде всего связано с разницей в скоростях осаждения гидроксидов кобальта и железа: практически полное анионообменное осаждение железа происходит в течение 5 мин, тогда как для кобальта необходимо не менее 20 мин. Добавление полисахаридов в систему оказывает дополнительное влияние на скорость осаждения металлов (рис. 2). Так, она заметно снижается в присут-

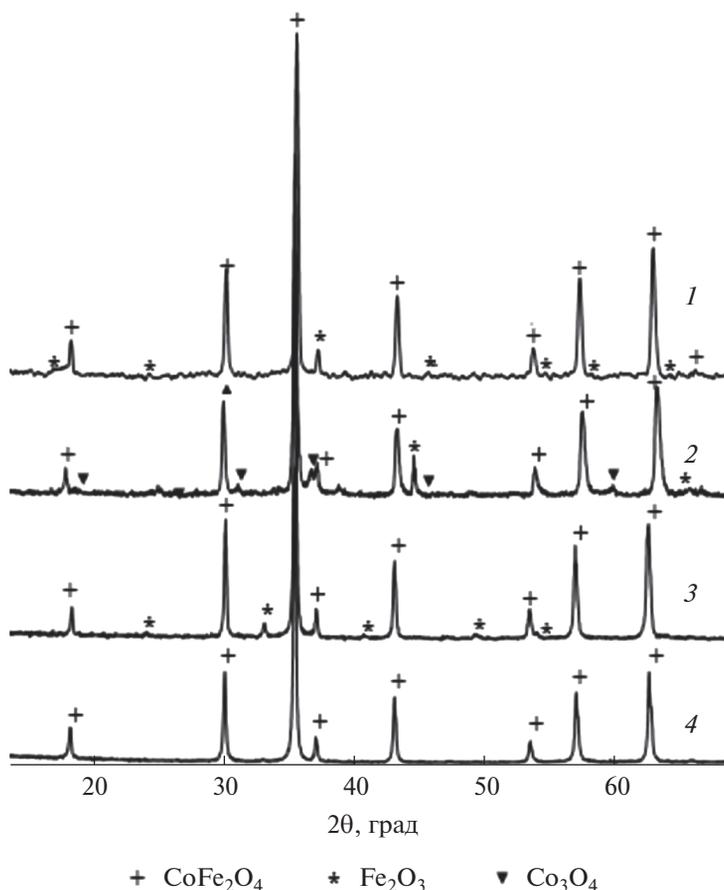


Рис. 1. Рентгенограммы порошков CoFe_2O_4 : 1 – без полисахаридов, 2 – с декстраном-70, 3 – с инулином, 4 – с декстраном-40.

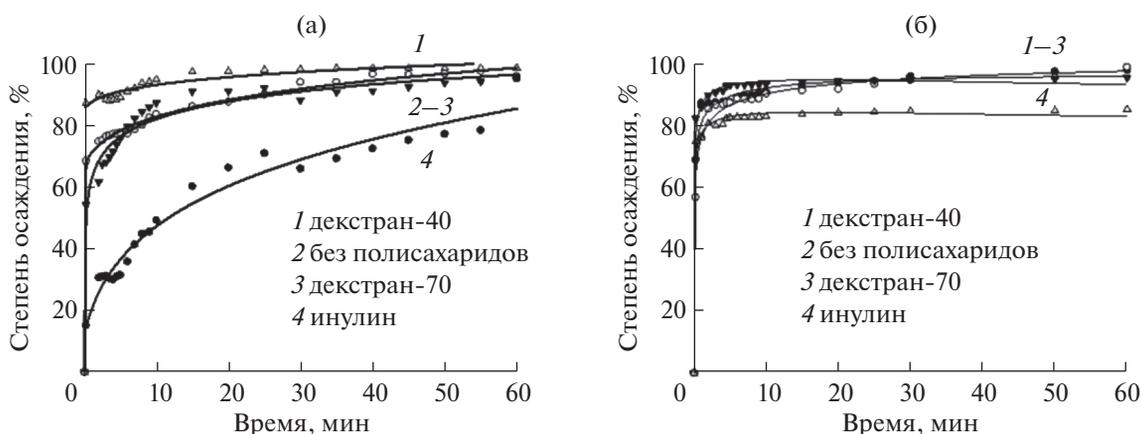


Рис. 2. Изменение степени осаждения от времени: а – CoCl_2 -анионит, б – FeCl_3 -анионит.

