

УДК 544.6+538.953+405

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОРИСТО-УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ УГЛЯ МАЙКУБЕНСКОГО БАСЕЙНА

© 2020 г. Б. Т. Ермагамбет^{1,*}, Б. К. Касенов^{2,**}, М. К. Казанкапова^{1,*}, Н. У. Нургалиев^{1,*},
Ж. М. Касенова^{1,*}, Е. Е. Куанышбеков^{2,**}, А. Т. Наурызбаева^{1,*}

¹ ТОО “Институт химии угля и технологии”, 010000 Нур-Султан, Казахстан

² Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, 1000009 Караганда, Казахстан

*e-mail: coaltech@bk.ru

**e-mail: kasenov1946@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 17.01.2020 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Проведен химический анализ пористо-углеродного материала (ПУМ) из угля бассейна “Майкубен” (Казахстан). ПУМ получен методом карбонизации и активации в средах аргона и водяного пара. Изучены физико-химические характеристики и морфология поверхности исследуемого образца. Определены электрофизические характеристики ПУМ путем измерения электроемкости образцов в интервале температур 293–483 К. Методом динамической калориметрии получены температурные зависимости удельной теплоемкости. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости, которые в дальнейшем могут быть использованы для определения их теплопроводности и температуропроводности.

Ключевые слова: пористо-углеродный материал, электрофизические свойства, емкость, электросопротивление, диэлектрическая проницаемость, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0023117720030032

Майкубенский бурогольный бассейн, включающий Шоптыкольское, Сарыкольское и Талдыкольское месторождения, известен с начала XIX века. С 1941 г. на Шоптыкольском месторождении ведется разработка угля небольшим карьером для местных нужд, а с 1987 г. — крупным Майкубенским разрезом проектной мощностью 20 млн т/год.

Угли бассейна гумусовые, бурые высокой степени углефикации (Б₃), среднезольные (25–28%). Зола тугоплавкая с высоким содержанием Al₂O₃ (до 30%), угли малосернистые (0.5–1.0%) и многофосфористые (0.1%). Теплота сгорания на горючую массу 29.3–31.4 кДж/кг. Выход смол составляет 4–7%, редко — 10%, гуминовых кислот — 5% на сухой уголь для Шоптыкольской свиты и битумов ~2.5%. Общие запасы углей бассейна оцениваются в 5.3 млрд т, в том числе пригодные для открытой отработки при вскрыше до 10 м³/т составляют 1.8 млрд т [1–3].

В связи с развитием “зеленой энергетики” добыча твердых ископаемых в мире в качестве энергетического сырья сокращается. Это обуславливает поиск высокоэффективных технологий ком-

плексной переработки горючих ископаемых в продукты с высокой добавочной стоимостью, что является актуальной задачей для науки и промышленности [4, 5]. Например, стоимость наносорбентов в 450 раз превышает стоимость сырья при огромном объеме рынка сбыта, а суммарное мировое производство пористых углеродных материалов в настоящее время составляет около 1 млн т в год [6, 7].

Пористые углеродные материалы, получаемые термической обработкой (карбонизацией) и/или активацией (с использованием различных окислителей) углеродсодержащего сырья, обладают способностью высокоэффективно разделять газовые и жидкие смеси за счет сорбционного эффекта [8–10]. Такие материалы широко применяются в качестве различных сорбентов, носителей катализаторов, нанокompозитных материалов, подложки в источниках тока нового поколения (литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах, ионисторах и топливных элементах) и т.д. [11–19].

Цель данной работы — исследование электрофизических свойств пористо-углеродного мате-

Таблица 1. Химический состав ПУМ из угля бассейна “Майкубен”

Элемент	Исходный уголь, мас. %	ПУМ, %
C	62.33	60.69
O	24.88	19.44
Mg	0.34	0.58
Al	3.39	5.29
Si	6.71	10.09
K	0.73	1.05
Ca	0.37	0.75
Fe	0.87	1.60

риала из угля бассейна “Майкубен”, месторождения “Шоптыколь” (Казахстан). Образцы ПУМ были получены в ТОО “Институт химии угля и технологии” (г. Нур-Султан) карбонизацией (при 973–1023 К в среде аргона) и активацией (при 1123–1173 К водяным паром) угля в соответствии с методикой, описанной в [20]. Технические характеристики активированного угля составляют (мас. %): A^d 15.61; W^r 1.72; V^d 10.86.

