

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И СООТНОШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe–Co

© 2021 г. А. А. Васильев<sup>1,2\*</sup>, Э. Л. Дзидзигури<sup>1</sup>, М. Н. Ефимов<sup>2</sup>,  
Д. Г. Муратов<sup>1,2</sup>, Г. П. Карпачева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: raver.vasiljev@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020;  
после доработки 17.06.2020;  
принята в печать 22.06.2020

Металл-углеродные наноконпозиты, структура которых представляет собой углеродную матрицу с равномерно распределенными в ней наночастицами твердого раствора Fe–Co, синтезированы путем пиролиза прекурсора на основе хитозана и нитратов железа и кобальта под действием инфракрасного излучения в диапазоне температур 500–700 °С. Методом рентгеновской дифракции изучены особенности формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в зависимости от условий синтеза и соотношения металлов в системе. По экспериментально определенным значениям параметров решетки была проведена оценка состава формирующихся биметаллических наночастиц Fe–Co. Морфология и дисперсность металлических наночастиц исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведен элементный анализ исследуемых образцов.

*Ключевые слова:* металл-углеродный наноконпозит, биметаллические наночастицы Fe–Co, хитозан, ИК-излучение.

DOI: 10.31857/S0207401X21060157

### ВВЕДЕНИЕ

Наноконпозиты на основе углеродных материалов и металлических наночастиц привлекают все большее внимание исследователей в связи с многообразием и уникальностью проявляемых ими физико-химических свойств и, как следствие, широким разнообразием их практического применения. Металл-углеродные наноконпозиты, включающие в себя наночастицы Fe и Co, перспективны при использовании их в качестве катализаторов [1–4], сорбентов для очистки сточных вод [5, 6], при создании радиопоглощающих покрытий [7, 8], а также в медицине в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии и средств доставки терапевтических препаратов [9].

Наряду с широко используемыми синтетическими полимерами в качестве прекурсора углеродной матрицы большое внимание в последнее время уделяют природному полимеру хитозану (ХТ), представляющему собой частично дезацетилированное производное другого природного

полимера – хитина [10–14]. Это обусловлено тем, что хитин широко распространен в природе и является возобновляемым сырьевым ресурсом. Помимо этого, хитозан обладает рядом уникальных свойств, среди которых выделяются биосовместимость, биоразлагаемость, отсутствие токсичных продуктов разложения при пиролизе, а также образование в его структуре протяженных участков сопряженных связей, которые за счет делокализации  $\pi$ -электронов облегчают перенос заряда, что, в свою очередь, способствует взаимодействию каталитически активных центров с реагентами.

Ранее нами было показано, что биметаллические наночастицы Fe–Co, диспергированные в матрице карбонизованного хитозана под действием ИК-излучения (далее – ИК-ХТ), демонстрируют высокую каталитическую активность в синтезе Фишера–Тропша [15]. В связи с тем, что размерный фактор и состав наночастиц играют ключевую роль в катализе [16], крайне важной является задача определения параметров процесса синтеза, оперирование которыми обеспечивает

возможность контроля размеров наночастиц и их состава в металл-углеродных нанокompозитах. Таким образом, целью данной работы было изучение влияния соотношения металлов в прекурсорах нанокompозитов и температуры синтеза на фазообразование, морфологию и дисперсность биметаллических наночастиц Fe–Co, распределенных в углеродной матрице на основе хитозана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металл-углеродные нанокompозиты на основе ИК-ХТ и биметаллических наночастиц Fe–Co (далее – ИК-ХТ/Fe–Co) синтезировали одностадийным методом, заключающимся в термической обработке прекурсора под действием ИК-излучения. Последний получен в результате сушки совместного раствора полимера и солей металлов. В работе использовался промышленный хитозан (500 кДа) производства ЗАО “Биопрогресс” (Россия), синтезированный путем щелочного дезацетилирования крабового хитина (степень дезацетилирования ~83%).

Совместный раствор ХТ и солей металлов ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) получали в водном 2%-ном растворе уксусной кислоты. Высушенный остаток (прекурсор) подвергался предварительной температурной обработке под действием ИК-излучения на воздухе при температуре 150°C в течение 15 мин с последующим основным отжигом в инертной атмосфере (азот марки ОСЧ) до температур 500, 600 и 700°C с выдержкой при фиксированной температуре в течение 2 мин. Температурная обработка осуществлялась в лабораторной установке ИК-нагрева [17] в непрерывном режиме со скоростью нагрева 50°C/мин. Мольные соотношения металлов Fe : Co в прекурсорах составляли 9 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 9. Общее содержание металла составляло 20 мас.% от массы полимера.