ствии инулина (рис. 2, кривые 4), что, вероятно, можно объяснить образованием в растворе комплекса состава $\text{Co(II)} : \text{инулин} = 1 : 1$, о чем сообщается в литературе [26]. Для ионов железа такое комплексообразование не характерно, однако в присутствии данного полисахарида его степень осаждения также уменьшается, что приводит к снижению выхода продукта соосаждения до 83% (табл. 1, опыт 3). Мы связываем это с образованием в присутствии инулина на поверхности зерна анионита более плотного осадка гидроксида железа, препятствующего дальнейшему протеканию процесса. Ранее нами было показано [27], что формирование осадка при анионообменном осаждении начинается на готовой поверхности – зернах анионита, в дальнейшем он отслаивается, формируя отдельную фазу. Диффузия через слой осадка во многих случаях лимитирует весь процесс, а на его отслаивание влияют как адгезионные свойства самого осадка, так и условия осуществления процесса.

При совместном анионообменном осаждении кобальта и железа гидроксид железа, осаждаясь быстрее, блокирует поверхность анионита, препятствуя осаждению кобальта. Поэтому, даже несмотря на хорошую кинетику процесса образования гидроксида кобальта в отсутствие железа (рис. 2, кривые 1–3), состав продуктов совместного осаждения в большинстве случаев не соответствует стехиометрии феррита (табл. 1).

В зависимости от наличия и типа полисахарида наблюдается различие в адгезионной способности сформированного на зерне осадка. Так, при отсутствии стабилизатора его отслаивание наиболее затруднено: содержание металлов в фазе анионита (χ) достигает 10%, а выход осадка равен 65%. При использовании декстрана-40 образу-

ется поверхностный осадок с менее выраженными адгезионными свойствами, что подтверждается наименьшим содержанием металлов в фазе анионита (2%) и максимальным выходом продукта (97%). Данный факт можно объяснить адсорбцией декстрана-40 на поверхности образующихся наночастиц гидроксида железа, что повышает их агрегативную устойчивость и приводит к пептизации поверхностного осадка. В соответствии с данными [28], на формирование поверхностных комплексов гидроксида железа с декстраном существенное влияние оказывает его молекулярная масса. От нее зависит конформация цепи полисахарида (линейная для небольших молекулярных масс, спиральная для средних значений, глобулярная в случае длинноцепочечных молекул) и, следовательно, доступная для связывания площадь поверхности наночастицы и сила образующихся водородных связей. В случае использования декстрана-40 диаметр частиц FeOОН соответствует количеству мономеров в цепи полисахарида, что приводит к максимальному отслаиванию осадка и формированию наиболее стабильных коллоидных систем.

Адсорбция полисахаридов на поверхности частиц прекурсоров подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 3). Интенсивность наблюдаемых полос поглощения при $2853\text{--}2923\text{ см}^{-1}$, относящихся к симметричным и асимметричным колебаниям СН_2 -групп, источником которых являются полисахариды, максимальная при использовании декстрана-40 (кривая 4). В присутствии инулина содержание органической фазы на поверхности частиц практически не регистрируется (кривая 2).

На различную устойчивость поверхностных комплексов железа с полисахаридами также ука-

