# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СОСТАВА YFeO<sub>3</sub>-CaZr(Ti)O<sub>3</sub> СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ И YFeO<sub>3</sub>@C МЕТОДОМ ПЕЧИНИ

Е. И. Копейченко<sup>1</sup>, И. В. Салманов<sup>1</sup>, В. О. Миттова<sup>2</sup>, М. В. Бережная<sup>1</sup>, И. Я. Миттова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет <sup>2</sup>Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко Поступила в редакцию 23.03.2017 г.

Аннотация. Методом Печини синтезированы наночастицы ортоферрита иттрия, капсулированные в углерод (YFeO<sub>3</sub>@C), со средним размера ядра в диапазоне 7-150 нм и толщиной углеродной оболочки, равной 2-4 нм. Рентгенофазовым анализом установлено, что для наночастиц YFeO<sub>3</sub>, синтезированных с использованием этиленгликоля и глицерина в качестве гелеобразователя и предварительного отжига, имеет место частичное протекание реакции образования ортоферрита иттрия и посторонних фаз: С (графит),  $Y_2O_3$ . Для систем состава YFeO<sub>3</sub>-CaZr(Ti)O<sub>3</sub>, синтезированных на основе метода последовательного осаждения при различных временах диспергирования, выявлено, что строение частиц адекватно вписывается в рамки модели «ядро-оболочка» сферической формы. Установлено, что синтезированные нанопорошки YFeO<sub>3</sub>-CaZr(Ti)O<sub>3</sub> представляют собой отдельные фазы ортоферрита иттрия, цирконата (титаната) кальция. Помимо рефлексов целевых фаз на дифрактограммах присутствует незначительное количество пиков, относящихся к оксидам металлов: TiO<sub>2</sub> (рутил, брукит), CaO, ZrO<sub>2</sub>.

Ключевые слова: золь-гель синтез, метод Печини (цитратный метод), последовательное химическое осаждение, ядро-оболочка, ортоферрит иттрия, цирконат кальция, титанат кальция, углеродная оболочка.

**Abstract.** Nanoparticles of yttrium orthoferrite encapsulated in carbon (YFeO<sub>3</sub>@C), with an average core size in the range of 7-150 nm and a carbon shell thickness of 2-4 nm were synthesized using the Pechini method. X-ray phase analysis showed that for YFeO<sub>3</sub>, nanoparticles synthesized using pre-anneal-ingand ethylene glycol and glycerol as the gelling agents, partial formation of the yttrium orthoferrite and extraneous phases: C (graphite),  $Y_2O_3$  occurs. For YFeO<sub>3</sub>-CaZr(Ti)O<sub>3</sub> systems synthesized by successive deposition at different dispersion times, it was found that the structure of the particles adequately fits within the "core-shell" model of a spherical shape. We established that synthesized nanopowders YFeO<sub>3</sub>-CaZr(Ti) O<sub>3</sub> are separate phases of yttrium orthoferrite and calcium zirconate (titanate). On the diffractograms, in addition to reflections of the target phases, there are a small number of peaks related to metal oxides: TiO<sub>2</sub> (rutile, brookite), CaO, ZrO<sub>2</sub>.

**Keywords:** sol-gel, Pechini method (citrate method), sequential chemical precipitation, core-shell, yttrium orthoferrite, calcium zirconate, calcium titanate, carbon shell.

В последнее время пристальное внимание привлекают материалы, обладающие свойствами мультиферроиков, сочетающие в себе различные виды упорядочения: ферромагнитное, сегнетоэлектрическое, сегнетоэластическое. Один из типов мультиферроиков – гетерогенные магнетоэлектрики, обладающие ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами.

чение и исследование нанопорошков ферритов с перовскитоподобной структурой и структурой шпинели, обладающих комплексом уникальных электромагнитных свойств (сегнетоэлектрические, колоссальное магнетосопротивление, сверхпроводимость) [1-5] и проявляющих высокую механическую прочность и жаростойкость [6-8]. Кроме того, они широко используются как катализаторы [9]. Создаваемые методами «мокрой

Значительный интерес представляют полу-

<sup>©</sup> Копейченко Е. И., Салманов И. В., Миттова В. О., Бережная М. В., Миттова И. Я., 2017

химии» нанопорошки отличаются высокой степенью гомогенности, узким распределением по размерам и обширным разнообразием составов. Известно, что частицы порошкообразного продукта, получаемого золь-гель методом, как правило, агломерированы, что сказывается на физико-химических и механических свойствах материала. Агломерация является крайне нежелательным процессом, чтобы его избежать, используют цитратный метод (метод Печини) [10].