Морфология металл-углеродных нанокompозитов исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 компании JEOL (Япония). По результатам измерения размеров металлических наночастиц по микрофотографиям построены гистограммы распределения частиц по размерам.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре “Дифрей-401” (Россия) с использованием  $\text{Cr}(K_\alpha)$ -излучения с фокусировкой по Бреггу–Брентано при комнатной температуре. На основании рентгенодифракционных данных по методике Селиванова–Смылова [18] построены распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам для наночастиц сплава Fe–Co и рассчитаны их средние размеры. Методом рентгенофлуоресцентного анализа был определен элементный состав и было проведено элементное картирова-

ние образцов на рентгеновском аналитическом микроскопе РАМ-30μ (Россия).

Исследование химического состава образцов и определение валентного состояния металлов осуществлялись на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РНІ 5500 VersaProbe II (Япония) с монохроматическим источником рентгеновского излучения  $\text{Al}(K_\alpha)$ . Для очистки поверхности порошков от адсорбированных примесей использовали кластерную пушку GCIB 2500Ag в стандартном рабочем режиме (энергия – 2 кэВ, растр –  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ ) со скоростью травления 0.25 нм/мин. Время травления составляло 5 мин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе синтеза металл-углеродных нанокompозитов путем термической обработки прекурсора под действием ИК-излучения в полимере происходят термические превращения, сопровождающиеся выделением различных продуктов разложения, в том числе водорода и монооксида углерода, которые способствуют восстановлению металлов [19]. Таким образом, в процессе ИК-пиролиза прекурсора на основе хитозана и солей металлов происходит одновременное восстановление металлов и формирование углеродного носителя.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия является одним из наиболее простых, точных и экономичных аналитических методов для определения химического состава (от натрия до урана) различных типов материалов. Это неразрушающий и надежный метод с достаточно простыми требованиями к пробоподготовке, который подходит для различных типов образцов, в том числе и порошкообразных.

Перед началом исследования была проведена съемка фонового спектра с целью исключения элементов, фиксируемых детектором от системы фокусировки прибора. В результате при расчете состава синтезированных образцов не учитывались энергии таких фоновых элементов, как Mo, Nb, Ni, Cr, Cu, Zn и Ar.

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр образца ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 1), синтезированного при 500°C, а в табл. 1 приведены результаты элементного анализа всех исследуемых материалов. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что элементный состав синтезированных металл-углеродных нанокompозитов оказался близким к заданному.

Фазовый состав биметаллических наночастиц определялся по результатам рентгеновской дифракции. Для идентификации фаз использовалась база данных PDF-2 международного центра дифракционных данных (ICDD) [20].

На рис. 2 представлены дифрактограммы исследуемых металл-углеродных нанокompозитов с

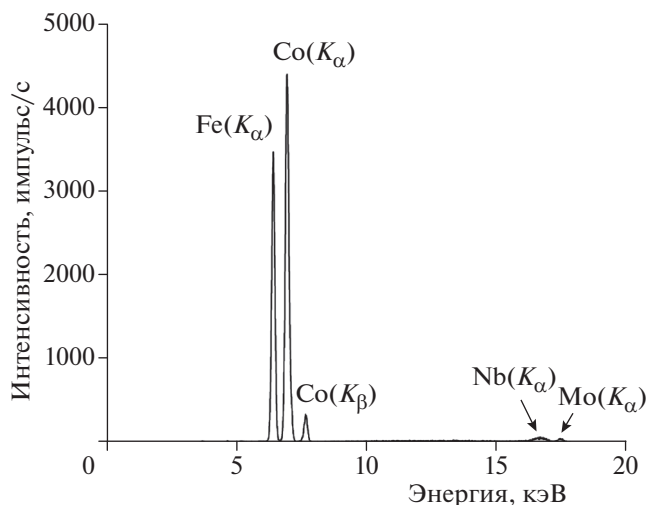


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 1), синтезированного при 500 °С.

разным заданным соотношением Fe и Co в системе. Для лучшего визуального восприятия рентгенограммы смещены относительно друг друга по оси интенсивности. Из анализа дифрактограмм видно, что во всех образцах произошло полное восстановление металлов с формированием твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК-решетки  $\alpha$ -Fe.