Химический анализ и морфология поверхности ПУМ изучены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на приборе SEM (*Quanta 3D 200i*) с приставкой для энерго-

дисперсионного анализа от EDAX в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (КазНУ имени аль-Фараби, г. Алматы). Энергия возбуждающего пучка электронов при анализе составила 15 кэВ. Результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

Для идентификации фазового состава ПУМ использовали рентгеновскую дифракцию. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-2. Условия съемки: FeK_{α} -излучение, $U = 28$ кВ, $J = 28$ мА. В результате анализа установлено, что ПУМ практически рентгеноаморфен, наблюдаются слабые рефлексы SiO_2 , Fe_2O_3 и K_2O .

Результаты проведенного элементного анализа, представленные в табл. 1, показывают, что после термической обработки угля большая часть летучих компонентов удаляется в виде газообразных продуктов, соответственно, повышается концентрация минеральных составляющих. Физико-химические характеристики ПУМ представлены в табл. 2.

Микроснимки образцов исходного угля бассейна “Майкубен” и активированных ПУМ на его основе представлены на рис. 1. При анализе морфологии поверхности исходного угля установлено, что поверхность скола представлена неоднородностью структуры, характеризуется хлопьевидными включениями в углеродной матрице,

Таблица 2. Физико-химические характеристики ПУМ из угля бассейна “Майкубен”

№	Показатель	Единица измерения	НД на метод испытания	Значение показателя
1	Массовая доля воды	%	СТ РК 2407-2013	1.55
2	Массовая доля золы	%	СТ РК 2406-2013	17.51
3	Структурная прочность	%	СТ РК 2243-2012	80.42
4	Суммарный объем пор по воде	см ³ /г	СТ РК 2404-2013	0.48
5	Адсорбционная активность по йоду	%	СТ РК 2402-2013	20.30
6	Адсорбционная активность по метилоранжу	мг/г	ГОСТ 4453-74	57.50
7	Адсорбционная активность по метилен-голубому	мг/г	ГОСТ 4453-74	30.00
8	Удельная поверхность	м ² /г	Метод БЭТ	348.99
9	Насыпная плотность	г/см ³	СТ РК 2408-2013	0.69
10	Массовая доля хлора	%	ГОСТ 9326-2002	0.01
11	Массовая доля мышьяка	%	ГОСТ 10478-93	0.0006
12	Массовая доля общей серы	%	ГОСТ 8606-93	0.62
13	Гранулометрический состав, мм:	%	СТ РК 2405-2013	
	более 5			18.61
	3–5			73.26
	1–3			6.82
	0.1–1			0.36
	менее 0.1			0.95
	Итого			100.00