Создание углеродной оболочки на кристаллитах является распространенным методом их защиты и стабилизации. Капсулирование наночастиц в углерод делает их устойчивыми к окислению, коррозии и самопроизвольной агрегации. Функционализация углеродной оболочки открывает уникальные возможности разнообразных применений в медицине, биологии и каталитической химии [11].

Наночастицы систем YFeO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub> и YFeO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> со структурой «ядро-оболочка» представляют собой перспективные материалы, проявляющие свойства мультиферроиков [12-17]. Структуры перовскитов CaZrO<sub>3</sub> и CaTiO<sub>3</sub> являются подходящими для формирования керамических материалов, обладающих химической стабильностью и высокой коррозионной стойкостью. В настоящее время подобные керамики применяются в различных электрических устройствах, работающих на сверхвысоких частотах [18-21].

В связи с этим целью работы стала разработка методики синтеза наночастиц состава  $YFeO_3$ -Ca-Zr(Ti)O<sub>3</sub> и  $YFeO_3$ @C со структурой «ядро-оболоч-ка».

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовались следующие исходные вещества: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (TУ 6-09-02-553-96), Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (TУ 6-09-4676-83), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (ГОСТ 3652-69), NaHCO<sub>3</sub> (ГОСТ 4201-79), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (ГОСТ 4142-77), ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (TУ 6-09-1406-76), TiCl<sub>4</sub> (производитель Acros organics), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ГОСТ 83-79).

Синтез ортоферрита иттрия методом Печини осуществляли согласно следующей методике: в дистиллированной воде растворяли  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $C_6H_8O_7$ . Их массы рассчитывали по формулам, исходя из соотношений: 1 : 1 : 2 =  $n(Fe^{3+}) : n(Y^{3+}) : n(C_6H_8O_7)$ . В качестве гелеобразователей использовали глицерин и этиленгликоль. Раствор кипятили в течение 2 часов. Образовавшийся гель подвергали термическому нагреву, в результате чего развивалась самоподдерживающаяся экзотермическая реакция с участием лимонной кислоты. Конечный продукт (в виде порошка) синтезировали путем предварительного отжига при температуре 300 °C в течение 3 часов и основного отжига при температуре 750 °C в течение 60 минут.

Формирование наночастиц YFeO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub> и YFeO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> со структурой «ядро-оболочка» проводили последовательным осаждением в два этапа:

1. Синтез «ядра»: ортоферрит иттрия

Растворы нитратов железа (III) и иттрия готовили растворением соответствующих солей в дистиллированной воде, объемом 400 мл. В качестве осадителя для совместного соосаждения катионов Y<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> применяли водный раствор гидрокарбоната натрия в количестве, необходимом для полного осаждения.

Синтезированный осадок отфильтровывали, высушивали при комнатной температуре до постоянной массы и отжигали при температуре 750 °C в течение часа [22].

2. Формирование «оболочки»: цирконат кальция, титанат кальция.

Второй этап синтеза заключался в осаждении компонентов «оболочки» на предварительно синтезированные наночастицы YFeO<sub>3</sub> в качестве центров осаждения. Для этого полученный на первом этапе порошок ортоферрита иттрия диспергировали в ультразвуковой ванне ВУ – 09 – «Я-ФП» - 02 в течение 15 и 30 минут в различных средах: изопропиловый спирт (ИПС), этиловый спирт (ЭС) и вода. В сформированный таким образом раствор вводили прекурсоры, содержащие необходимые ионы (Ca<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, ZrO<sup>2+</sup>), по каплям с постоянным перемешиванием механической мешалкой со скоростью 3000 об./мин. для равномерного распределения частиц и уменьшения степени их агломерации.

Осаждение «оболочки» титаната кальция проводили двумя способами: согласно первому хлорид титана предварительно растворяли в абсолютированном этиловом спирте с образованием соответствующего алкоксида с последующим добавлением по каплям в смесь, приготовленную заранее. Кипятили 5 минут и охлаждали до комнатной температуры. Второй способ отличается добавлением алкоксида титана после кипячения и охлаждения реакционной смеси.

Затем добавляли осадитель (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) до образования гелеобразного осадка. Синтезированный

гель отфильтровывали, сушили на воздухе при комнатной температуре и затем отжигали при температуре 1000 °С в течение двух часов (CaZrO<sub>3</sub>) и 750°С в течение часа (CaTiO<sub>3</sub>) для удаления воды и рекристаллизации аморфизованных осадков.