Начиная с температуры синтеза 600 °С, на рентгенограммах появляется пик отражения, соответствующий графиту ( $2\theta \approx 39^\circ$ ), что свидетельствует о формировании графитоподобной структуры. С ростом температуры синтеза относительная интенсивность пика растет, что указывает на более глубокую карбонизацию полимера и структурирование углеродной матрицы.

В работе [15], посвященной исследованию формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co с равным заданным соотношением металлов в зависимости от температуры синтеза (300–800 °С), полное восстановление металлов с формированием твердого раствора происходило при температуре синтеза 500 °С. Начиная с 700 °С, на рентгенограммах образцов появлялся интерференционный максимум, соответствующий фазе  $\beta$ -Co.

Для образцов нанокompозитов с соотношением металлов Fe : Co, равным 9 : 1 (рис. 2а), помимо твердого раствора присутствует небольшая доля фазы карбида железа  $Fe_3C$ . Данного количества кобальта в системе оказывается недостаточно для полного подавления карбидизации железа. Предполагается, что фаза  $Fe_3C$  формируется на внешних слоях биметаллических наночастиц Fe–Co.

В образцах с соотношением Fe : Co, равным 1 : 3 (рис. 2в), помимо твердого раствора Fe–Co с ОЦК-решеткой, формируется высокотемпературная фаза кобальта ( $\beta$ -Co), которая, вероятнее всего, представляет собой твердый раствор железа в кобальте

на основе ГЦК-решетки кобальта. Необходимо отметить, что с ростом температуры синтеза доля ГЦК-фазы увеличивается. Данное заключение сделано на основании факта уменьшения разницы площадей относительных интерференционных максимумов отражения двух фаз с ростом температуры синтеза.

Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов ИК-ХТ/Fe–Co

Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °С	Содержание элементов, ат. %	
		Fe	Co
9 : 1	500	90	10
	600	88	12
	700	88	12
3 : 1	500	77	23
	600	77	23
	700	75	25
1 : 1	500	51	49
	600	53	47
	700	53	47
1 : 3	500	22	78
	600	26	74
	700	22	78
1 : 9	500	8	92
	600	9	91
	700	8	92

