

DOI: 10.18721/JEST.240315
УДК 621.762.01 66-971

И.А. Тюрикова, А.И. Демидов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Fe₃O₄–МАННИТ–ВОДА

В работе изучена окисляемость магнитных наночастиц Fe₃O₄, находящихся в растворе стабилизатора маннита при температурах ниже и выше температуры его плавления (166 °С), и нестабилизированных частиц. Введение стабилизатора маннита в магнитную жидкость Fe₃O₄ сдвигает температуру деградации магнитной жидкости в большую сторону. Показано, что при 160 °С защитная пленка, создаваемая маннитом, предотвращает наночастицы от активного окисления. При температуре выше 240 °С происходит окисление Fe₃O₄ до Fe₂O₃ и Fe_{21.34}O₃₂ в связи с процессами плавления маннита и его разложением до сахаров маннозы и галактозы. Результаты проведенных исследований важны для синтеза универсальных магнитных наночастиц с широким спектром практических приложений и для процессов с термообработкой стабилизированных маннитом частиц магнетита.

Ключевые слова: маннит, магнетит, Fe₂O₃, Fe₃O₄, термический анализ, манноза, галактоза, окисление.

Ссылка при цитировании:

И.А. Тюрикова, А.И. Демидов. Влияние температуры на свойства системы Fe₃O₄–манит–вода // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 3. С. 188–197. DOI: 10.18721/JEST.240315.

I.A. Tyurikova, A.I. Demidov

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia

TEMPERATURE EFFECT ON THE PROPERTIES OF A Fe₃O₄–MANNITE–WATER SYSTEM

We have studied oxidizability of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles in the solution of the mannitol stabilizer at temperatures below and above its melting point (166 °C) and of unstabilized particles. The addition of mannitol as stabilizer into a magnetic Fe₃O₄ fluid shifts the degradation temperature of the fluid upward. It was shown that at 160 °C the protective film created by mannitol prevents nanoparticles from active oxidation. At temperatures above 240 °C, Fe₃O₄ oxidizes to Fe₂O₃ and Fe_{21.34}O₃₂ due to melting of mannitol and its decomposition to mannose and galactose sugars. The results of these studies are interesting and important for synthesis of general magnetic nanoparticles with a wide range of practical applications and for processes with heat treatment of mannitol-stabilized magnetite particles.

Keywords: mannitol, magnetite, Fe₂O₃, Fe₃O₄, thermal analysis, mannose, galactose, oxidation.

Citation:

I.A. Tyurikova, A.I. Demidov, Temperature effect on the properties of a Fe₃O₄–mannite–water–system, *St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology*, 24(03)(2018) 188–196, DOI: 10.18721/JEST.240315.

Введение

Исследования, посвященные способам получения магнитных наноматериалов, а также изучению их структуры и свойств, привлекают все больше внимания, что связано с перспективными возможностями применения их в различных областях химии, физики, биологии, медицины, техники. Наиболее изучены и представляют особый интерес наночастицы (НЧ) магнетита (Fe_3O_4).

Нами был предложен способ получения беспримесной ферромагнитной жидкости [1], содержащей магнитные наночастицы (МНЧ) Fe_3O_4 , покрытые тонким слоем маннита, которые имеют размер 8–10 нм, узкое мономодальное распределение по размеру, высокие магнитные характеристики (удельная намагниченность насыщения 69–81 Гс·см³/г) и высокую устойчивость [2].

Множество работ последнего десятилетия посвящено использованию наночастиц оксида железа в новейших разработках для создания элементов диагностики и лечения различных заболеваний, среди которых особенно перспективны предложения гипертермического лечения раковых заболеваний с применением магнитных наночастиц [3, 4], а также частиц, обладающих возможностью адресной доставки лекарственных средств [5]. Получаемые предложенным способом магнитные наночастицы могут быть рекомендованы к применению в области медицины благодаря отсутствию токсичных веществ в их составе. Смазочные материалы с добавлением магнитных наночастиц на органической основе позволяют существенно понизить трение соприкасающихся элементов [6, 7]. Многообещающим потенциалом обладают магнитные наночастицы для применения в производстве сорбционных материалов нового поколения [8]. Активно ведутся исследования получаемых различными способами композиционных материалов с наночастицами оксида железа для применения их в составе анодов литий-ионных аккумуляторов [9]. Ряд испытаний углеродного материала Carbon Black, содержащего в качестве примеси приготовленные по описанному способу наночастицы Fe_3O_4 , позволяют говорить о возможности по-

