ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.138

ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ $M_2(WO_4)_3|WO_3 (M = Sm, Gd)$

© 2019 г. А. Ф. Гусева^{*a*}, Н. Н. Пестерева^{*a*,*}, Д. А. Лопатин^{*a*}, Е. Л. Востротина^{*a*}, Д. В. Корона^{*a*}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru Поступила в редакцию 08.05.2018 г.

Получены новые данные по распространению оксида вольфрама по границам зерен $M_2(WO_4)_3$ (M = Sm, Gd) в электрическом поле. Установлено, что миграция оксида вольфрама происходит в ани-

онной форме ($WO_4^{2^-}$) и приводит к образованию двухфазного композита ($1 - \phi$) $M_2(WO_4)_3 - \phi WO_3$ (ϕ – объемная доля WO_3 в композите; M = Sm, Gd). СЭМ-ЭДА-исследования показали существенное обогащение зерен вольфраматов самария и гадолиния в композитах оксидом вольфрама, что привело к заключению об образовании на межфазной границе $M_2(WO_4)_3|WO_3$ поверхностной микрофазы предположительного состава $Sm_2W_6O_{21}$ ($Gd_2W_6O_{21}$). Исследования электротранспортных свойств композита 0.87Sm₂(WO_4)₃–0.13WO₃ показали, что он обладает кислородно-ионной проводимостью, на порядок превосходящей проводимость $Sm_2(WO_4)_3$. Композитный эффект увеличения ионной проводимости обсужден в рамках модели образования связнодисперсной системы максвелловского типа, в которой пленка неавтономной поверхностной высокопроводящей фазы играет роль связывающей матрицы.

Ключевые слова: электроповерхностный перенос, поверхностная фаза, композитный эффект **DOI:** 10.1134/S0044453719020158

Явление твердофазного растекания, т.е. распространение одного твердого вещества **A** по поверхности другого **B**, достаточно хорошо исследовано и описано в литературе [1–11]. Движущей силой этого процесса является разница поверхностных энергий (α) контактирующих веществ. Если

$$\alpha_{\rm A} < \alpha_{\rm B}, \tag{1}$$

то термодинамически выгодно распространение вещества \mathbf{A} – диффузанта по поверхности вещества \mathbf{B} , выполняющего роль подложки [2].

В результате поверхность вещества **В** покрывается тонкой пленкой **A**, что приводит к понижению поверхностной энергии системы. Если подложка **B** является пористым поликристаллическим материалом, то при втягивании диффузанта на его внутреннюю поверхность образуется двухфазный композит с матричной распределенной структурой, в котором оба вещества **A** и **B** макроскопически химически инертны и сохраняют многие из индивидуальных свойств [12–16].

Твердофазное растекание, как было показано в работах [12–16], значительно ускоряется при наложении градиента электрического потенциала на пару брикетов диффузант–подложка. Это явление получило название "электроповерхностный перенос" (ЭПП).

Явление ЭПП было детально исследовано для систем MWO_4 – WO_3 (M – Ca, Sr, Ba) в [12–15], $M_2(WO_4)_3$ – WO_3 (M = In, Sc, Eu) в работе [16]. Эксперименты проводили в ячейке

$$(-)Pt|WO_3|M_x(WO_4)_y|WO_3|Pt(+).$$
 (2)

Было установлено, что втягивание оксида вольфрама в брикет вольфрамата двух- или трехвалентного металла происходит со стороны катода: масса катодного брикета оксида вольфрама уменьшалась, а масса брикета вольфрамата металла увеличивалась. При этом изначально бесцветный MWO₄ (или M₂(WO₄)₃) приобретал зеленую окраску, характерную для WO₃, со стороны катода. На основе этих результатов, авторы [12– 16] сделали вывод, что миграция оксида вольфрама по поверхности MWO₄ (или M₂(WO₄)₃) проис-

ходит в отрицательно заряженной форме (WO_4^{2-}). В результате втягивания оксида вольфрама на внутреннюю поверхность керамики MWO_4 (или $M_2(WO_4)_3$) образуется двухфазный композит, состоящий из вольфамата металла и WO_3 .