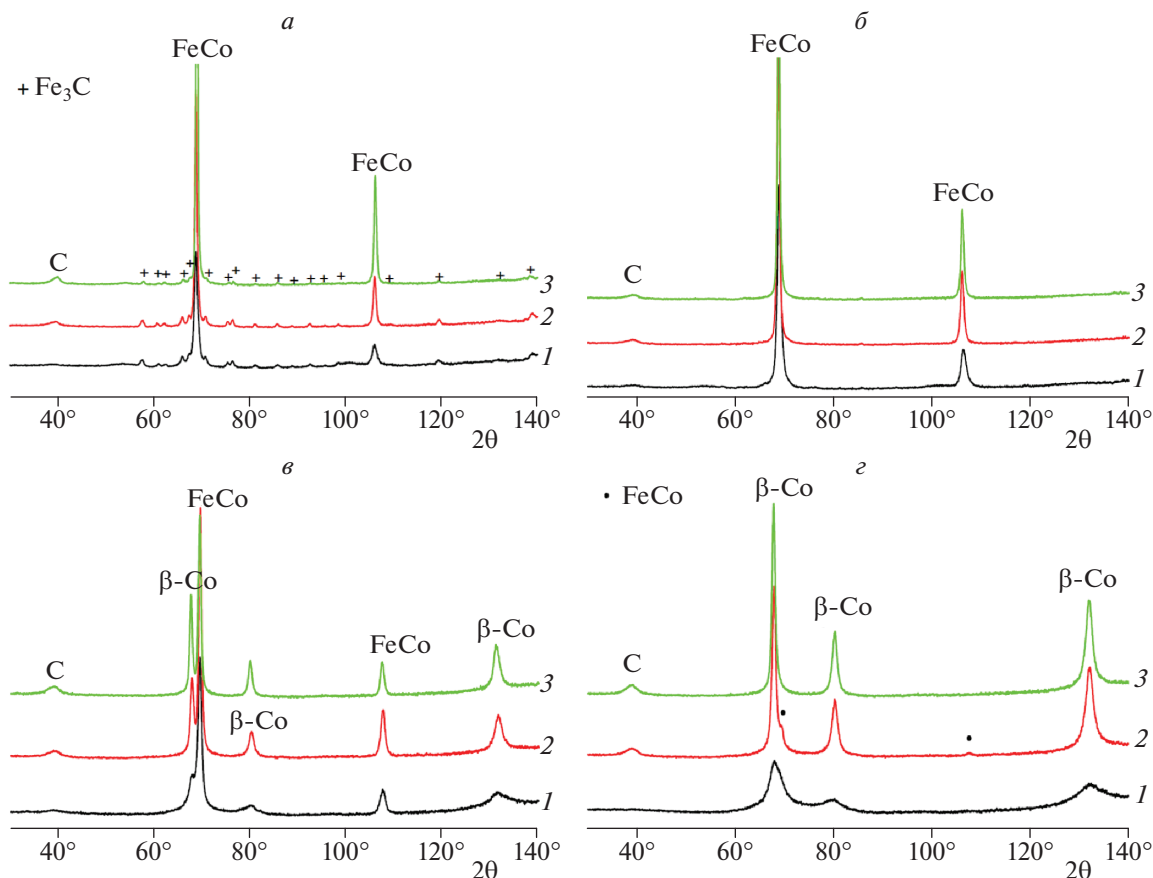


Рис. 2. Дифрактограммы нанокompозитов ИК-ХТ/Fe–Co, синтезированных при 500 °C (1), 600 °C (2) и 700 °C (3) со следующим соотношением металлов: Fe : Co: а – 9 : 1, б – 3 : 1, в – 1 : 3, г – 1 : 9.

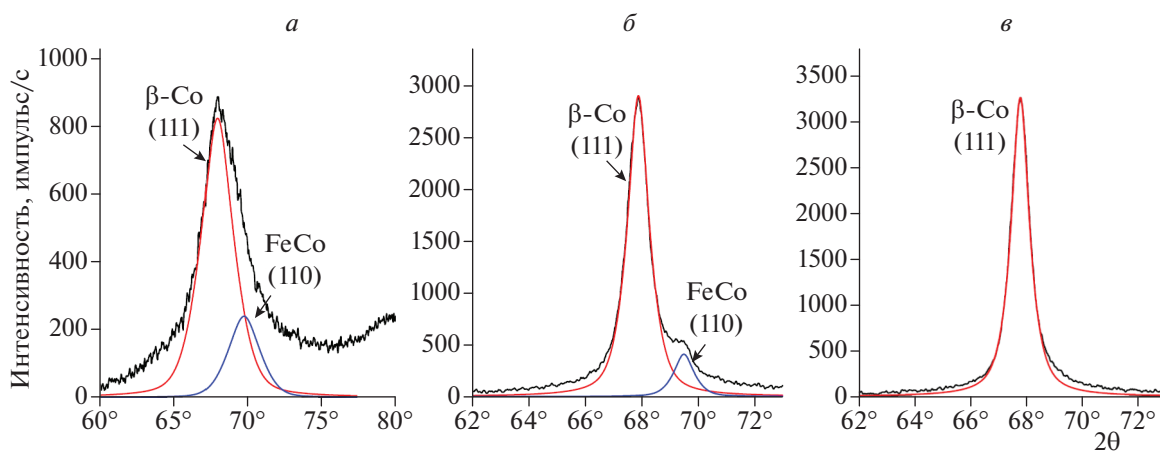


Рис. 3. Результаты деконволюции дифракционных максимумов образцов ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 9), синтезированных при 500 (а), 600 (б), 700 °C (в).

При соотношении Fe : Co, равном 1 : 9 (рис. 2г), основной металлической фазовой составляющей является β-Co с небольшим присутствием ОЦК-фазы Fe–Co в нанокompозитах, синтезированных

при 500 и 600 °C. Фаза с ОЦК-решеткой была обнаружена с помощью деконволюции дифракционных максимумов псевдофункцией Фойгта (рис. 3).

Таблица 2. Структурные характеристики образцов ИК-ХТ/Fe–Co

Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °С	Тип решетки	Период решетки <i>a</i> , нм	Состав Fe–Co, ат.%
9 : 1	500	ОЦК	0.2866	–
	600		0.2866	–
	700		0.2866	–
3 : 1	500	ОЦК	0.2865	71/29
	600		0.2864	70/30
	700		0.2866	74/26
1 : 1	500	ОЦК	0.2854	48/52
	600		0.2856	52/48
	700		0.2857	55/45
1 : 3	500	ОЦК	0.2841	27/73
	600	ОЦК	0.2839	24/76
		ГЦК	0.3561	17/83
	700	ОЦК	0.2842	29/71
ГЦК		0.3564	20/80	
1 : 9	500	ГЦК	0.3553	9/91
	600		0.3552	8/92
	700		0.3553	9/91

Как и в случае с соотношением Fe : Co, равным 1 : 3, доля ОЦК-фазы с ростом температуры синтеза уменьшается. Таким образом, при более высоких температурах синтеза происходит стабилизация фазы с более плотной упаковкой – ГЦК-фазы.