вышения емкости литий-ионного элемента с таким композитным материалом более чем в 3 раза. Нами ведется разработка технологии получения композита на основе углерода и оксида железа методом аэрозольного химического осаждения из газовой фазы, где в качестве прекурсора используется магнитная жидкость с наночастицами Fe_3O_4 в среде вещества-источника углерода.

Очевидно, что во всех перечисленных примерах температурный фактор влияет как на процессы получения, так и на условия и возможности эксплуатации полученного материала. Поэтому целью настоящей работы было решение комплексным (теоретическим и экспериментальным) методом прикладных задач, необходимых для практического применения разработанной технологии синтеза магнитных наночастиц, стабилизированных маннитом. Решение задач заключалось в установлении влияния температуры на свойства системы « Fe_3O_4 – маннит – вода»: ее устойчивость, склонность к окислению наночастиц, изменение состава магнитной жидкости, в частности образование компонентов, уменьшающих магнитные характеристики магнетитовых наночастиц.

Экспериментальная часть

В литературе [10–12] приведены различные данные по диаграмме состояния системы «маннит – вода», установленные опытным путем. Нами была рассчитана линия ликвидуса фазовой диаграммы «маннит – вода» из предположения, что жидкая фаза представляет собой идеальный раствор.

В соответствии с данными для энтальпии и температуры плавления маннита ($\Delta H_{\text{м}}^{\text{пл}} = 53,6$ кДж/моль, $T_{\text{м}}^{\text{пл}} = 439,15$ К [11, 12]) и воды [1] ($\Delta H_{\text{в}}^{\text{пл}} = 6,009$ кДж/моль, $T_{\text{в}}^{\text{пл}} = 273,15$ К) были рассчитаны

$$\lg x_{\text{м}} = 6,375 - 2,799 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}; \quad (1)$$

$$\lg x_{\text{в}} = 1,149 - 0,314 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}, \quad (2)$$

где $x_{\text{м}}$ и $x_{\text{в}}$ – молярные доли соответственно маннита и воды. Отклонение от логарифмической зависимости для функции линии ликвидуса составляет $R^2 = 0,99$.

В рамках поставленной задачи для получения экспериментальных значений нагрев образцов проводили в вакуумной печи Vacuum Drier SPT-200. При термическом анализе исследуемых образцов использовали прибор Термоскан-2. Анализ состава и размера получаемых частиц был проведен с помощью электронного микроскопа Zeiss SUPRA 55VP; состав объектов был также изучен посредством рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на платформе для ESCA комплексной установки Нанофаб-25. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлен с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8Advance.

Магнитная жидкость (МЖ), которая использовалась в экспериментальных исследованиях, синтезирована в соответствии со способом, описанным в Патенте РФ №2593392* и [2].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Решение уравнения (1) относительно молярной доли маннита для ряда температур даёт результаты, представленные в таблице, где также приведены экспериментальные данные [10–12] в пересчете на молярную долю маннита (для вычисления количества моль считаем, что молярные массы маннита и воды равны соответственно 182,17 и 18,02 г/моль).

На рис. 1 изображена диаграмма состояния системы «маннит – вода» на участках низких и высоких концентраций маннита в растворе: построенная по расчетным данным таблицы линия 1 представляет линию ликвидуса для системы, в которой компоненты в жидком состоянии образуют идеальный раствор, а в твердом – практически нерастворимы друг в друге; линия 2 – линию ликвидуса, построенную по экспериментальным данным. По рис. 1 видно, что экспериментальные данные несколько занижены относительно расчетных в области низких концентраций раствора маннита, что может быть связано с особенностями ведения

* Патент РФ на изобретение № 2593392. Способ получения ферромагнитной жидкости / Демидов А.И., Полатайко И.А. Заявка №2015121189. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 10.08.2016.