Исследования композита методами РФЭС, РФЛА, ВТРФА показали существенное обогащение поверхности зерен вольфрамата щелочноземельного металла оксидом вольфрама: атомное соотношение W/M \approx 2. На основании этих данных в работах [12–15] сделан вывод о том, что в ходе электроповерхностного переноса на межфазной границе MWO₄|WO₃ образуется неавтономная поверхностная фаза "MW-s" предположительного состава MW₂O₇, существование которой в объеме термодинамически невозможно (на фазовой диаграмме MO–WO₃ она отсутствует).

Представления об образовании квазифаз сложного состава на границах зерен керамики развиты также в работах [17, 18]. Исследования свойств поверхностных квазифаз показало, что они обладают повышенными транспортными и реакционными свойствами. Так, Пшера и Хауф-фе [18] наблюдали увеличение электропроводности ZnWO₄, пропитанного WO₃, на два порядка.

Образование неавтономной поверхностной микрофазы "MW-s", по мнению авторов [19–21], является причиной высокой кислородно-ионной проводимости композитов $(1 - \varphi)$ MWO₄- φ WO₃ (M = Ca, Sr, Ba) полученных методом механического смешения. В работах [19–21] показано, что добавление 1–2% WO₃ к MWO₄ приводит к увеличению ионной проводимости более чем на два порядка по сравнению с исходным вольфраматом, т.е. имеет место "композитный эффект" [22]. Авторами [19–21] предложена концепция формирования композита с матричной распределенной структурой (максвелловского типа) [23] путем твердофазного растекания оксида вольфрама по границам зерен матрицы MWO₄.

Таким образом, исследования процессов твердофазного растекания (в частности, электроповерхностного переноса) в двухфазных системах в отсутствии химического взаимодействия имеют самостоятельную ценность как для формирования представлений о механизме образования композитов, так и прогностических целей, т.е. для оценки возможности появления "композитного эффекта" в исследуемых системах. Другое немаловажное применение электроповерхностного переноса — это использование данного процесса как метода синтеза композитов с матричной распределенной структурой.

Исследование явлений твердофазного растекания и электроповерхностного переноса в системах $M_2(WO_4)_3$ – WO_3 (M = Sm, Gd) ранее не проводились. Между тем, установлено [24, 25], что Sm₂(WO₄)₃ и Gd₂(WO₄)₃, во-первых, являются кислород-ионными проводниками, во-вторых, имеют структуру "дефектного шеелита" [26, 27], сходную со структурой вольфраматов щелочноземельных металлов. Все вышеизложенное дает основание ожидать появления "композитного эффекта" в системах $M_2(WO_4)_3$ – WO_3 (M = Sm, Gd).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования

В настоящей работе были использованы порошки $M_2(WO_4)_3$ (M = Sm, Gd), синтезированные по керамической технологии в соответствии с уравнением:

$$M_2O_3 + 3WO_3 \rightarrow M_2(WO_4)_3, \tag{3}$$

при ступенчатом повышении температуры от 700 до 1000° C для $Sm_2(WO_4)_3$ и до 1100° C для $Gd_2(WO_4)_3$, с выдержкой на каждой стадии – 48 ч.

В промежутках между отжигами образцы перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта. Далее производили брикетирование образцов $M_2(WO_4)_3$ и WO_3 на ручном гидравлическом прессе. Брикеты диаметром 10 мм и толщиной 2 мм спекали 24 ч при температурах $850^{\circ}C - WO_3$, $1000^{\circ}C - Sm_2(WO_4)_3$ и $1100^{\circ}C - Gd_2(WO_4)_3$, и затем шлифовали до получения плоскопараллельных поверхностей.