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний были рассчитаны параметры решетки твердого раствора Fe–Co с использованием экстраполяционной функции Тейлора–Синклера [21], результаты которых представлены в табл. 2. По изменению значения периода решетки твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК-решетки  $\alpha$ -Fe и ГЦК-решетки  $\beta$ -Co [22] был оценен состав наночастиц Fe–Co, формирующийся в образцах ИК-ХТ/Fe–Co [23].

Согласно полученным результатам, представленным в табл. 2, видно, что во всех образцах формируется твердый раствор Fe–Co, состав которого практически соответствует исходному соотношению металлов. Для нанокompозитов с соотношением Fe : Co, равным 9 : 1, оценка состава твердого раствора по рентгенодифракционным данным не представляется возможной. Это связано с тем, что период решетки железа при растворении в нем кобальта в диапазоне от 0 до 26 ат.% сначала увеличивается от 0.2866 до 0.2867 нм, а затем снова уменьшается до 0.2866 нм [22]. Учи-

тывая, что погрешность определения периода решетки составляет 0.0001 нм, точно определить состав твердого раствора невозможно. На основании результатов, полученных для других образцов нанокompозитов, мы считаем, что в данном случае состав наночастиц Fe и Co также соответствует заданному.

По уширению дифракционных пиков по методике Селиванова–Смыслова [18] был проведен расчет распределения ОКР по размерам фаз твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК- и ГЦК-решеток. В табл. 3 представлены результаты расчета среднего размера ОКР для полученных материалов.

Методом ПЭМ установлено, что в результате ИК-пиролиза прекурсора на основе ХТ и солей металлов формируются биметаллические наночастицы, равномерно распределенные в углеродной матрице. На рис. 4 представлены микрофотографии ПЭМ металл-углеродных нанокompозитов с разным заданным соотношением металлов Fe и Co, синтезированных при 600 °С. На фотографиях хорошо видны темные включения сферической или эллипсоидальной формы – металлические наночастицы, распределенные в полупрозрачной углеродной матрице.

По результатам электронно-микроскопических исследований с помощью компьютерного

Таблица 3. Размерные характеристики образцов ИК-ХТ/Fe–Co

Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °С	Тип решетки	Средний диаметр ПЭМ, нм	Средний диаметр ОКР, нм
9 : 1	500	ОЦК	–	11
	600		30	28
	700		–	52
3 : 1	500	ОЦК	–	8
	600		26	28
	700		–	41
1 : 1	500	ОЦК	13	14
	600		21	23
	700		39	37
1 : 3	500	ОЦК	–	13
		ГЦК		11
	600	ОЦК	16	22
		ГЦК		15
	700	ОЦК	–	24
		ГЦК		20
1 : 9	500	ГЦК	–	3
	600		9	9
	700		–	11

Таблица 4. Концентрации элементов в образцах после очистки поверхности

Образец*	Содержание элемента, ат.%						
	C	O	N	Fe	Co	Na	Ca
ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 1)	73.1	9.0	1.7	7.5	7.3	0.8	0.6
ИК-ХТ/Fe–Co(3 : 1)	81.3	6.5	2.0	7.1	2.6	–	0.5

\* Образцы синтезированы при 600 °С.

