

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+546.06

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАГНИТОАКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2$

© 2020 г. И. А. Ткаченко^a, А. Е. Панасенко^{a, b}, М. М. Одинок^{a, b, *}, Ю. В. Марченко^a

^aИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^bДальневосточный федеральный университет, Аякс, 10, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: odinokov.mm@students.dvfu.ru

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 27.03.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Исследованы магнитные и сорбционные свойства нанокompозитов состава CoFe_2O_4 и SiO_2 . Образцы получены методами осаждения и пропитки с использованием диоксида кремния как растительного, так и минерального происхождения. Методом РФА и ИК-спектроскопии установлено, что полученный композиционный материал имеет в своем составе как аморфный SiO_2 , так и 5.3–59.2% CoFe_2O_4 . Сорбционная емкость, определенная по метиленовому синему (8.8–26.7 мг/г), выше, чем сорбционная емкость исходного SiO_2 . Все изученные композиционные материалы являются ферромагнитными при комнатной температуре, а значения намагниченности насыщения увеличиваются от 1.2 до 29.0 э.м.е./г с повышением содержания феррита кобальта.

Ключевые слова: диоксид кремния, феррит кобальта, нанокompозит, ферромагнетизм, сорбция

DOI: 10.31857/S0044457X20080176

ВВЕДЕНИЕ

Феррит кобальта CoFe_2O_4 — магнитно-жесткий материал с высокими значениями коэрцитивной силы, обладающий высокой химической стабильностью [1, 2]. Такое сочетание свойств делает его перспективным для использования в магнитных жидкостях [3], постоянных магнитах [4], системах хранения цифровых данных с высокой плотностью записи [5], адресной доставке лекарств [6] и катализе [7].

Представляют большой интерес композиционные материалы на основе феррита кобальта, в том числе с диоксидом кремния SiO_2 — нетоксичным, стабильным, химически инертным материалом, поверхность которого поддается модификации [8, 9]. Мезопористый диоксид кремния имеет высокие значения удельной поверхности и проявляет хорошие сорбционные свойства [10]. Использование в качестве источника кремния для создания таких композитных материалов растительного кремнийсодержащего сырья позволяет решить важную проблему утилизации рисовой шелухи, которая является крупнотоннажным отходом производства риса. По данным работы [11], диоксид кремния, полученный из рисовой шелухи, обладает высокой химической чистотой и развитой поверхностью. Поэтому биогенный диоксид кремния перспективен как компонент магнитоактивных композитных материалов.

Для синтеза подобных нанокompозитов используют различные методы [12–15], в результате которых получают материалы с разной структурой: ядро CoFe_2O_4 —оболочка SiO_2 , смесь наночастиц CoFe_2O_4 и SiO_2 , или частицы SiO_2 , покрытые наночастицами CoFe_2O_4 . Нанокompозиты на основе феррита кобальта и диоксида кремния широко изучаются в связи с возможностью их использования для создания материалов с магнитооптическими свойствами [16], магниточувствительных сорбентов [17], а также для применения их в биомедицинских технологиях [18]. Такие области применения накладывают на используемые материалы ряд требований, в частности, к химической чистоте, магнитным и сорбционным свойствам. При этом физические и химические свойства CoFe_2O_4 зависят от способа получения, который определяет расположение катионов (в тетраэдрических или октаэдрических позициях шпинельной структуры), кристалличность, морфологию и размер частиц.

Цель настоящей работы — синтез магнитоактивных композиционных материалов состава $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2$ с использованием диоксида кремния растительного и минерального происхождения методами осаждения и пропитки, исследование их состава, строения, сорбционных и магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные материалы с различным содержанием диоксида кремния и феррита кобальта были синтезированы двумя методами [9].

Метод I (осаждение из растворов). Навески Fe_2O_3 и $\text{Co}(\text{OH})_2$ в мольном соотношении $\text{Fe} : \text{Co} = 2 : 1$ растворяли в минимальном количестве HCl и разбавляли до $C_{\text{Co}} = 0.02$ моль/л. К полученному раствору добавляли раствор NaOH в 1.5-кратном избытке относительно HCl , в результате образовывался золь CoFe_2O_4 , к которому медленно (0.3 моль/(л ч)) добавляли при интенсивном перемешивании необходимое количество раствора силиката натрия (получен растворением SiO_2 в NaOH) при pH 9 и температуре 90°C . Затем добавляли NaCl до $C_{\text{Na}} > 0.3$ моль/л для коагуляции золя, в результате чего выпадал осадок. Добавлением HCl уменьшали pH реакционной смеси до 5 и кипятили полученную суспензию в течение 1 ч. Осадок отделяли на фильтре, промывали водой и высушивали при 105°C (образец 1). Продукт суспендировали в воде и осаждали на его поверхность второй слой диоксида кремния по описанной выше методике с таким же количеством кремния и в таком же объеме реакционной смеси (образец 2); в объеме реакционной смеси, уменьшенном в 2 раза (образец 3); в таком же объеме реакционной смеси, но с большим (в два раза) количеством кремния (образец 4).