эксперимента, в ходе которого обычно имеет место эффект переохлаждения в области составов, прилегающих к воде. Данные расчета и эксперимента в области высоких концентраций маннита хорошо согласуются между собой, что позволяет считать предположение об идеальности исследуемых растворов в интервале от $x_m \approx 0,40$ –1 верным. При комнатной температуре растворы исследуемых концентраций являются жидкими, а составы, соответствующие 15%-ному ($x_m \approx 0,017$) раствору маннита, близки к линии ликвидуса, при этом дальнейшее повышение концентрации не вносит существенных изменений в увеличение устойчивости магнитной жидкости, а лишь повышает ее вязкость, снижая тем самым магнитные свойства НЧ [2]. В соответствии с приведенной зависимостью рассчитана температура плавления маннита, составившая примерно 166,6 °С, что хорошо согласуется с [13].

Расчетные и экспериментальные данные молярной доли маннита в водном растворе в зависимости от температуры

Calculated and experimental data of the molar fraction of mannitol in an aqueous solution as a function of temperature

T, K	$x_m, 10^3$	
	Расчет	Эксперимент
283,15	0,31	13,37
288,15	0,46	15,58
293,15	0,67	17,22 18,06
297,65	0,93	20,32
298,15	0,97	20,92
303,15	1,38	24,5 24,32
308,95	2,06	28,76
313,15	2,72	33,82 33,1
323,15	5,15	44,97
323,95	5,41	44,15
333,15	9,37	56,05 59,88
343,15	16,47	68,63 78,56
353,15	28,03	83 102,11
363,15	46,34	129,21
373,15	74,56	116,34 163,09
410,65	361,07	470,97
413,15	397,05	500,04
429,15	710,33	652,71
435,65	888,77	828,97
438,15	967,06	907,35

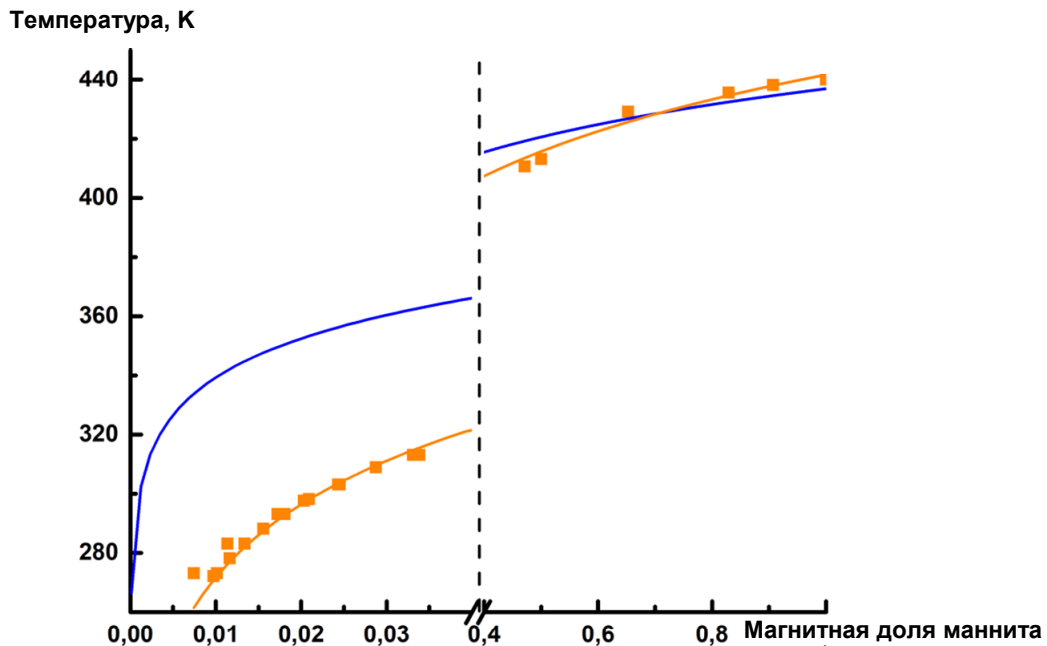


Рис. 1. Диаграмма состояния «маннит – вода»