Относительную плотность брикетов определяли исходя из их геометрических параметров и массы. Относительная плотность вольфрамата самария составила 77%, а вольфрамата гадолиния – 89%.

Однофазность вольфраматов самария и гадолиния контролировали методом РФА на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с Си K_{α} -излучением. Полученные рентгенограммы были обработаны с помощью FullProf Suite с точностью определения – 5%.

Композит $0.87 \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.13 \text{WO}_3$ получали путем механического смешивания порошков Sm₂(WO₄)₃ и WO₃. Образцы прессовали под давлением 640 кг см⁻² в брикеты диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, которые затем спекали при 900°C в течение 10 ч.

Экспериментальные методики

Электропроводность композита $0.87 \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ — 0.13WO₃ была измерена методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Immittance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 400–900°С.

Зависимость проводимости от парциального давления кислорода P_{O_2} измерялась в изотермических условиях. Давление кислорода устанавливали и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе ZrO_2 (Y_2O_3).

ТГ- и ДСК-измерения проводились с использованием устройства STA 409 PC *Luxx* (NETZSCH).

Эксперименты по втягиванию оксида вольфрама в керамику вольфраматов самария и гадолиния под действием электрического поля проводили в электрохимической ячейке

$$(-)Pt |WO_3| M_2(WO_4)_3 |WO_3| Pt(+) (M = Sm, Gd),$$
(4)

при температуре 880°С. Температура в печи в процессе отжига поддерживалась с помощью регулятора "ТР Варта ТП-403" и контролировалась термопарой ПП. Эксперименты проводили в гальваностатическом режиме; сила тока, пропускаемого через ячейку (4), составляла 1 мА. Количество электричества варьировалось в широких пределах (18–173 Кл). Напряжение на ячейку (4) подавали от источника питания Б5-49.

Контроль за развитием процесса осуществляли по изменению массы контактирующих брикетов. Взвешивание проводили до и после отжига на аналитических весах Sortorius с точностью до 0.0001 г. Исследования морфологии и элементного состава поверхностей и сколов брикетов $M_2(WO_4)_3$ (M = Sm, Gd) после экспериментов по ЭПП были выполнены методом сканирующей электронной микроскопии в совокупности с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДА) на электронном микроскопе AURIGA Cross Beam (Carl Zeiss NTS).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электроповерхностный перенос в системах $M_2(WO_4)_3 - WO_3$ (M = Sm, Gd)

При пропускании электрического тока через ячейку (4) во всех экспериментах происходило уменьшение массы брикетов WO₃ и увеличение массы брикета $M_2(WO_4)_3$, (M = Sm, Gd). Во всех опытах убыль массы катодного брикета WO₃ была существенно больше, чем анодного, что свидетельствует о миграции оксида вольфрама в анионной форме (WO₄²⁻). Типичная диаграмма изменения масс брикетов ячейки (4) представлена на рис. 1.

Как видно из диаграммы, увеличение массы брикета $M_2(WO_4)_3$ меньше, чем суммарная убыль массы брикетов WO_3 , что объясняется летучестью оксида вольфрама (давление паров WO_3 при 880°С составляет 2.0×10^{-11} атм. [28]) и длительностью экспериментов (от 24 до 48 ч). Для оценки массы WO_3 , сублимировавшего за время проведения эксперимента, был проведен контрольный опыт: предварительно взвешенный брикет оксида вольфрама такой же массы, как в эксперименте



Рис. 1. Диаграммы изменения масс брикетов в ячейке (4) после экспериментов по $\Im\Pi\Pi$, $t = 880^{\circ}$ C.

по ЭПП, отжигали в печи в течение 24 ч при 880°С. Убыль массы брикета WO₃ составила 0.0014 г, что близко к разнице изменения масс $Sm_2(WO_4)_3$ и WO₃ (0.0013 г) при Q = 18 Кл, $\tau = 24$ ч.