Метод II (пропитка). Пористый аморфный диоксид кремния получали прокаливанием шелухи риса после ее предварительной обработки соляной кислотой по методике [11]. Навески ацетилацетонатов железа $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и кобальта $\text{Co}(\text{acac})_2$ в мольном соотношении $\text{Fe} : \text{Co} = 2 : 1$ (образец 5) и 1.5 : 1 (образец 6) растворяли в толуоле при нагревании. Полученным раствором пропитывали в вакууме биогенный диоксид кремния, толуол выпаривали, материал прокаливали при 400°C .

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 120 и сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S-5500 с микрозондовым анализатором JXA-8100. ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре Bruker vertex 70v.

Магнитные свойства образцов исследовали на вибрационном магнитометре (VSM), входящем в состав системы измерения физических свойств Quantum Design MPMS, в диапазоне температур 3–300 К и диапазоне полей ± 5 Тл. Измерения температурных зависимостей намагниченности проводили в режиме FC — образец охлаждали от начальной температуры 300 К в магнитном поле.

Сорбционные свойства полученных образцов исследовали на модельных растворах метиленового синего (МС). Сорбцию проводили в статиче-

ских условиях, соотношение $t : ж = 1 : 200$, диапазон концентраций МС от 80 до 800 мг/л. Концентрацию определяли фотометрически при $\lambda = 657.1$ нм. Значения адсорбционной емкости рассчитывали исходя из модели монослойной сорбции (уравнение Лэнгмюра).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронной микроскопии, композиционные материалы, полученные методом осаждения, состоят из агломератов размером 10–50 мкм (рис. 1а). Отдельные частицы имеют размер 150–200 нм (рис. 1б) и представляют собой диоксид кремния (светло-серые округлые образования) с включениями отдельных частиц феррита кобальта размером 10–20 нм (многочисленные темные частицы).

Материалы, полученные методом пропитки на основе биогенного диоксида кремния, сохраняют структуру растительной ткани (рис. 1в). В их структуре видны пустоты, повторяющие форму растительных клеток (рис. 1г) размером 5–10 мкм, в которых присутствуют включения частиц феррита кобальта размером 100–200 нм.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 2), полученные образцы частично рентгеноаморфны, что подтверждается присутствием гало на рентгенограммах в области $2\theta = 22^\circ$, типичного для аморфного диоксида кремния. Набор рефлексов на рентгенограммах соответствует кобальтовой феррошпинели CoFe_2O_4 [19], которая в большей степени кристаллизуется при совместном гидролизе солей железа и кобальта в растворе (образцы 1–4) и в меньшей — при термическом разложении ацетилацетонатов (образцы 5, 6).

В ИК-спектрах (рис. 3) полученных образцов наблюдаются полосы поглощения, типичные для силикатных материалов. Полосы при 1094 и 464 см^{-1} отвечают соответственно симметричным и асимметричным колебаниям связей группы $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$, полоса поглощения при 600 см^{-1} — колебаниям связей $\text{M}-\text{O}$ (металл–кислород); эта полоса наиболее выражена у образца 1, что связано с наибольшим содержанием феррита кобальта в данном образце. Между ИК-спектрами полученных различными методами образцов наблюдаются два отличия. Во-первых, полоса при 959 см^{-1} , отвечающая колебаниям силанольных связей $\text{Si}-\text{OH}$, присутствует только в спектрах образцов, полученных методом осаждения, и отсутствует в образцах, полученных пропиткой. Во-вторых, слабая полоса в области 1210 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей в группах $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$, более выражена в образцах, полученных методом пропитки [19–21].

Сорбционные свойства полученных образцов исследовали на модельных растворах МС [22, 23].