Fig. 1. State diagram of «mannitol – water»

Был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) в широком интервале температур с использованием аппаратуры Термоскан-2. По его результатам удалось установить наличие характерных фазовых превращений исследуемой магнитной жидкости, маннита, а также стабилизированной маннитом магнитной жидкости (рис. 2). Положение пиков для данных образцов соответствует испарению воды и плавлению маннита для МЖ с нестабилизированными МНЧ при температуре около 140 °С и примерно 170 °С для стабилизированной МЖ и маннита, что коррелирует с результатами представленных выше исследований, а также свидетельствует о том, что вода, содержащаяся в порах высокопористого материала, испаряется при более высоких температурах.

Посредством ТГ-анализа при медленном нагреве в вакуумной печи Vacuum Drier SPT-200 на воздухе при температурах 100–160 °С установлено, что при 160 °С происходит практически полное испарение воды, дальнейшее изменение массы не наблюдается, при этом доля сухого магнитного вещества составляет 22–23 % относительно массы МЖ до температурной обработки.

Согласно диаграмме состояния системы «маннит – вода», представленной на рис. 1, при 160 °С (433,15 К) молярная доля маннита составляет 0,75, или 96,8 мас.%. Следовательно, при термообработке МЖ до 160 °С в сухом магнитном веществе содержится приблизительно 3,2 мас. % воды. На рис. 3 представлена дифрактограмма сухого магнитного вещества после медленной термообработки МЖ с нагревом до 160 °С. РФА показал, что окисления магнетита не произошло, а его содержание составило 65 %. Маннит перешел в маннозу и галактозу при 160 °С в соответствии со схемой, представленной на рис. 4. Температура плавления маннита составляет 166 °С [14, 15], но его разложение началось при температуре немного ниже температуры плавления. Вероятнее всего, это связано с тем, что маннит имеет низкую температурную стабильность в диапазоне выше 150 °С [16], а плавление начинается со 162,15 °С [17], в результате чего длительная выдержка вблизи температуры плавления приводит к превращению маннита в маннозу и галактозу (см. рис. 4). При изменении состава защитной оболочки до сахаров маннозы и галактозы магнетитовые НЧ не изменяют свой состав (см. рис. 3).

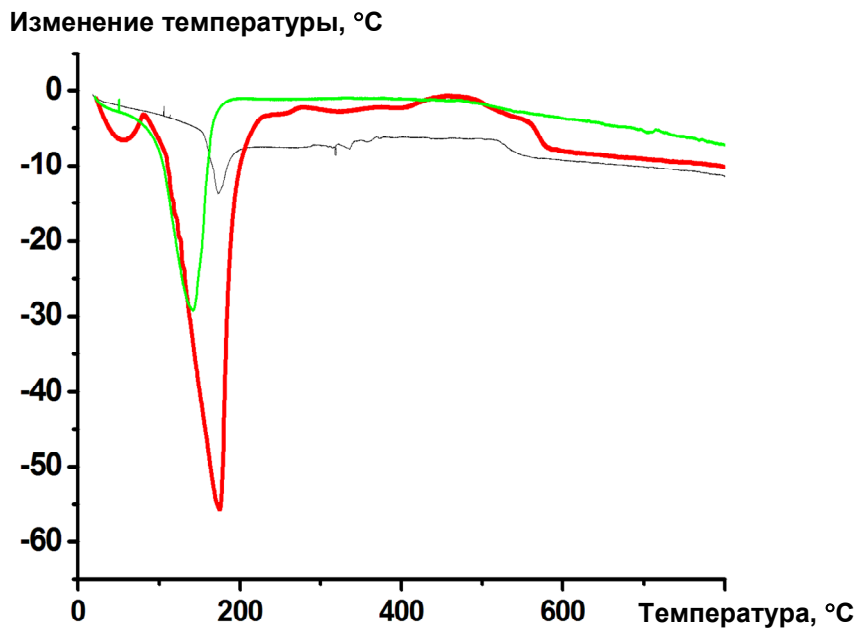


Рис. 2. Результаты термического анализа маннита, магнитной жидкости и магнитной жидкости, стабилизированной маннитом
(—) — маннит; (—) — магнитная жидкость + маннит; (—) — магнитная жидкость