Фазовый состав синтезированных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА, Thermo ARL X'tra). Проведение качественного анализа основано на сравнении экспериментальных дифрактограмм с картотекой базы данных PCDFWIN [23].

Размер и структуру частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Carl Zeiss LIBRA 120).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа для образцов YFeO<sub>3</sub>, синтезированных с использованием этиленгликоля и глицерина, наблюдается частичное протекание реакции образования ортоферрита иттрия и обнаружены следующие фазы: YFeO<sub>3</sub>, C (графит), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис.1).



*Рис. 1.* Рентгеновская дифрактограмма образцов YFeO<sub>3</sub> в мольном соотношении Y<sup>3+</sup>:Fe<sup>3+</sup>:C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>=1:1:2, предварительный отжиг – 300 °C, 180 минут, основной отжиг – 750 °C, 60 минут. Гелеобразователи: 1-этиленгликоль; 2-глицерин.

По данным РФА образцыУFeO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, диспергированные в течение 30 минут в изопропиловом спирте (ИПС) и 15 минут в воде, представляют собой многофазные продукты, включающие в себя как целевые фазы: ортоферрит иттрия и титанат кальция, так и примесные: CaO, TiO<sub>2</sub> со структурами рутила и брукита (рис. 2).

Синтезированныев этиловом спирте (ЭС) образцы YFeO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub> представляют собой порошки, состоящие из ортоферрита иттрия YFeO<sub>3</sub> и цирконата кальция CaZrO<sub>3</sub>. Наблюдаются пики,

которые могут быть отнесены как к ортоферриту иттрия, так и к оксиду циркония ( $d_{hkl} = 2.64418$ , 1.59084, 1.54575, 1.54160), но рефлексы, которые могли бы быть однозначно идентифицированы как оксид циркония, на дифрактограмме не обнаружены (рис.3).



*Рис.* 2. Дифрактограммы образцов  $YFeO_3$ -Ca-TiO<sub>3</sub>(диспергирование  $YFeO_3$  30 мин в ИПС, 1 способ осаждения (а) и 15 мин в воде, 2 способ осаждения (б)). Режим отжига – 750 °С, 60 минут.



*Рис. 3.* Рентгеновская дифрактограмма образца YFeO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub> (диспергирование YFeO<sub>3</sub> 30 минут в ЭС), режим термического отжига – 1000 °С, 120 минут.

По данным ПЭМ для образца YFeO<sub>3</sub>, синтезированного с использованием этиленгликоля, установлена структура «ядро-оболочка». Диаметр «ядра» равен ~ 20-150 нм, толщина оболочки – 2 нм (рис.4).

Для образца YFeO<sub>3</sub>, полученного с использованием глицерина в качестве гелеобразователя, также наблюдается структура «ядро-оболочка». Размер «ядра» варьируется в диапазоне 7-50 нм, толщина оболочки составляет 4 нм (рис. 5).

Образец YFeO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, диспергированный в течение 30 минут в изопропиловом спирте (рис. 6, а), представляет собой совокупность агломериро-

ВЕСТНИК ВГУ, СЕРИЯ: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ФАРМАЦИЯ, 2017, № 3

ванных кристаллитов, размер которых колеблется в пределах 40 - 90 нм. Отдельные наночастицы имеют структуру «ядро-оболочка» с диаметром «ядра» порядка 15-20 нм, общий размер кристаллитов составляет 50-70 нм.



*Рис. 4.* ПЭМ- изображение порошка YFeO<sub>3</sub> после термического отжига 300 °C, 180 минут и 750 °C, 60 минут (этиленгликоль).



*Рис. 5.* ПЭМ- изображение порошка YFeO<sub>3</sub> после термического отжига 300 °C, 180 минут и 750 °C, 60 минут (глицерин).



*Рис. 6.* ПЭМ – изображение образцов 1 (а) и 2 (б) (диспергирование YFeO<sub>3</sub> 30 мин в ИПС (а) и 15 мин в воде (б), 1 (а) и 2 (б) способ осаждения CaTiO<sub>3</sub>). Режим отжига – 750 °C, 60 минут.

Для образца YFeO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, диспергированного в течение 15 минут, характерно бимодальное распределение значений диаметра частиц (рис. 6, 6): 20-50 нм и 70-100 нм. Кроме того, на ПЭМизображении исследуемого нанопорошка можно выделить структуру «ядро-оболочка», с размерами «ядра» и внешнего слоя 40 и 20-30 нм, соответственно.