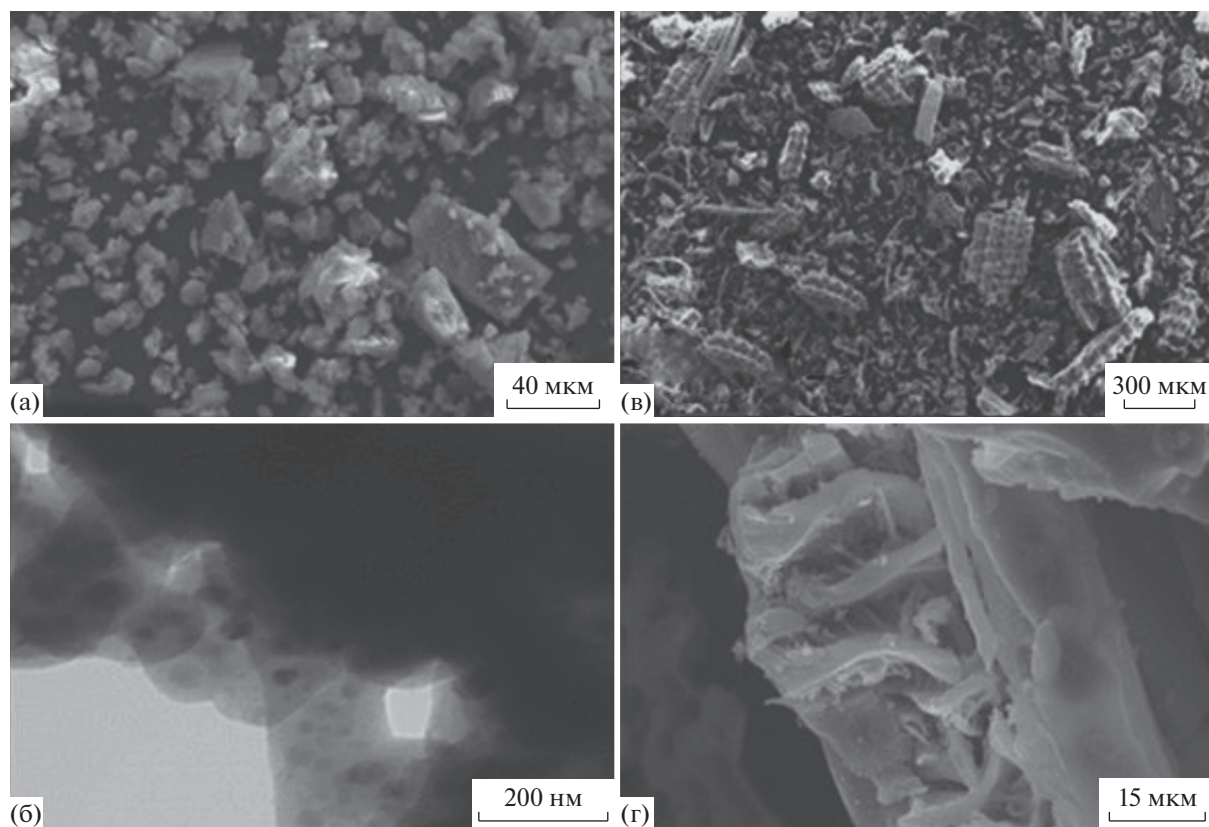


Рис. 1. Микрофотографии композиционных материалов, полученных методами осаждения (а, б, образец 3) и пропитки (в, г, образец 6).

Для установления механизма сорбции изотермы (рис. 4) были линейаризованы в координатах уравнений Ленгмюра. Коэффициенты аппроксимации имеют высокие значения (0.9427–0.9985), это говорит о том, что в исследованной системе происходит адсорбция на активных центрах по монослойному механизму. По уравнению Ленгмюра были рассчитаны предельная сорбционная емкость и удельная поверхность (табл. 1).

Состав композиционных материалов и их сорбционные характеристики приведены в табл. 1. Вид-

но, что сорбционная емкость композиционных материалов выше, чем исходного диоксида кремния. Из осажденных образцов наибольшая сорбционная емкость — у образца 1 (25.9 мг/г). Образец 2 отличается намного меньшей сорбционной емкостью. Это, возможно, связано с относительно большим объемом реакционной смеси при его получении по сравнению с площадью поверхности частиц, что определяет относительно низкую скорость осаждения диоксида кремния, его большую плотность, низкую пористость и, следовательно, меньшее количество сорбционных цен-

Таблица 1. Состав и сорбционные характеристики полученных материалов

№ образца	Метод получения	SiO_2 , %	Fe, %	Co, %	Сорбционная емкость по МС, мг/г	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	Осаждение (I)	40.9	27.7	15.5	25.9	91.4
2	Осаждение (I)	69.1	14.3	8.3	8.8	31.1
3	Осаждение (I)	70.4	13.7	7.9	16.9	59.6
4	Осаждение (I)	78.9	9.8	5.6	15.4	54.4
5	Пропитка (II)	94.4	3.2	0.9	18.1	63.8
6	Пропитка (II)	94.6	2.7	1.1	26.7	94.1
7	Биогенный SiO_2 [24]	97.4	0.0	0.0	8.0	28.3