Контактные поверхности брикетов вольфраматов самария и гадолиния, изначально бесцветные, после пропускания электрического тока через ячейку (4) приобретали зеленую окраску, характерную для WO₃. На сколах брикетов $M_2(WO_4)_3$ со стороны катода фиксировали образование зеленого слоя, толщина которого увеличивалась с ростом количества электричества, пропущенного через ячейку. Данные РФА сколов брикетов $M_2(WO_4)_3$ (M = Sm, Gd) после экспериментов по ЭПП показали наличие двух фаз вольфрамата самария (или гадолиния) и оксида вольфрама.

Изменение массы брикета $M_2(WO_4)_3$ (M = Sm, Gd) было прямо пропорционально количеству электричества, пропущенного через ячейку (4), рис. 2.

Анализ данных, приведенных на рис. 2. показывает, что интенсивность воздействия электрического поля на процесс втягивания WO₃ в керамику $Sm_2(WO_4)_3$ была существенно выше, чем в керамику Gd₂(WO₄)₃. При одинаковом количестве электричества (173 Кл) увеличение массы Sm₂(WO₄)₃ (0.0064 г) было приблизительно в 5 раз больше, чем Gd₂(WO₄)₃ (0.0012 г). Причина столь большой разницы скорости электроповерхностного переноса в исследуемых системах, вероятно. связана с различными электрическими свойствами непосредственно самих интерфейсов, а также с различной пористостью $Sm_2(WO_4)_3$ $Gd_2(WO_4)_3$. Как было установлено в работе [29], скорость ЭПП прямо пропорциональна пористости керамики, определяющей величину сечения для поверхностного переноса массы и заряда. Так как керамика $Sm_2(WO_4)_3$ более пористая (эффективная плотность 77%), чем Gd₂(WO₄)₃ (эффек-



Рис. 2. Зависимости изменения массы брикетов $Sm_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$ от количества электричества, пропущенного через ячейку (4), $t = 880^{\circ}C$.

тивная плотность 89%), то процесс втягивания оксида вольфрама в брикет вольфрамата самария происходит с большей скоростью.

СЭМ-изображение скола брикета $Sm_2(WO_4)_3$ после экспериментов по ЭПП (Q = 173 Кл) представлен на рис. 3, на котором видны вкрапления мелких зерен оксида вольфрама размером 1–3 мкм между крупными зернами (10–20 мкм) вольфрамата.

ЭДА-исследование скола брикетов М(WO₄)₃ (M = Sm, Gd) показало, что в результате миграции WO₃ поверхность зерен вольфраматов самария и гадолиния существенно обогащается оксидом вольфрама: атомное отношение W/Sm \approx 3, $W/Gd \approx 3.4$ (стехиометрическое соотношение W/Sm, W/Gd = 1.5). Этот результат свидетельствует об образовании поверхностной микрофаинтерфейсах $Sm_2(WO_4)_3|WO_3|$ зы на И Gd₂(WO₄)₃|WO₃ с предположительным составом Sm₂W₆O₂₁ и Gd₂W₆O₂₁. Гексавольфраматы самария и гадолиния отсутствуют на фазовых диаграммах Sm₂O₃-WO₃ и Gd₂O₃-WO₃ [30], но, вероятно, при определенных условиях могут образовываться на поверхности зерен Sm₂(WO₄)₃ и $Gd_2(WO_4)_3$. Следует отметить также, что образование полиоксоанинов характерно для вольфрама(VI) в водных растворах [31], и гексавольфрамат-ион W₆O₂₁⁶⁻ является одной из устойчивых форм в кислых водных растворах. В литературе также имеются сведения об образовании изополисоединений в твердофазных системах. Так, в порошковой смеси MoO₃ и γ-Al₂O₃ обнаружено, что после отжига в токе влажного кислорода про-





Рис. 3. СЭМ-изображения скола брикета $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ после экспериментов по ЭПП (Q = 173 Кл).

исходит образование фазы, содержащей гептамолибдат-ион $Mo_7O_{24}^{6-}$ [32].