Fig. 2. Results of thermal analysis of mannitol, magnetic fluid and magnetic fluid stabilized by mannitol

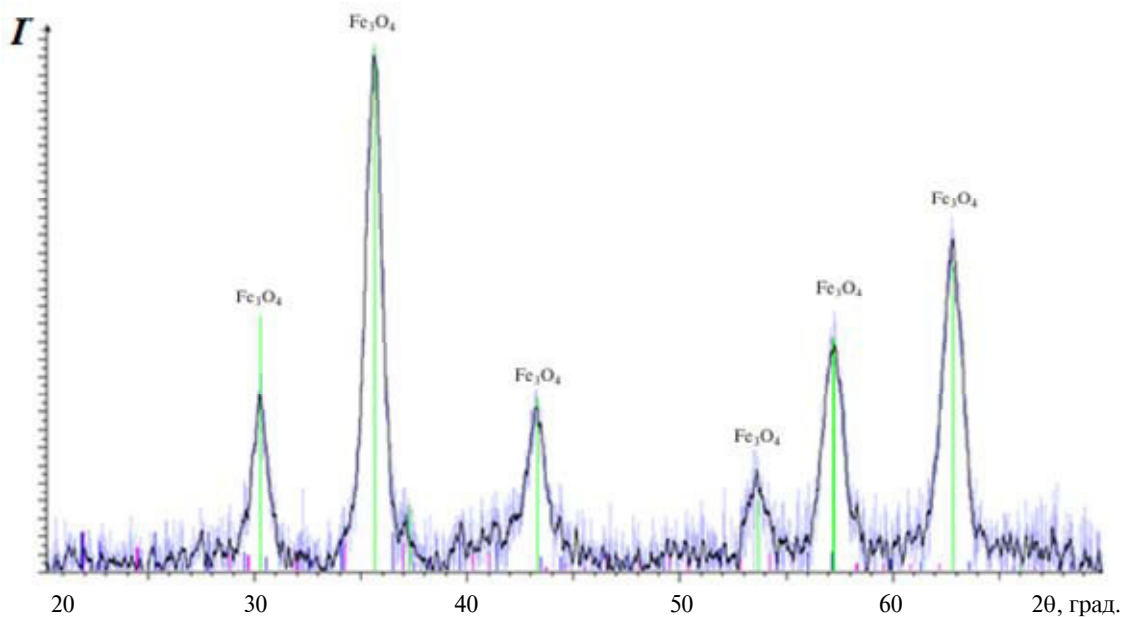


Рис. 3. Дифрактограмма сухого магнитного вещества

Fig. 3. The diffractogram of a dry magnetic substance

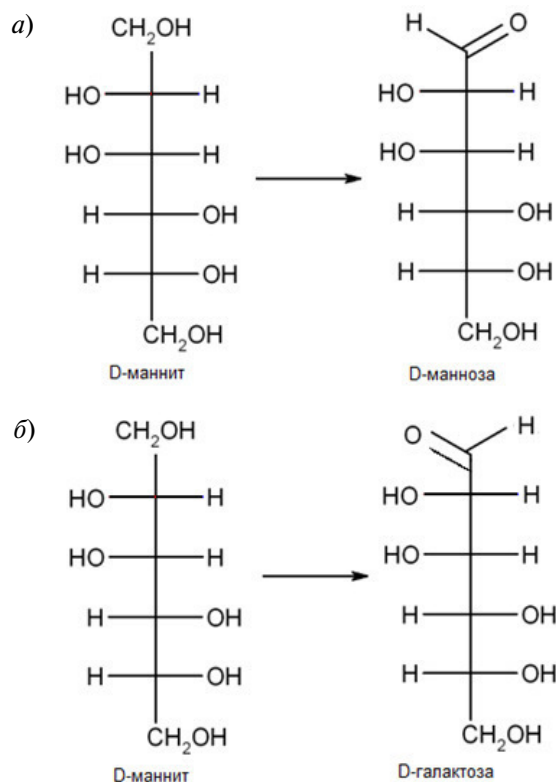


Рис. 4. Схемы разложения маннита на маннозу (а) и галактозу (б)