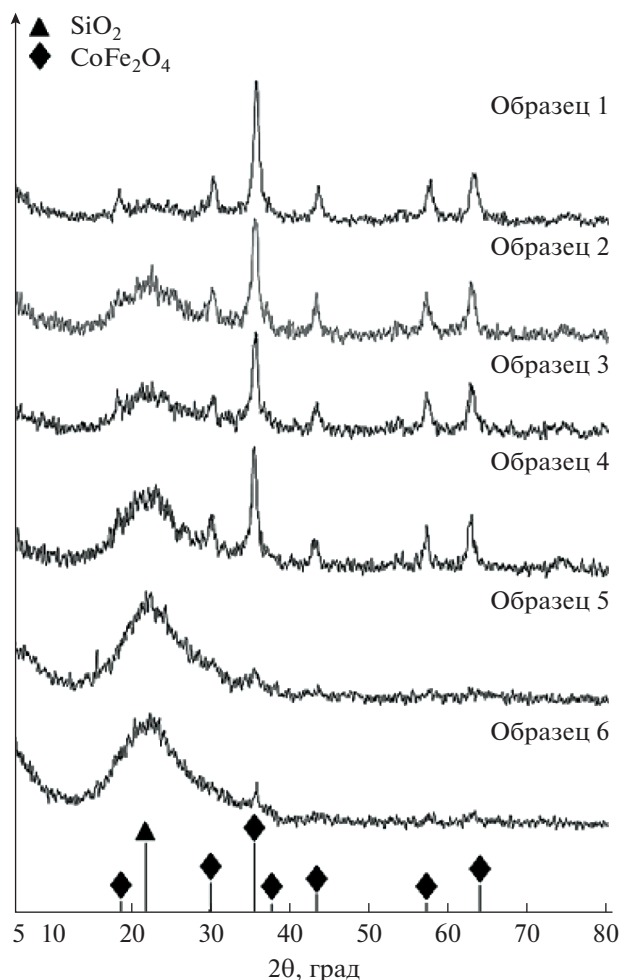


Рис. 2. Рентгенограммы композиционных материалов.

тров [25]. Увеличение концентрации диоксида кремния (образец 3) или его количества (образец 4) увеличивает сорбционную емкость почти в два раза. Образцы, полученные методом пропитки, обладают сопоставимой сорбционной емкостью, значение которой зависит от соотношения Fe : Co в исходных реагентах и, следовательно, в полученном материале.

Исследованы магнитные свойства композиционных материалов, полученных различными методами. Установлено, что магнитные характеристики материалов зависят от способа их получения, строения и содержания в них феррита кобальта. В табл. 2 представлены данные по намагниченности насыщения (M_s) и коэрцитивной силе (H_c) образцов при 300 и 3 К.

Температурные и полевые зависимости намагниченности при 300 и 3 К (рис. 5, 6) свидетельствуют о том, что образцы 1–4, полученные методом осаждения и содержащие 21–60% феррита кобальта, проявляют свойства, характерные для объемной кобальтовой феррошпинели. Общим у

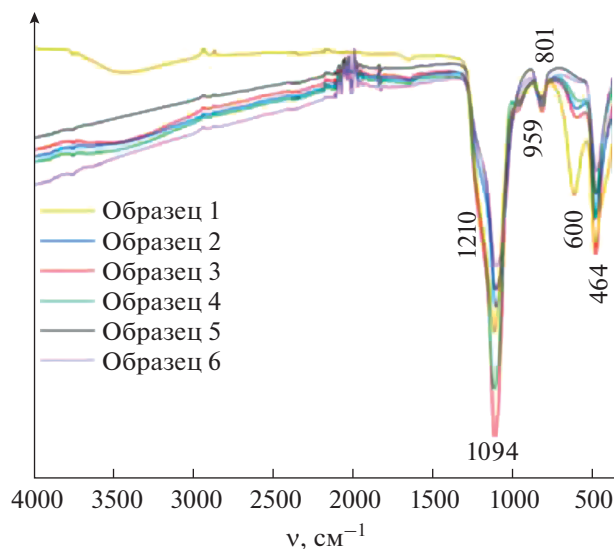


Рис. 3. ИК-спектры композиционных материалов.

образцов является характерное для ферромагнетиков увеличение намагниченности с понижением температуры. Следует отметить, что на всех кривых наблюдается резкий рост значений намагниченности при $T \leq 20$ К. Подобное поведение кривых $M(T)$ можно объяснить как наличием еще одной фазы, имеющей температуру магнитного упорядочения ниже данной температуры, не регистрируемой с помощью РФА, так и (по аналогии с работой [26]) переходом части наноразмерных частиц в суперпарамагнитное состояние.

Полевые зависимости образцов, полученных методом I, представлены на рис. 6. Согласно кривым $M(H)$, полученным при 300 К, исследованные композитные материалы являются магнитно-жесткими со значением $H_c \approx 155$ Э и $M_s \approx 12$ э.е./г. При понижении температуры до 3 К происходит значительное увеличение коэрцитивной силы и все петли гистерезиса имеют двухступенчатую форму (“two-step loops”). Следует отметить, что значения намагниченности, при которых наблюдаются перегибы на кривых $M(H)$ при 3 К, совпадают со значением M_s , полученным при комнатной температуре. Таким образом, можно предположить, что за появление ступеньки на низкотемпературных зависимостях намагниченности отвечает “объемная” фаза кобальтовой феррошпинели, а общий вид полевых зависимостей намагниченности при низкой температуре обусловлен фазой, обладающей суперпарамагнитным упорядочением при температурах ниже 20 К.