Для образца YFeO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub>, синтезированного методом последовательного осаждения с предварительным диспергированием YFeO<sub>3</sub> в течение 30 минут в этиловом спирте, установлена структура «ядро-оболочка» как для отдельных частиц, так и для их агломератов. Некоторые частицы включают в себя несколько ядер YFeO<sub>3</sub>, заключенных в матрицу CaZrO<sub>3</sub>. Средний диаметр «ядра» равен 40-60 нм, а размер «оболочки» оценочно варьируется в диапазоне 20-40 нм.



*Рис.* 7. ПЭМ-изображение (а, б) образца YFeO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub>, режим термического отжига – 1000 °C, 120 минут (размер масштабной линейки 500 нм).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана перспективная возможность синтеза наночастиц ортоферрита иттрия со структурой «ядро-оболочка» цитратным методом и последовательным осаждением. Для ортоферрита иттрия, капсулированного в углерод, характерен размер частиц в диапазоне от 7-150 нм с толщиной углеродной оболочки 2-4 нм в зависимости от используемого гелеобразователя.

Для систем состава YFeO<sub>3</sub>-CaZr(Ti)O<sub>3</sub> также наблюдается структура «ядро-оболочка»: диаметр «ядра» составляет 40-60 нм, а размер оболочки– 20-40 нм. Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированные нанопорошки YFeO<sub>3</sub>-CaZr(Ti)O<sub>3</sub> и YFeO<sub>3</sub>@С представляют собой отдельные фазы ортоферрита иттрия, цирконата (титаната) кальция. Помимо рефлексов целевых фаз на дифрактограммах присутствует незначительное количество примесных пиков:  $Y_2O_3$ , TiO<sub>2</sub> (рутил, брукит), CaO, ZrO<sub>2</sub> и углерод (графит). Предположительно данные рефлексы относятся к продуктам взаимодействия целевых фаз, поскольку избежать твердофазного взаимодействия при таких значительных температурах сложно. Тем не менее, относительная интенсивность таких пиков незначительна, что позволяет говорить о крайне малом их содержании.

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского госуниверситета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanches-Andujar M. Enhanced magnetoresistance in the Ruddlesden–Popper compound  $Sr_3Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{6.67}$  / M. Sanches-Andujar, J. Mira // J. Magn. Magn. Mater. — 2003. — Vol. 263, No 3. — P. 282–288.

 Khomskii D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D.
I. Khomskii // J. Magn. Magn. Mater. — 2006. — Vol. 306, № 1. — P. 1–8.

3. Patel R.  $LnSrScO_4$  (Ln=La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for  $A_2BO_4$  (K2NiF4) structure types / R. Patel, C. Simon, M. Weller // J. Solid State Chem. — 2007. — Vol. 180,  $N_{\rm D}$  1. — P. 349–359.

4. The characterization of nanosized ZnFe2O4 material prepared by coprecipitation / A.T. Nguyen [et. al.] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. — 2016. — Vol. 7, № 3. — P. 459–463.

5. The study on ultrasonic velocities of  $\text{Co}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ nanoferrofluid prepared by co-precipitation method / P. Chithralekha [et. al.] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. — 2016. — Vol. 7, No 3. — P. 558–560.

6. Vinila B. Synthesis and magnetic studies of nano-crystalline GdFeO<sub>3</sub> / B. Vinila, J. Manjanna // Materials letters. — 2008. — Vol. 62, № 23. — P. 3793–3795.

7. Особенности строения наночастиц переменного состава со структурой типа флюорита, сформированных в гидротермальных условиях на основе систем ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / O.B. Альмяшева [и др.] // Журнал общей химии. — 2014. — Т. 84, № 5. — С. 710-717.

8. Гимазтдинова М.М. Получение нанокристаллов GdFeO<sub>3</sub> методом глицин-нитратного горения / М.М. Гимазтдинова, В.И. Попков, Е.А. Тугова // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2016. — Т. 18, № 3. — С. 422–431.

9. Ломанова Н.А. Термическое поведение слоистых перовскитоподобных соединений в системе Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-BiFeO<sub>3</sub> / Н.А. Ломанова, В.Л. Уголков, В.В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 6. – С. 835-840.

10. Попков В.И. Формировние нанопорошков ортоферрита иттрия YFeO<sub>3</sub> в условиях глицин-ни-

тратного горения / В.И. Попков, О.В. Альмяшева // Журнал прикладной химии. — 2014. — Т. 87, № 2. — С. 185–189.

11. Цурин В.А. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод / В.А. Цурин, А.Е. Ермаков // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, № 2. — С. 287–300.