Fig. 4. Schemes of mannitol decomposition into mannose (a) and galactose (b)

Образцы сухого магнитного вещества были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФА

показал, что окисления Fe_3O_4 не произошло, а посредством РФЭС можно сделать вывод о частичном образовании Fe_2O_3 . Поскольку РФЭС – поверхностный метод исследования, а РФА дает результаты с более глубоких слоёв материала по сравнению с РФЭС, можно сделать предположение о том, что при термообработке до 160°C поверхностный слой Fe_3O_4 более активно окисляется до Fe_2O_3 . Установлено, что в исследуемых образцах наряду с Fe_3O_4 присутствует 20–30 % Fe_2O_3 от общего количества соединений оксидов железа в поверхностном слое. Чем больше площадь поверхностного слоя, тем выше в нем содержание Fe_2O_3 .

При термообработке МЖ до 240°C оставшаяся сухая масса содержала $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также произошло образование нестехиометрического оксида $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$ (рис. 5). Согласно [18] образование такого оксида происходит при термообработке магнетита при 500 K ($226,85^\circ\text{C}$) на воздухе, что согласуется с результатами проведенного эксперимента. Окисление магнетита, вероятнее всего, связано с плавлением оболочки маннита ($T_{\text{пл}} = 166^\circ\text{C}$), который защищал НЧ магнетита от окисления, и переходом в сахара с последующим их разложением, о чем свидетельствовал сладковатый запах, который выделялся при повышенных температурах.

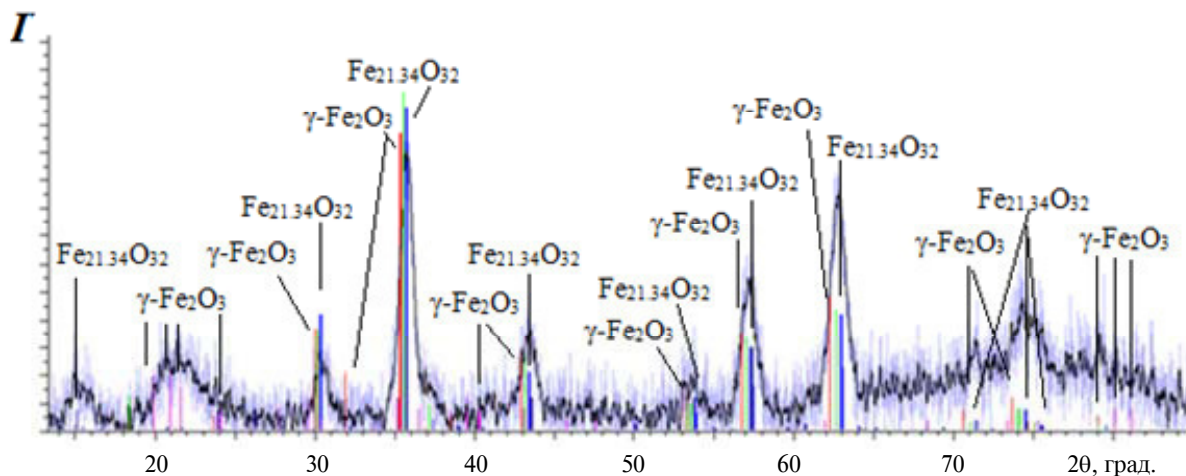


Рис. 5. Дифрактограмма магнитной жидкости после температурной обработки при 240°C в атмосфере воздуха

Fig. 5. Diffractogram of a magnetic fluid after temperature treatment at 240°C in an air atmosphere

Исходя из результатов эксперимента можно утверждать, что при термообработке МЖ в атмосфере воздуха при 240 °С происходит превращение маннита в сахара и окисление магнетита до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и до $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$.