Это предположение хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью электронной микроскопии, согласно которым в образцах имеются металлосодержащие частицы размером

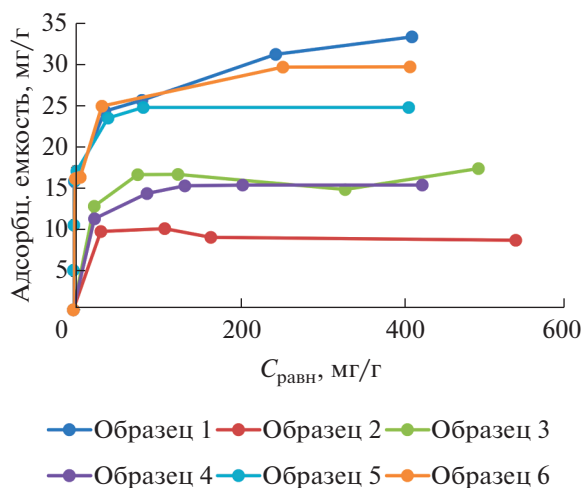


Рис. 4. Изотермы сорбции МС композиционных материалов.

около 20–30 нм, которые, как известно, обладают суперпарамагнитным упорядочением.

Температурные зависимости намагниченности образцов, полученных методом пропитки (II) (рис. 7), отличаются от зависимостей образцов, полученных методом I. Так, на температурных кривых в области 60–80 К наблюдается резкое увеличение значений намагниченности, и еще одно увеличение значений, как и в образцах, полученных методом I, происходит при температурах ниже 20 К. Следует отметить тот факт, что первоначальное увеличение намагниченности в образце 5 происходит при $T \approx 60$ К и носит одноступенчатый характер, а в образце 6 данное увеличение происходит при $T \approx 75$ К и имеет многоступенчатый вид, причем значение температуры одной из ступенек совпадает с температурой скачкообразного увеличения намагниченности в образце 6. Такое поведение температурных кривых свидетельствует о том, что данные образцы имеют сложный магнитно-фазовый состав. Помимо основной фазы кобальтовой феррошпинели в этих образцах, по-видимому, присутствуют как минимум две фазы, не регистрируемые методом РФА.

На рис. 6 приведены полевые зависимости намагниченности образцов, полученных методом II. Вид кривых и их температурное поведение совпадают с полевыми зависимостями намагниченности образцов, полученных методом I. Однако существует несколько отличий. В образцах, полученных методом пропитки (II), значительно меньше намагниченность насыщения при комнатной температуре, что связано с меньшим по сравнению с образцами, полученными методом I, содержанием феррита кобальта (табл. 1). Также следует отметить увеличение значений коэрцитивной силы при комнатной температуре по сравнению с об-

разцами, полученными методом осаждения. При понижении температуры происходит увеличение значений коэрцитивной силы более чем в 15 раз, сами петли приобретают двухступенчатую форму и характеризуются отсутствием насыщения в области исследуемых полей. Резкое увеличение значений коэрцитивной силы и изменение формы зависимости $M(H)$ объясняется (по аналогии с ранее обсуждаемыми образцами) наличием суперпарамагнитной фазы.

Во всех изученных образцах регистрируется смещение петель гистерезиса в область отрицательных полей при 3 К. У образцов, полученных методом осаждения, данное смещение не превышает 400 Э, а у материалов, полученных пропиткой, смещение петли гистерезиса достигает ~ 1100 Э.

Таблица 2. Магнитные характеристики композиционных материалов

№ образца	M_s , э.м.е./г		H_c , Э	
	300 К	3 К	300 К	3 К
1	29.0	41.0	–163 +163	–9700 +9390
2	13.0	21.0	–152 +155	–9570 +8813
3	17.0	25.0	–162 +166	–9730 +9506
4	11.0	17.0	–153 +150	–9690 +9400
5	1.2	5.0	–450 +425	–7200 +6400
6	1.2	6.1	–350 +360	–6200 +5400