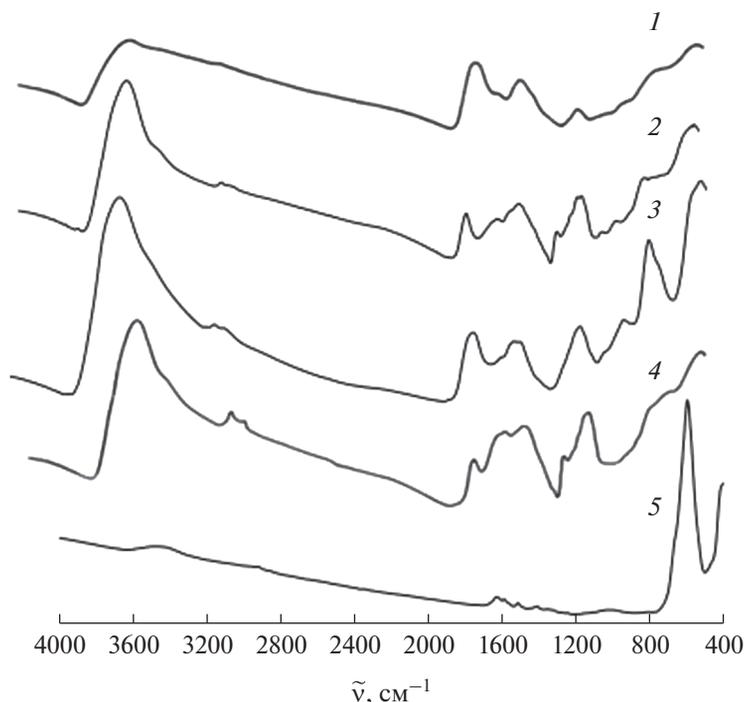


Рис. 3. ИК-спектры прекурсоров и образца после прокаливания при 600°C: 1 – без полисахаридов, 2 – с декстраном-70, 3 – с инулином, 4 – с декстраном-40, 5 – прокаленный образец, полученный с использованием декстрана-40.

зывает разный фазовый состав продуктов осаждения Fe(III). В присутствии инулина и декстрана-70, вероятно, формируется β -FeO(OH): в ИК-спектрах (рис. 3, кривые 2 и 3) наблюдаются характерные для него полосы поглощения при 692 и 685 cm^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям γ -ОН-групп [28, 29]. Данная форма оксигидроксида железа менее активна в реакциях с оксидом кобальта из-за более низкого значения температуры дегидратации (250°C) [30], что, вероятно, приводит к образованию примеси α -Fe₂O₃ в продуктах обжига образцов 2, 3 (рис. 1).

Вследствие большой молекулярной массы и разветвленной структуры декстрана-70 происходит его адсорбция на поверхности сразу нескольких кристаллитов, что приводит к значительной агломерации частиц: их гидродинамический диаметр возрастает до 2490 ± 215 нм. Частицы прекурсоров, полученных с использованием инулина, также склонны к агломерации, однако значение их гидродинамического диаметра заметно ниже (780 ± 153 нм), что можно объяснить низкой молекулярной массой полисахарида. Наименьший гидродинамический диаметр наблюдается в условиях опытов 1 (без стабилизатора в системе) и 4 (декстран-40). Небольшой диаметр частиц (497 ± 110 нм) в опыте 1 связан с отсутствием ад-

сорбированной органической фазы полисахарида на поверхности частиц прекурсора. Таким образом, по нашему мнению, размер частиц продуктов анионообменного соосаждения определяется эффективностью стерической, а не электростатической стабилизации, о чем свидетельствует отсутствие согласованности между значениями их гидродинамического диаметра и поверхностного заряда. Стерическая стабилизация зависит от конформации цепи полисахарида и максимальна для декстрана, молекулы которого образуют спираль.

Адсорбированные полисахариды, по данным комплексного термического анализа (рис. 4), РФА (рис. 1) и ИК-спектроскопии (рис. 3, кривая 5), полностью разлагаются при температуре выше 300°C. Синтезированные прекурсоры были подвергнуты термообработке при 600°C. В ИК-спектре продуктов обжига (рис. 3, кривая 5) наблюдается полоса поглощения при 587 cm^{-1} , характерная для структуры CoFe₂O₄ [29].

По данным ПЭМ, размер полученных после обжига НЧ феррита кобальта (рис. 5) закономерно зависит от размера частиц прекурсора. Так, наиболее крупные частицы (100–120 нм) получены в отсутствие стабилизаторов (рис. 5а), а также в случае использования инулина (рис. 5в). При добавлении в систему декстрана-70 формируются