Заключение

Проведено подробное изучение влияния температуры на свойства системы « Fe_3O_4 – маннит – вода», представляющей собой стабилизированную маннитом магнитную жидкость на водной основе. Показано, что температура существенным образом влияет на стабильность данной системы в связи с возможными процессами окисления оксида железа и, тем самым, уменьшением содержания в составе МЖ магнетита, а также переходом маннита в сахара. На основании РФЭС и РФА можно

сделать вывод, что термообработанные магнитные частицы при 160 °С покрываются слоем $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при более высоких температурах (240 °С) происходит практически полное окисление магнетита до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$. Маннит по причине своей температурной неустойчивости в результате термообработки переходит в сахара (маннозу и галактозу). Таким образом, введение стабилизатора маннита в магнитную жидкость Fe_3O_4 сдвигает деградацию магнитной жидкости в сторону больших температур. Однако защита стабилизированных магнитных частиц от окисления эффективна примерно до 160–170 °С, то есть ниже температуры плавления маннита (166 °С), и защитные свойства маннита как стабилизатора существенно снижаются, но не пропадают полностью вплоть до 240 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Улих Г. Химическая термодинамика. Введение в учение о химическом сродстве и равновесиях. Л.: Химтехиздат, 1933. 304 с.
2. Тюрикова И.А., Демидов А.И. Синтез магнитных наночастиц Fe_3O_4 на водной основе, стабилизированных олеиновой кислотой и маннитолом // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 410–417.
3. Espinosa A. [et. al.]. Duality of Iron Oxide Nanoparticles in Cancer Therapy: Amplification of Heating Efficiency by Magnetic Hyperthermia and Photothermal Bimodal Treatment // ACS Nano. 2016, 23,10(2). P. 2436–46.
4. Manuel Banobre-Lopez, Antonio Teijeiro, Jose Rivas. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment // Reports of Practical Oncology & Radiotherapy. Vol. 18. Iss. 6. P. 397–400.
5. Velavan P., Karuppusamy C., Venkatesan P. Nanoparticles as Drug Delivery Systems // J. Pharm. Sci. & Res. 2015. Vol. 7(12). P. 1118–1122.
6. Ochonski W. Sliding bearings lubricated with magnetic fluids // Industrial Lubrication and Tribology. 2007. Vol. 59. Iss. 6. P. 252–265.
7. Bolotov A.N., Gorlov I.V., Novikov V.V. Nanodispersed Ferrofluid Oil Lubricity Improvement with Processing Methods // Procedia Engineering. 2017. No. 206. P. 606–610.
8. Pavel Janos et al. Composite Fe_3O_4 /Humic Acid Magnetic Sorbent and its Sorption Ability for Chlorophenols and some other Aromatic Compounds // Separation Science and Technology. 2013. 48. P. 2028–2035.
9. Feng Wu [et al.]. New Synthesis of a Foamlike Fe_3O_4 /C Composite via a Self-Expanding Process and Its Electrochemical Performance as Anode Material for Lithium-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. No. 6 (21). P. 19254–19264.
10. Findlay A. The solubility of mannitol, picric acid and anthracene // J. Chem. Soc., Trans. 1902. Vol. 81. P. 1217.
11. Braham J.M. Some physical properties of mannite and its aqueous solutions // J. Am. Chem. Soc. 1919. Vol. 42. P. 1710.
12. Seidell A. Solubilities of inorganic and metal organic compounds: a compilation of quantitative solubility data from the periodical literature, 3 Ed. New York: Van Nostrand Company, 1953. 912 p.
13. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. 6-е изд., стереотип. / Под ред. П.Г.Сергеева. Т. 1. М.: ГХИ, 1954. 795 с.
14. Barone G. [et al.]. Enthalpies and entropies of sublimation, vaporization and fusion of nine polyhydric alcohols // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. Vol. 86(1). P. 75–79.

15. **Domalski E.S., Hearing E.D.** Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Volume 3 // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1996. Vol. 25(1).

16. **Sole A. [et al.]**. Thermal stability test of sugar alcohols as phase change materials for medium temperature energy storage application // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 48. P. 436–439.

17. **Kumaresan G., Velraj R., Iniyan S.** Thermal analysis of d-mannitol for use as phase change material for latent heat storage // *Journal of Applied Sciences*. 2011. Vol. 11. P. 3044–3048.