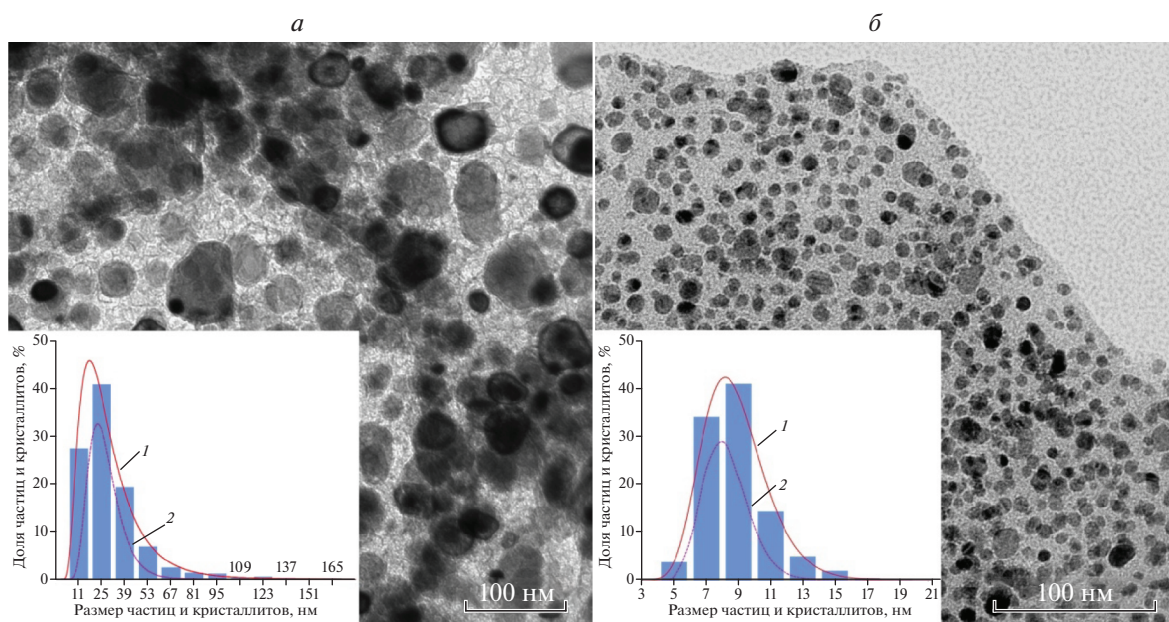
приложения “DEAM” [24] были рассчитаны размеры частиц и построены гистограммы распределения их по размерам, которые хорошо описываются логарифмически нормальным законом распределения. Для визуального сравнения характера распределения частиц и кристаллитов по размерам на гистограммы были наложены кривые распределения ОКР (вставки на рис. 4).

Сравнивая средние диаметры частиц и ОКР, представленные в табл. 3, можно заключить, что большинство наночастиц состоит из одного кристаллита. Во всем диапазоне температур синтеза наблюдается уменьшение размеров зерен с ро-

стом содержания кобальта в твердом растворе на основе как ОЦК-, так и ГЦК-решетки.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы наноконпозиции ИК-ХТ/Fe–Co с соотношениями Fe : Co, равными 1 : 1 и 3 : 1, синтезированные при 600 °С. Исследование проводилось с целью изучения элементного состава образцов, а также определения валентного состояния металлов для установления содержания оксидов и карбидов.

В табл. 4 представлены результаты элементного анализа для поверхностей, очищенных от адсорбированных примесей. Данные значения концентраций получены методом нескорректированных



**Рис. 4.** Микрофотографии ПЭМ образцов, синтезированных при  $600^{\circ}\text{C}$ , со следующим соотношением металлов Fe : Co: *a* – 9 : 1, *б* – 1 : 9. На вставке представлены гистограммы распределения частиц по размерам: 1 и 2 – кривые распределения частиц и кристаллитов по размерам соответственно.

факторов относительной элементной чувствительности. Основным элементом на поверхности порошков является углерод, примесь азота остается в значительном количестве и после очистки. Азот и кислород являются составляющими элементами используемого полимера, что указывает на неполную деструкцию хитозана до чистого углеродного материала.

На рис. 5 представлены участки спектра  $\text{Fe}(3p) + \text{Co}(3p)$  до и после очистки поверхности и спектр  $\text{C}(1s)$  после очистки поверхности образца с соотношением Fe : Co, равным 3 : 1. Аппроксимация спектрального участка  $\text{Fe}(3p) + \text{Co}(3p)$  выполнялась нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца. Погрешность определения энергий связи составляла  $\pm 0.2$  эВ. Энергия связи узкого пика 1 (52.7–52.9 эВ) соответствует металлическому железу, пик 2 (55.3–55.8 эВ) – окисленному железу (оксиды и гидроксиды). На рис. 5*a* и *б* хорошо видно, что после очистки доля пика 2 уменьшается, а доля пика от металлического железа, соответственно, увеличивается. Аналогичная картина наблюдалась и для образца с равным соотношением Fe и Co. Данный результат дает право предполагать, что металлические наночастицы, локализованные на поверхности углеродной матрицы, покрыты тонким оксидным слоем, образующимся в результате пассивации наночастиц при нахождении нанокompозитов на воздухе.