Таким образом, в ходе электроповерхностного переноса в системах $M_2(WO_4)_3 - WO_3$ (M = Sm, Gd) образуется двухфазный композит, состоящий из Sm₂(WO₄)₃ (или Gd₂(WO₄)₃) и WO₃. Методом СЭМ-ЭДА была определена толщина слоя композита, а по прибыли массы Sm₂(WO₄)₃ pacсчитана объемная доля оксида вольфрама в композите. При Q = 112 Кл толщина слоя композита составила 0.06 мм, а изменение массы $Sm_2(WO_4)_3$ за счет "втягивания" в него WO₃ в ходе ЭПП – 0.0031 г. Из этих данных была рассчитана массовая, а затем объемная доля WO_3 в композите, которая составила 13 об. %. Поскольку оказалось затруднительным количественно отделить композит от "не пропитанной" оксидом вольфрама части брикета Sm₂(WO₄)₃, для исследования физико-химических свойств, был приготовлен композит такого же состава методом механического смешения соответствующих количеств Sm₂(WO₄)₃ и WO₃ с последующим прессованием и отжигом брикетов при 900°С.

Согласно данным ТГ-ДСК исследуемого композита масса образца неизменна во всем исследуемом температурном интервале, тепловых эффектов не обнаружено. Это свидетельствует о термодинамической стабильности композита во всей области исследуемых температур, а также хорошо согласуется с тем фактом, что диаграмма системы $Sm_2(WO_4)_3$ -WO₃ является простой эвтектической [30].

Методом электрохимического импеданса была исследована электропроводность композита $0.87 \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ — 0.13WO_3 в зависимости от температуры и давления кислорода в газовой фазе.

На политерме проводимости композита $0.87 Sm_2(WO_4)_3$ — $0.13WO_3$ в сравнении с политермами проводимости исходных компонентов — $Sm_2(WO_4)_3$ и WO₃, рис. 4 видно, что электропро-



Рис. 4. Политермы проводимости композита 0.87Sm₂(WO₄)₃-0.13WO₃, Sm₂(WO₄)₃ и WO₃.

водность композита более чем на порядок выше электропроводности матрицы $- \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$.

Рисунок 5 демонстрирует отсутствие зависимости проводимости исследуемого композита от давления кислорода в газовой фазе, что свидетельствует об ионном характере проводимости. Так как матрица, на основе которой получен композит, $Sm_2(WO_4)_3$, является кислородно-ионным проводником [24, 25], то с большой степенью вероятности можно предположить, что основными носителями заряда в композите $0.87Sm_2(WO_4)_3$ — $0.13WO_3$ являются ионы кислорода.

Таким образом, в системе $Sm_2(WO_4)_3$ – WO_3 имеет место композитный эффект: добавление полупроводника WO_3 к ионному проводнику $Sm_2(WO_4)_3$ приводит к увеличению кислородноионной проводимости более чем на порядок. Причиной возникновения высокой композитной проводимости, обоснованной в работах [19–21], является образование неавтономной, обогащенной оксидом вольфрама, ионо-проводящей поверхностной микрофазы "SmW-s" предположительного состава $Sm_2W_6O_{21}$ на границах зерен $Sm_2(WO_4)_3$.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили универсальность явления электро-поверхностного переноса оксида вольфрама по межзеренным границам вольфраматов. Миграция оксида вольфрама по границам зерен керамики $M_2(WO_4)_3$ (M = Sm, Gd) осуществляется в анионной форме (WO_4^{2-}) и приводит к образованию двухфазного композита с матричной распределенной структурой, в котором поверхностная фаза, обогащенная оксидом вольфрама, предположительного состава Sm₂W₆O₂₁ (Gd₂W₆O₂₁) играет роль связывающей матрицы. Образующийся



Рис. 5. Зависимости электропроводности композита $0.87 \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.13 \text{WO}_3$ от давления кислорода в газовой фазе.