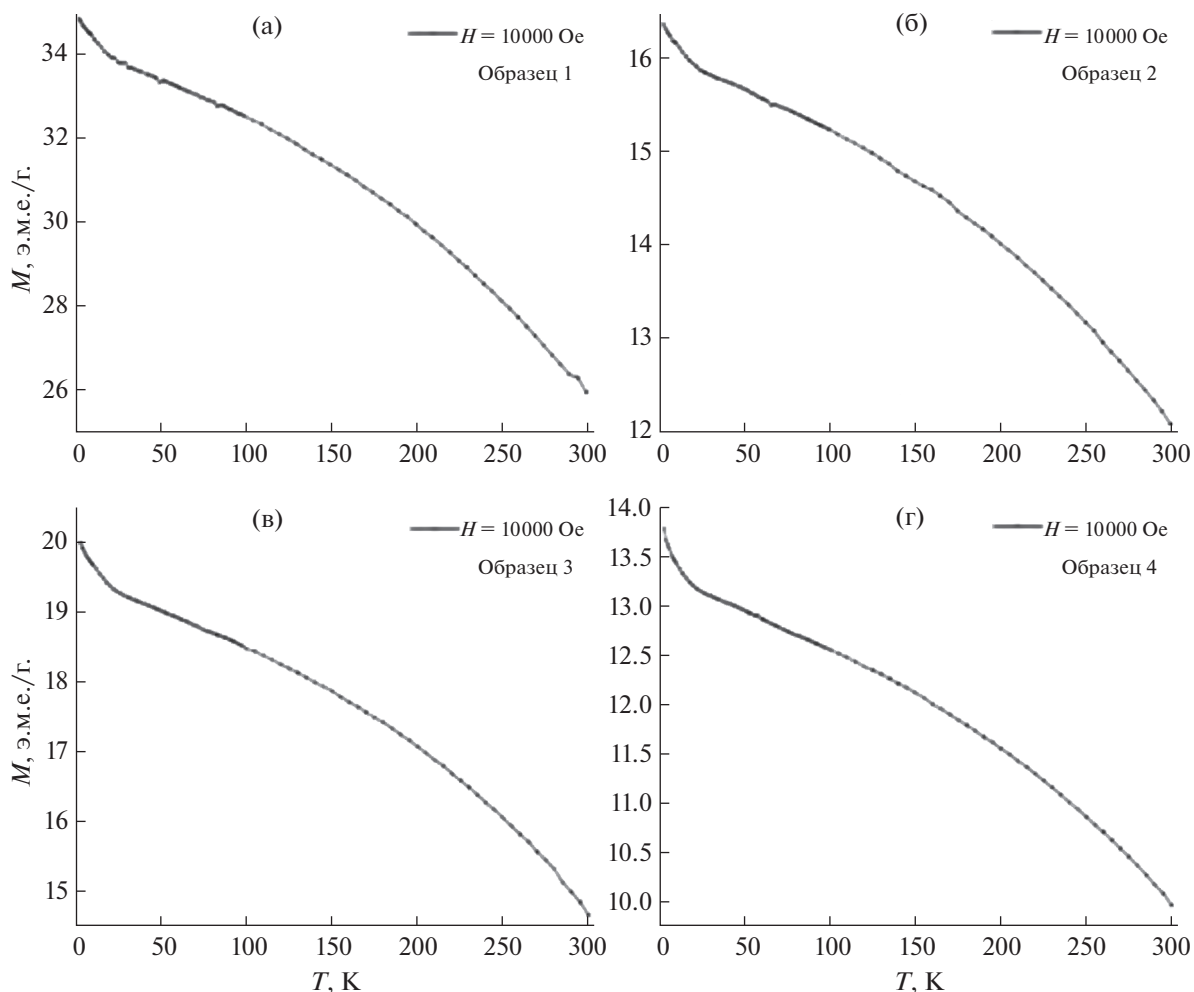


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

Регистрируемое смещение петель гистерезиса в сторону отрицательных полей при понижении температуры свидетельствует о наличии взаимодействия типа антиферромагнетик–ферромагнетик. Наличие данного взаимодействия позволяет нам выдвинуть предположение о строении изученных композитов. Вероятнее всего, в исследованных материалах имеется фаза оксида металла, не входящего в состав феррита кобальта, из-за отклонения от стехиометрии, и не регистрируемая рентгенофазовым анализом. По данным элементного состава (табл. 1) для образцов, полученных методом I, это может быть оксид кобальта CoO , а для образцов, полученных методом II, — оксид железа Fe_2O_3 . Эти оксиды, как известно, являются антиферромагнетиками. Данные оксидные фазы могут образоваться в ходе гидролиза и пиролиза исходных соединений и, по-видимому, контактируют с наноразмерными частицами CoFe_2O_4 , в результате чего возникает взаимодействие типа антиферромагнетик–ферромагнетик.