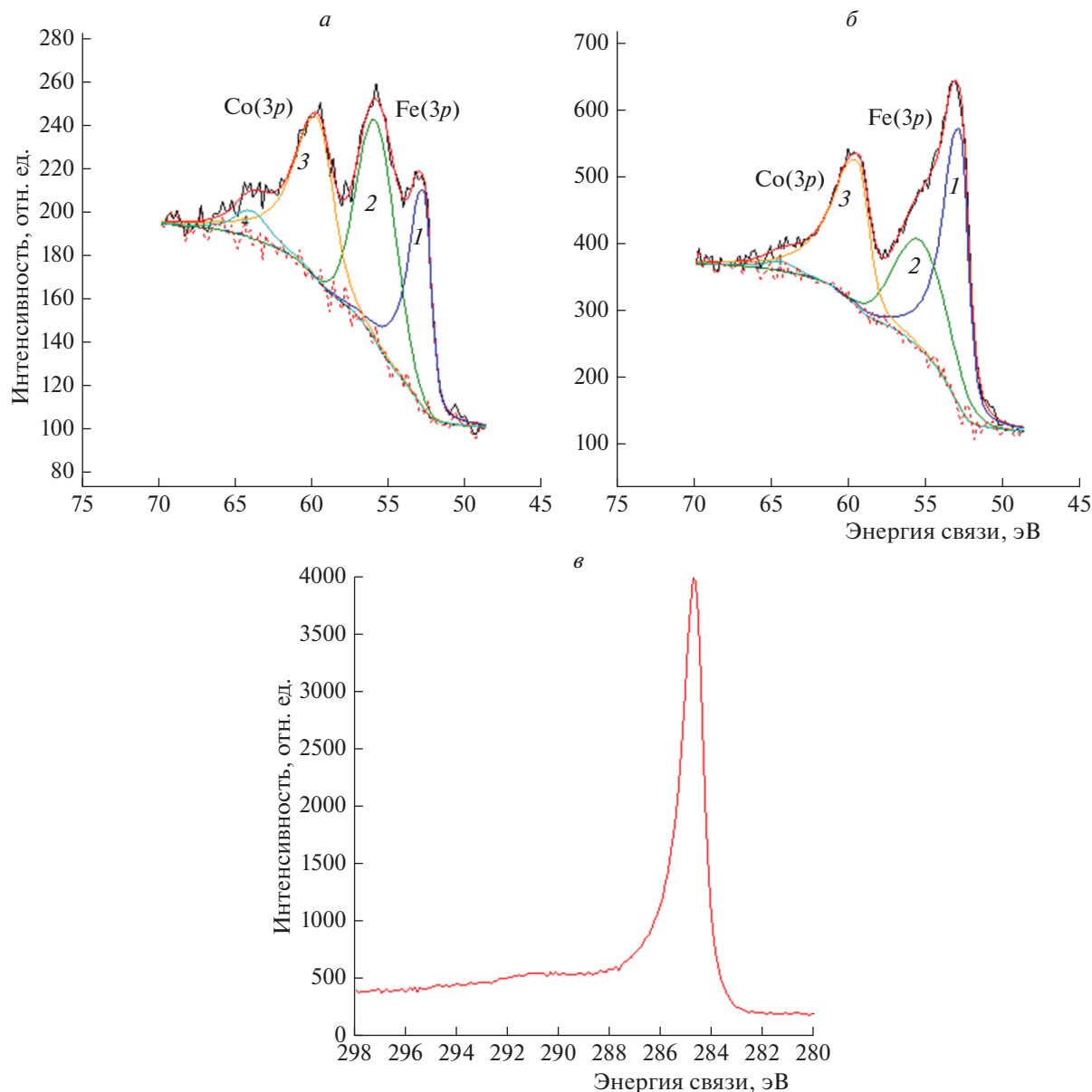
Доказательством наличия в образце  $\text{FeC}_x$  может быть только пик углерода в спектре  $\text{C}(1s)$  в