12. Evanzin M. Calculation and measurement of the magnetization process in orthoferrites / M. Evanzin, H. Hauser // Physica B: Condensed Matter. — 2004. — Vol. 343, № 1. — P. 75–79.

13. Didosyan Y.S. Magneto-optical rotational speed sensor / Y.S. Didosyan, H. Hauser, J. Nicolics // Sensors and Actuators A: Physical. — 2003. — Vol. 106,  $N_{2}$  1. — P. 168–171.

14. Didosyan Y.S. Light diffraction by a single domain wall / Y.S. Didosyan, H. Hauser, J. Nicolics // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. — Vol. 203, № 1. — P. 247 – 249.

15. Didosyan Y.S. Anomalies in the subsound motion of the domain wall of yttrium orthoferrite / Y.S. Didosyan // Physics Letters A. — 1993. — Vol. 176,  $N_{2}$  5. — P. 371–374.

16. Didosyan Y.S. Subsonic domain wall dynamics in yttrium orthoferrite / Y.S. Didosyan, H. Hauser, V.Y. Barash // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1998. — Vol. 177, № 1. — P. 203–204.

17. Markova-Velichkova M. Complete oxidation of hydrocarbons on YFeO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub> catalysts / M. Markova-Velichkova, T. Lazarova, V. Tumbalev // Chem. Eng. J. — 2013. — Vol. 231. — P. 236–244.

18. Islam M.S. Defects and protons in the CaZrO<sub>3</sub> perovskite and Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> brownmillerite: computer modelling and EXAFS studies / M.S. Islam, R.A. Davies // Solid State Ionics. — 2001. — Vol. 145,  $N \ge 1$ . — P. 333–338.

19. Andre R.S. Synthesis by a chemical method and characterization of  $CaZrO_3$  powders: Potential application as humidity sensors / R.S. Andre, S.M. Zanetti // Ceramics International. — 2014. — Vol. 40, No 10. — P. 16627–16634.

20. Sales W.F. Titanium perovskite (CaTiO3) formation in Ti6Al4V alloy using the electrical discharge machining process for biomedical applications / W.F. Sales, A.R. Oliveira // Surface and Coatings Technology. — 2016. — Vol. 307. — P. 1011–1015.

21. Yanguang Q. Eu3+-site occupation in CaTiO<sub>3</sub> perovskite material at low temperature / Q. Yanguang, W. Xiantao // Current Applied Physics. — 2017. — Vol. 17,  $N_{2}$  1. — P. 24–30.

22. Нгуен А.Т.Применение золь-гель технологии для получения наноразмерных порошков La(Y)FeO3 / А.Т. Нгуен, И.Я. Митова, Н.А. Румянцева // Вестник воронежского государственного университета. Серия: химия, биология, фармация. — 2008. — №. 2. — С. 48-52.

Воронежский государственный университет Миттова И. Я., д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем Тел.: +7 (473) 255 54 39 E-mail: imittova@mail.ru

Копейченко Е. И., магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем тел.: +7 (951) 852 66 20 E-mail: kopejchenko00@mail.ru

Салманов И. В., магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет

Тел.: +7 (951) 545 75 14 E-mail: salmanoff94@gmail.com

Бережная М. В., аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем Тел.: +7 (915) 541 17 49 E-mail: cnurova2010@yandex.ru

Воронежский Государственный Медицинский Университет им. Н.Н. Бурденко Миттова В. О., PhD (кандидат биологических наук), ассистент кафедры биохимии Тел.: +7 (904) 214 87 07

E-mail: vmittova@mail.ru

23. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/ Display program for Accessing the ICDD PDF — 2 Data base, International Centre for Diffraction Data. — 1997.

Voronezh State University Mittova I. Ya. ,Dr. Sci. (in chemistry), Full Professor, Department of materials and industry of nanosystems Ph.: +7 (473) 255 54 39

*E-mail: imittova@mail.ru* 

Kopeychenko E. I., master's degree student, department of materials and industry of nanosystems Ph.: +7 (951) 852 66 20 E-mail: kopejchenko00@mail.ru

Salmanov I. V., master's degree student, department of materials and industry of nanosystems Ph.: +7 (951) 545 75 14 E-mail: salmanoff94@gmail.com

Berezhnaya M. V., graduate student, department of materials and industry of nanosystems, Ph.: +7 (915) 541 17 49 E-mail: cnurova2010@yandex.ru

Voronezh N.N. Burdenko State Medical Academy Mittova V. O., PhD (Biology), assistant professor, Department of Biochemistry Ph.: +7 (904) 214 87 07 E-mail: vmittova@mail.ru