В зависимости от содержания CoFe_2O_4 в образцах намагниченность насыщения (при 300 K) возрастает от 1.2 до 29 э.м.е./г (табл. 2), указанные значения M_s достаточны для извлечения материала из водной суспензии под действием магнитного поля постоянного магнита при использовании данных материалов в качестве магнитных сорбентов. Композиты характеризуются низкой остаточной намагниченностью, что важно для сохранения стабильности водной суспензии. В противном случае после воздействия магнитным полем частицы образовывали бы крупные устойчивые агрегаты, практически не поддающиеся суспендированию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы со структурой ядро–оболочка и высокопористой биогенной структурой состава $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2$. Методом РФА и ИК-спектроскопии установле-

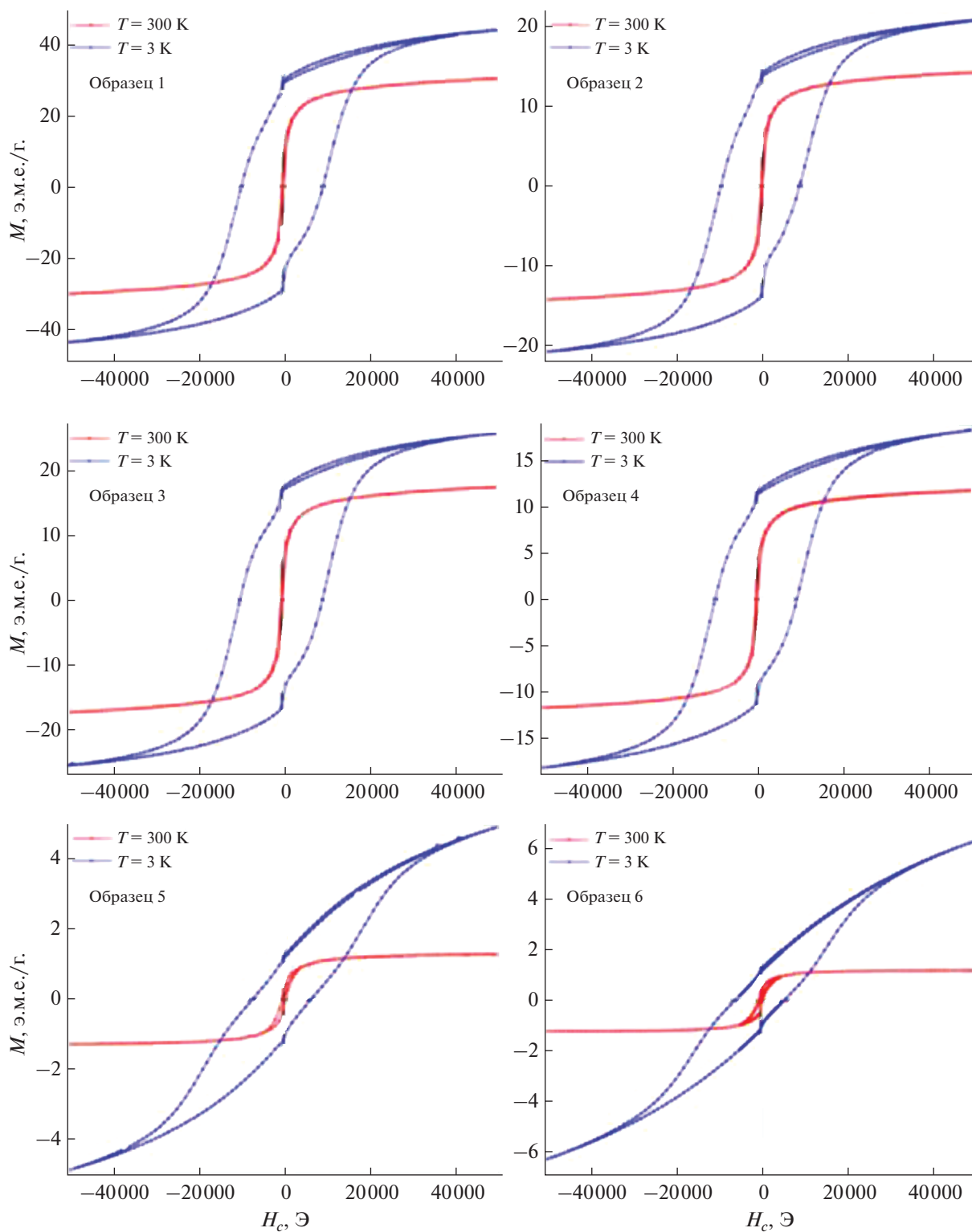


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности.

но, что полученные материалы имеют в составе как аморфный SiO_2 , так и 5.3–59.2% CoFe_2O_4 . Сорбционная емкость, исследованная по МС, составляет от 8.8 до 26.7 мг/г, что выше сорбционной

емкости исходного биогенного SiO_2 . Установлено, что все изученные композиционные материалы являются ферромагнитными при комнатной температуре, а значения намагниченности насыще-