18. **Shmakov [et al.]**. Vacancy Ordering in $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$: Synchrotron X-ray Powder Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy Studies // *J. Appl. Crystallogr.* 1995. Vol. 28. P. 141

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТЮРИКОВА Ирина Андреевна – инженер Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: polatayko_irina@spbstu.ru

ДЕМИДОВ Александр Иванович – доктор химических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: demidov1902@gmail.com

Дата поступления статьи в редакцию: 09.07.2018

REFERENCES

[1] **Iih G.** Himicheskaja termodinamika. Vvedenie v uchenie o himicheskom srodstve i ravnovesijah. L.: Himtehizdat, 1933. 304 s. (rus.)

[2] **Tyurikova I.A., Demidov A.I.** Synthesis of Water-Based Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles, Stabilized by Oleic Acid and Mannitol. *Inorganic Materials*. 2017. Vol. 53. No. 4. P. 413–418.

[3] **Espinosa A. [et. al.]**. Duality of Iron Oxide Nanoparticles in Cancer Therapy: Amplification of Heating Efficiency by Magnetic Hyperthermia and Photothermal Bimodal Treatment. *ACS Nano*. 2016, 23,10(2). P. 2436–46.

[4] **Manuel Banobre-Lopez, Antonio Teijeiro, Jose Rivas.** Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*. Vol. 18. Iss. 6. P. 397–400.

[5] **Velavan P., Karuppusamy C., Venkatesan P.** Nanoparticles as Drug Delivery Systems. *J. Pharm. Sci. & Res.* 2015. Vol. 7(12). P. 1118–1122.

[6] **W. Ochonski.** Sliding bearings lubricated with magnetic fluids. *Industrial Lubrication and Tribology*. 2007. Vol. 59. Iss. 6, P. 252–265.

[7] **Bolotov A.N., Gorlov I.V., Novikov V.V.** Nanodispersed Ferrofluid Oil Lubricity Improvement with Processing Methods. *Procedia Engineering*. 2017. No. 206. P. 606–610.

[8] **Pavel Janos et al.** Composite Fe_3O_4 /Humic Acid Magnetic Sorbent and its Sorption Ability for Chlorophenols

and some other Aromatic Compounds. *Separation Science and Technology*. 2013. 48. P. 2028–2035.

[9] **Feng Wu [et al.]**. New Synthesis of a Foamlite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ Composite via a Self-Expanding Process and Its Electrochemical Performance as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. No. 6 (21). P. 19254–19264.

[10] **Findlay A.** The solubility of mannitol, picric acid and anthracene. *J. Chem. Soc., Trans.* 1902. Vol. 81. P. 1217.

[11] **Braham J.M.** Some physical properties of mannite and its aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 1919. Vol. 42. P. 1710.

[12] **Seidell A.** Solubilities of inorganic and metal organic compounds: a compilation of quantitative solubility data from the periodical literature, 3 Ed. New York: Van Nostrand Company, 1953. 912 p.

[13] **Chichibabin AE** The basic principles of organic chemistry. 6 th ed., The stereotype. / Edited by PG Sergeev. T. 1. M.: GHI, 1954. 795 p. (rus.)

[14] **Barone G. [et al.]**. Enthalpies and entropies of sublimation, vaporization and fusion of nine polyhydric alcohols. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. Vol. 86(1). P. 75–79.

[15] **Domalski E.S., Hearing E.D.** Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Volume 3. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1996. Vol. 25(1).

[16] **Sole A. [et al.]**. Thermal stability test of sugar alcohols as phase change materials for medium temperature energy storage application. *Energy Procedia*. 2014. Vol. 48. P. 436–439.

[17] **Kumaresan G., Velraj R., Iniyan S.** Thermal analysis of d-mannitol for use as phase change material

for latent heat storage. *Journal of Applied Sciences*. 2011. Vol. 11. P. 3044–3048.

[18] **Shmakov [et al.]**. Vacancy Ordering in [gamma]-Fe₂O₃: Synchrotron X-ray Powder Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy Studies. *J. Appl. Crystallogr.* 1995. Vol. 28. P. 141

THE AUTHORS

TYURIKOVA Irina A. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: polatayko_irina@spbstu.ru

DEMIDOV Aleksandr I. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: demidov1902@gmail.com

Received: 09.07.2018