области 283 эВ (рис. 5*в*). Формы спектров для образцов ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 1) и ИК-ХТ/Fe–Co(3 : 1), синтезированных при  $600^{\circ}\text{C}$ , похожи, как и изменения в интенсивностях пиков после очистки поверхности. Асимметричные пики и  $\pi$ -спутники, расположенные на расстоянии 6 эВ от основного пика, характерны для углерода в  $sp^2$ -гибридном состоянии, что соответствует графиту. После очистки спектры сужались и  $\pi$ -спутники становились более четкими. Это результат удаления адсорбированных форм углеводородов кластерным пучком. Однако очистка не выявила дополнительных пиков от карбидов, правый фронт спектров не расширился. Таким образом, результатами РФЭС формирования карбидных фаз железа не было подтверждено.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что во всех образцах происходит формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co сферической или эллипсоидальной формы, состав которых близок к заданному. Суммарная концентрация металлов в нанокompозите по сравнению с исходной возрастает до 50 мас.% ( $T = 600^{\circ}\text{C}$ ), что определяется снижением относительной доли полимера в процессе пиролиза прекурсоров.

Для всех температур, использовавшихся в процессе синтеза, при соотношении Fe : Co, равном 1 : 1, большинство образовавшихся биметаллических наночастиц Fe–Co состояло из одного кристаллита. То же самое можно предположить и для



**Рис. 5.** Спектральные участки образца ИК-ХТ/Fe–Co(3 : 1), синтезированного при 600°С: участок Fe(3p) + Co(3p) до (а) и после (б) очистки поверхности; в – спектр C(1s) после очистки поверхности образца. Пики соответствуют: 1 – Fe, 2 – Fe–O, 3 – Co, 4 – π-спутник Co.

наночастиц, полученных при различном соотношении металлов. При равном соотношении металлов и преобладании в системе железа формируется твердый раствор на основе ОЦК-решетки, в то время как преобладание в системе кобальта приводит к появлению фазы твердого раствора на основе ГЦК-решетки. Доля наночастиц с ГЦК-решеткой увеличивается с ростом температуры синтеза и содержания кобальта. Обнаружено, что снижение относительного содержания кобальта в прекурсор и рост температуры синтеза приводят к росту размеров биметаллических наночастиц Fe–Co.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90062. Работа выполнена в рамках госзадания ИИХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khadzhiev S.N., Sagitov S.A., Lyadov A.S. et al. // Pet. Chem. 2014. V. 54. P. 88.*
2. *Ali S., Mohd Zabidi N.A., Subbarao D. // Chem. Central J. 2011. V. 5. P. 1.*



3. *De La Peña O'Shea V.A., Álvarez-Galván M.C., Campos-Martin J.M. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 2006. P. 5057.
4. *Liu L., Concepcion P., Corma A.* // J. Catal. 2016. V. 340. P. 1.
5. *Malik H., Qureshi U.A., Muqet M. et al.* // Environm. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 25. P. 3557.
6. *Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W. et al.* // Colloids Surf., A. 2017. V. 529. P. 950.
7. *Zou T., Wu Y., Li H.* // Mater. Lett. 2018. V. 214. P. 280.
8. *Nie Y., He H.H., Gong R.Z. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. P. 13.
9. *Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 167.
10. *Soares P.I., Machado D., Laia C. et al.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 149. P. 382.
11. *Шурина А.С., Галина А.Р., Кулиш Е.И.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 68.
12. *Кулиш Е.И., Туктарова И.Ф., Чернова В.В. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 35.
13. *Kloster G.A., Marcovich N.E., Mosiewicki M.A.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 386.
14. *Shao L., Ren Y., Wang Z. et al.* // Polymer. 2015. V. 75. P. 168.
15. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 730. P. 8.
16. *Харитонов В.А., Гришин М.В., Уласевич С.А. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 10.
17. *Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2006. Т. 48. С. 977.
18. *Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
19. *Авилова М.М., Петров В.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 90.
20. PDF-2. The international centre for diffraction data; <http://www.icdd.com/translation/pdf2.html>
21. *Taylor A., Sinclair H.* // Proc. Phys. Soc. 1945. V. 45. P. 126.
22. *Ohnuma I., Enoki H., Ikeda O. et al.* // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 379.
23. *Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Земцов Л.М. и др.* Способ определения состава твердого раствора: Патент 2597935. РФ // Официальный Бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности "Изобретения. Полезные модели". 2016. Бюл. № 26.
24. *Васильев А.А., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л. и др.* Компьютерное приложение "DEAM" для определения размерных характеристик материалов и анализа данных: А.с. 2019660702. РФ // Официальный Бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности "Изобретения. Полезные модели". 2019. Бюл. № 8.