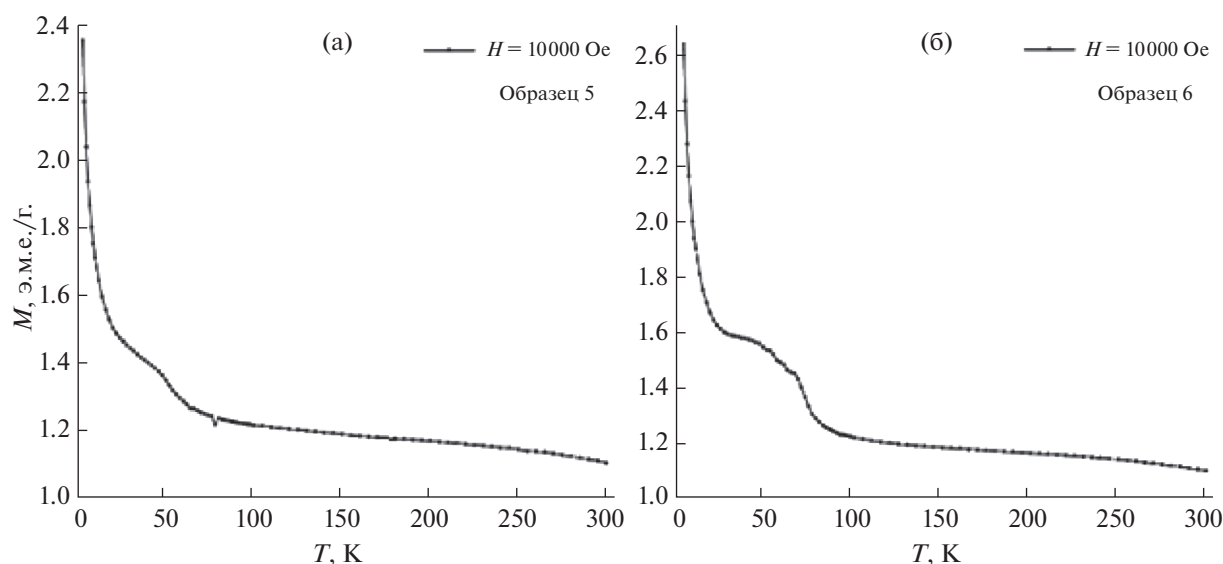


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности образцов 5 (а), 6 (б).

ния увеличиваются от 1.2 до 29.0 э.м.е./г с повышением содержания феррита кобальта. Значения сорбционной емкости и намагниченности насыщения делают полученные композитные материалы перспективными для использования их в качестве магнитоуправляемых сорбентов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, номер государственной регистрации темы АААА-А17-117030910084-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pallai V., Shah D.O. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 163. P. 243. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00280-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00280-6)
2. Skomski R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 841. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/202>
3. Hatamie S., Parseh B., Ahadian M.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 462. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.020>
4. López-Ortega A., Lottini E., Fernández C. de J., Sangregorio C. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 4048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01034>
5. Routray K.L., Sahoo B., Behera D. // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. P. 085016. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad310>
6. Dey C., Ghosh A., Ahir M. et al. // ChemPhysChem. 2018. V. 19. № 21. P. 2872. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800535>
7. Al-Anazi A., Abdelraheem W.H., Han C. et al. // Appl. Catal., B. 2018. V. 221. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.054>
8. Huo Q.S., Margolese D.I., Stucky G.D. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 5. P. 1147. <https://doi.org/10.1021/cm960137h>
9. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 3216.
10. Fu C., Liu T., Li L. et al. // Biomat. 2013. V. 34. № 10. P. 2565. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.12.043>
11. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. // Неорган. материалы. 2006. V. 42. P. 27.
12. Kang J., Lee H., Kim Y.N. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. № 1. P. 376. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-376>
13. Maaz K., Mumtaz A., Hasanain S.K., Ceylan A. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 308. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>
14. Pedra P., Filho S.J.L., Lima R. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. № 5. P. 4943. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12098>
15. Georgiadou V., Tangoulis V., Arvanitidis I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 15. P. 8336. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00717>
16. Choueikani F., Royer F., Jamon D. et al. // Silicon Photonics and Photonic Integrated Circuits. 2008. V. 6996. P. 1. <https://doi.org/10.1117/12.781238>
17. Zhi'ang L., Jianlin W., Min L. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 115. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.12.056>
18. Salunkhe A.B., Khot V.M., Thorat N.D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 264. P. 598. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.073>

19. *Senthil V.P., Gajendiran J., Gokul Raj S. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 695. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.057>
20. *Паньков В.В., Ивановская М.И., Котиков Д.А.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. 2008. Вып. 3. С. 24.
21. *Zulkifli N.S.C., Ab Rahman I., Mohamad D., Husein A.* // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 4559.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.052>
22. *Sheng J., Xie Y., Zhou Y.* // Appl. Clay Sci. 2009. V. 46. P. 422.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.10.006>
23. *Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B. et al.* // Bioresource Technology. 2008. V. 99. № 17. P. 8441.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.053>
24. *Panasenko A., Borisova P., Tkachenko I. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 245. P. 122759.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122759>
25. *Iler R.K.* The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1979. 896 p.
26. *Григорьева Н.А., Эккерлебе Х., Елисеев А.А. и др.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. Вып. 3. С. 558.
<https://doi.org/10.7868/S0044451017030117>