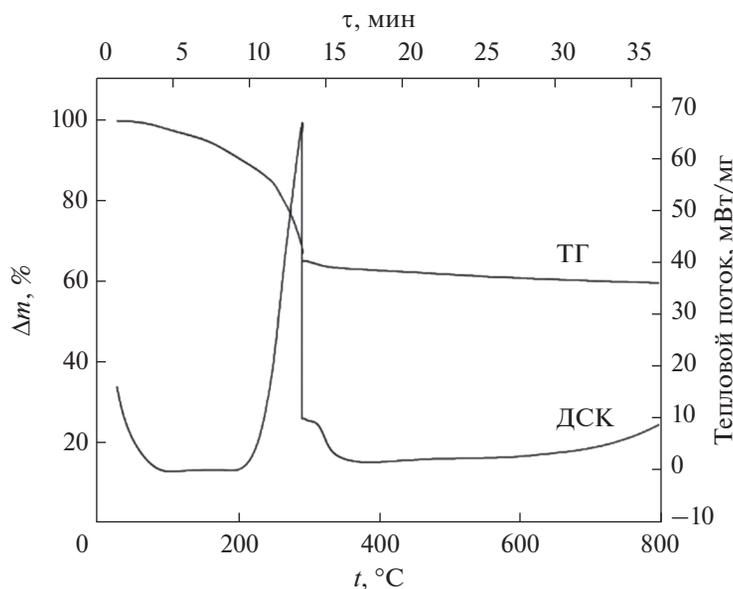


Рис. 4. Термограмма (кривые ТГ, ДСК) образца, полученного с использованием декстрана-40.

близкие к сферическим НЧ с диаметром 60–70 нм (рис. 5б). Частицы минимального размера 10–20 нм формируются в присутствии декстрана со средней молекулярной массой ~40000 г/моль (рис. 5г). Данные, полученные методом динамического светорассеяния для феррита кобальта, синтезированного в опытах 1–3 (1131 ± 122 , 1565 ± 182 , 1801 ± 200 соответственно), хорошо согласуются с результатами ПЭМ и указывают на значительную агломерацию частиц. Небольшие абсолютные значения дзета-потенциалов (5.33, 16.10 и –12.5 мВ) говорят о неэффективной электростатической стабилизации гидрозолей.

В то же время в присутствии декстрана со средней молекулярной массой ~40000 г/моль образуются агрегативно и седиментационно устойчивые гидрозоли, стабилизированные электростатически (значение дзета-потенциала –30/6 мВ). Получение стабильных золей позволяет говорить о возможном использовании полученного материала в качестве магнитных ядер гибридных наноструктур типа ядро–оболочка.

На рис. 6 представлена зависимость намагниченности нанопорошка CoFe_2O_4 , полученного в присутствии декстрана-40 (табл. 1, опыт 4), от величины приложенного магнитного поля, измеренная при температуре $T = 4.2$ К. Величина намагниченности насыщения (M_s) составляет ~70 Гс, остаточная намагниченность (M_r) – ~60 Гс, а величина коэрцитивной силы (H_c) равна ~6300 Э. Высокое значение коэрцитивной силы доказывает, что частицы имеют одиночные домены и не содержат

немагнитных примесей. Полученные данные говорят о том, что синтезированный наноматериал обладает магнитными параметрами, соответствующими объемным образцам. Величины магнитных параметров согласуются с литературными данными для феррита кобальта, полученного методом химического осаждения ($t_{\text{обж}} = 1000^\circ\text{C}$): $H_c \sim 7900$ Э, $M_s \sim 78$ Гс, $M_r \sim 62$ Гс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавок полисахаридов с различной молекулярной массой и строением цепи на выход, химический и фазовый состав, а также размер частиц нанопорошков феррита кобальта, полученных с использованием метода анионообменного осаждения. Показано, что добавление в систему полисахаридов с различной молекулярной массой оказывает заметное влияние как на рост и агломерацию частиц, так и на состав продуктов осаждения. Установлено, что чистая фаза агрегативно-устойчивых наночастиц феррита кобальта со средним размером 10–20 нм образуется при анионообменном соосаждении кобальта и железа в присутствии декстрана с молекулярной массой 40000 г/моль с последующим отжигом продукта при 600°C в течение 2 ч. Магнитные характеристики полученного наноматериала соответствуют объемному ферриту кобальта.