композит обладает высокой кислородно-ионной проводимостью, более чем на порядок превосходящей проводимость исходного вольфрамата.

Авторы выражают искреннюю благодарность своим коллегам Селезневой Н.В. за проведение РФА, Кузнецову Д.К. за съемку СЭМ-ЭДА, Беловой К.Г. за проведение ТГ–ДСК-исследований.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России с использованием оборудования УЦКП "Современные нанотехнологии" УрФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гегузин Я.Е.* Диффузия по реальной кристаллической поверхности. Поверхностная диффузия и растекание. М.: Наука, 1969. С. 11.
- 2. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. М.: Энергоатомиздат, 1984. 124 с.
- 3. *Архаров В.И.* // Труды института физики металлов. 1946. № 8. С. 54.
- 4. *Back T., Ziolkovski T.* // Bull. Acad. Polon. Ser. Cei. Chim. 1974. V. 4. № 4. P. 333.
- Haber D. // Pure and applied chemistry. 1984. V. 56. № 12. P. 1663.
- 6. Youchang X., Linlin G., Yingjun L. // Proceedings of a Symposium, Brunel University. Uxbridge. 1984. P. 139.
- 7. Кононюк И.Ф., Вашук В.В., Пацей В.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. № 11 (2). С. 278.
- Стрелов К.К., Каменских В.А., Гилев Ю.П. // Журн. физ. химии. 1988. № 62 (4) С. 1074.
- 9. Нейман А.Я., Шиятова М.В., Карпов С.Г., Костиков Ю.П. // Поверхность. 1996. № 11. С. 20.
- 10. *Нейман А.Я., Утюмов В.Ю., Карпов С.Г. и др.* // Там же. 2000. № 3. С. 52.
- Быховский А.И. Растекание. К.: Наукова Думка, 1983. 190 с.

- 12. *Neiman A.Ya., Konisheva E.Yu. //* Solid State Ionics. 1998. V. 110. P. 121.
- 13. *Нейман А.Я. //* Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 3119.
- 14. Neiman A.Ya., Uvarov N.F., Pestereva N.N. // Solid State Ionics. 2007. V. 177. P. 3361.
- 15. *Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Ципис Е.В. //* Электрохимия. 2007. Т. 4. С. 704.
- 16. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Поташникова А.В., Шуняев К.Ю. // Там же. 2007. Т. 43. С. 749.
- 17. *Костиков Ю.П., Леонов А.И.* // Поверхность. 1983. Т. 5. С. 84.
- Pschera K., Haifte K. // Z. Anorg. Aleg. Chem. 1951. b. 264. P .217.
- Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Шарафутдинов А.Р., Костиков Ю.П. Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 680.
- Пестерева Н.Н., Жукова А.Ю., Нейман А.Я. Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 1379.
- 21. Нейман А.Я., Карапетян А.В., Пестерева Н.Н. // Там же. 2014. Т. 50. С. 66.
- 22. *Liang C.C.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 1289.

- 23. *Укше Е.А., Букун Н.Г.* Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
- 24. Pestereva N., Guseva A., Vyatkin I., Lopatin D. // Solid State Ionics. 2017. V. 301. P. 72.
- 25. Пестерева Н.Н., Вяткин И.А., Лопатин Д.А., Гусева *А.Ф.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 1213.
- Евдокимов А.А., Евремов В.А., Трунов В.К. Соединения редкоземельных элементов, молибдатов, вольфратов. М.: Наука, 1991. 261 с.
- 27. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
- 28. *Самсонов Г.В.* Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978. 471 с.
- 29. *Нейман А.Я., Конышева Е.Ю*. Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 272.
- Григорьева Л.Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справ. вып. 5. Двойные системы. Ч. 4. Л.: Наука, 1989. С. 284.
- Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Т. З. Химия переходных элементов. М.: Академия, 2007. 352 с.
- Leyrer J., Margraf R., Taglauer E., Knozinger H. Surf. Sci. 1988. V. 201. P. 603.