Однородность продукта по составу и стабильность гидрозолей полученных магнитных наночастиц позволяют использовать данный материал для создания гибридных наноструктур типа маг-

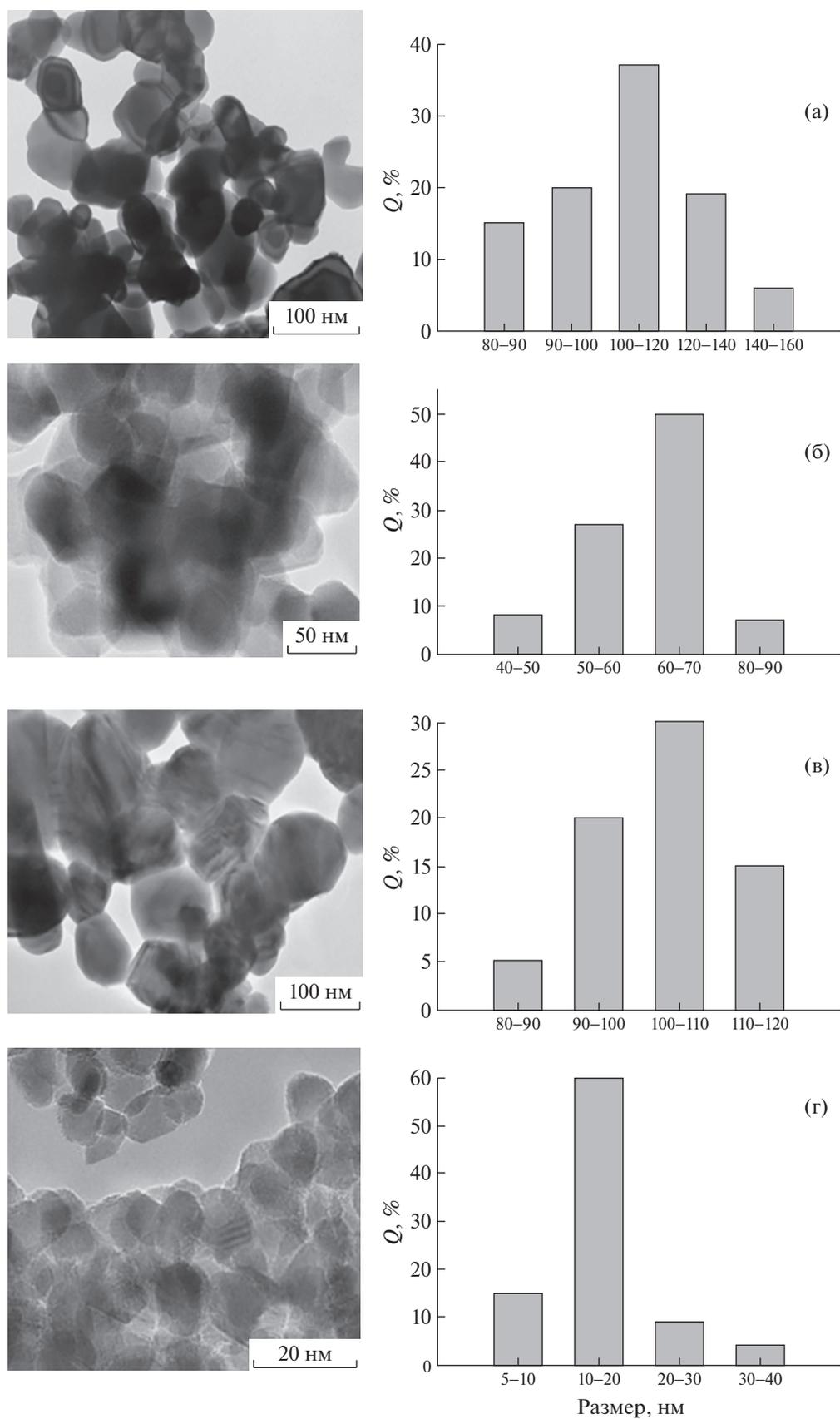


Рис. 5. Микрофотографии и диаграммы распределения по размерам частиц CoFe_2O_4 , полученных в различных условиях: а – без полисахаридов, б – с декстраном-70, в – с инулином, г – с декстраном-40.

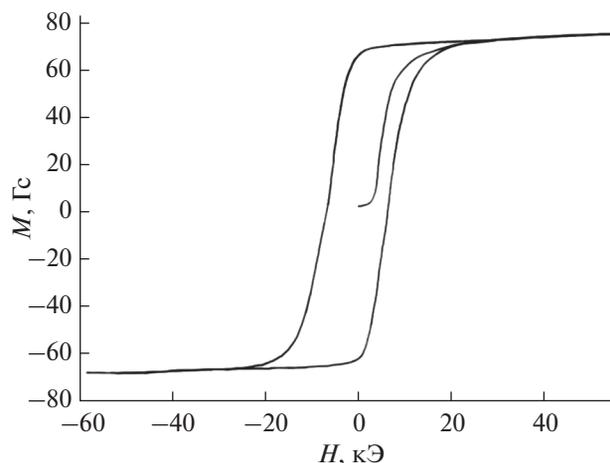


Рис. 6. Петля гистерезиса нанопорошка феррита кобальта, полученного с использованием декстрана-40.

нитное ядро—оболочка с целью использования для биомедицинских и каталитических приложений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе использовали приборы Центров коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и СФУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-43-243014: “Синтез магнитных наночастиц со структурой ядро—золотая оболочка для биомедицинских и каталитических приложений”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты. М.: Мир, 1964. 481 с.
2. Covaliu I.C., Neamtua J., Georgescu G. et al. // J. Nanomaterials Biostructures. 2011. V. 6. № 1. P. 245.
3. Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. и др. // Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 5. С. 86.
4. Таланов В.М. Пат. №2010135592/05 // Бюл. изобр. 2013. № 23. С. 5.
5. Rezlescu N., Rezlescu E., Tudorache F. et al. // Romanian Reports in Phys. 2009. V. 61. № 2. P. 223.
6. Kanagaraj M., Sathishkumar P., Selvan G.K. et al. // Indian J. Pure Appl. Phys. 2014. V. 52. P. 124.
7. George T., Joseph S., Sunny A.T. et al. // J. Metastable and Nanocryst. Mater. 2005. № 23. P. 41.
8. Kasy Viswanath I.V., Murthy Y.L.N. et al. // Int. J. Chem. Sci. 2013. V. 11. № 1. P. 64.
9. Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Petrova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 4. P. 474. [Лисневская И.В., Боброва И.А., Петрова А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 535.]
10. Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 51. № 4. P. 507.
11. Rezlescu N., Rezlescu E., Tudorache F. et al. // Romanian Reports in Physics. 2009. V. 61. № 2. P. 223.
12. Kader S.S., Paul D.P., Hoque S.M. et al. // Int. J. Materials, Mechanics Manufacturing. 2014. V. 2. № 1. P. 5.
13. Saikova S.V., Panteleeva M.V., Nikolaeva R.B. // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 11. P. 1787. [Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Пашков Г.Л. и др. // Журн. прикладной химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1823.]
14. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др. // Журн. СФУ. Сер. хим. 2009. Т. 2. № 2. С. 150.
15. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 671. [Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др. // Хим. технология. 2013. № 10. С. 585.]
16. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др. // Стекло и керамика. 2014. Т. 71. № 2. С. 19.
17. Вулих А.И. Ионный обмен. М.: Химия, 1973. 232 с.
18. Saikova S.V., Kirshneva E.A., Panteleeva M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1191. [Сайкова С.В., Киришнева Е.А., Пантелеева М.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1013.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619100127>
19. Шаниро С.А. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 344 с.
20. Powder Diffraction File: база данных. JCPDS 43-1458; 13-398.
21. Powder Diffraction File: база данных. JCPDS 24-0072.
22. Powder Diffraction File: база данных. JCPDS 01-1152.

23. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. // Монография. Сиб. федер. ун-т. Красноярск, 2018. 198 с.
24. Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Сайкова С.В. // Вестн. Пермского ун-та. Сер. хим. 2017. Т. 7. № 2. С. 137.
25. Matsumoto M., Itano T. // J. Japan Soc. Air Poll. 1983. V. 18. № 6. P. 595.
<https://doi.org/10.11298/taiki1978.18.595>
26. Амреева Л.М., Зайнелова Г.З., Медеубаева Б.З. // Медицина. 2015. Т. 159. № 9. С. 42.
27. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 4. P. 575.
<https://doi.org/10.1134/S0040579516040254>
28. Nikolic G.S., Cakic M.D. // Colloid J. 2007. V. 69. № 4. P. 464.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X07040084>
29. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
30. Kawaguchi T., Hasegawa M. // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 2017. V. 11. № 1. P. 31.
<https://doi.org/10.1023/A:1008933601813>