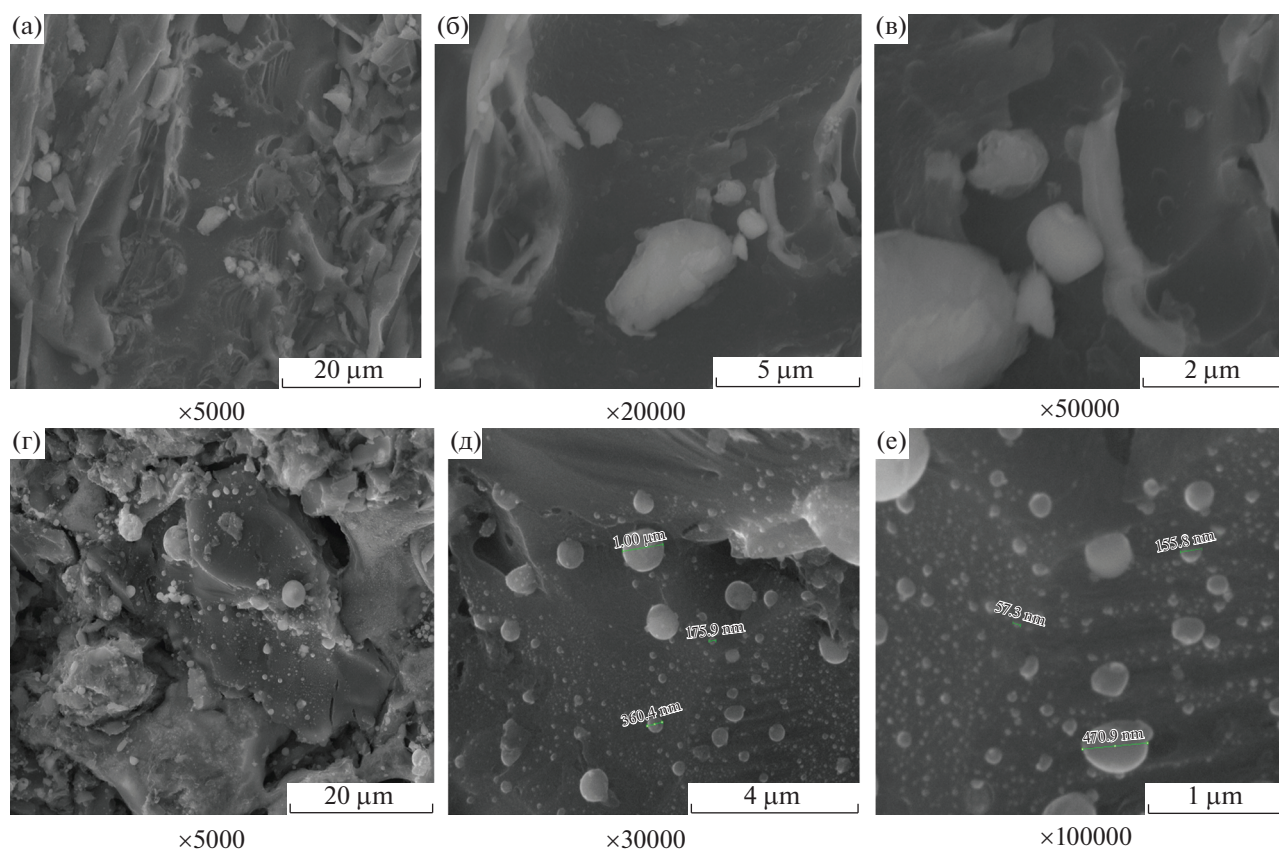


Рис. 1. Электронные микроскопические снимки исходного (а)–(в) и ПУМ на основе угля бассейна “Майкубен” (г)–(е).

встречаются частицы пластинчато-ступенчатой формы. Результаты анализа микроснимков показывают, что после термической активации угля поверхностная структура изменяется и становится более развитой, с меньшими размерами частиц, а значения удельной поверхности и удельного объема пор существенно увеличиваются по сравнению с исходным образцом – от 5.11 до 348.99 м²/г, приблизительно в 70 раз в результате высокотемпературной активации. На СЭМ-рисунках ПУМ видно, что на поверхности образца образовались мелкодисперсные нано- и макрочастицы кремния с диаметром от ~50 до ~1 мкм.

Полученные активированные адсорбенты апробированы для очистки сточных канализационных вод, взятых в ГКП “Астана су арнасы” (г. Нур-Султан). Место отбора проб – распределительная камера после предварительной механической очистки. Химический анализ сточных вод до (контроль) и после очистки ПУМ проведен в аккредитованной аналитической лаборатории канализационных очистных сооружений ГКП “Астана су арнасы”, в которой были определены основные показатели очистки сточных вод. Анализ полученных данных показал, что после очистки сточных вод значения всех химических показателей снижаются, особенно таких, как

БПК (76–88%), взвешенные вещества (77.38–61.57%), железо (61.16–70.87%) и нефтепродукты (96.52–97.22%). Такие показатели, как рН, взвешенные вещества, фосфаты, нефтепродукты, в основном соответствуют нормам по НД.

Пористо-углеродные материалы также были апробированы по очистке газов в ООО “Сорбенты Кузбаса” (г. Кемерово, Россия). Удельный удерживаемый объем газов (по данным газовой хроматографии) при 303 К составил: O₂ 0.46 см³/г, CO₂ 33.5 см³/г, пропан 1.31 см³/г, бутан 3.83 см³/г. Диоксид серы (SO₂) при 300, 343, 373 и 403 К показал полное поглощение.

Электрофизические свойства майкубенского пористо-углеродного материала были исследованы в лаборатории термохимических процессов Химико-технологического института имени Ж. Абишева (г. Караганда). Определение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости ϵ , электрического сопротивления R) проводили путем измерения электроемкости C образцов на серийном приборе *LCR-800* (измеритель L, C, R) при рабочей частоте 1 кГц с базовой погрешностью 0.05–0.1% непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме со временем выдержки в течение 3 мин при каждой фиксированной температуре.

Таблица 3. Зависимость электросопротивления (R), электроемкости (C) и диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры (ПУМ из угля бассейна “Майкубен”)

T, K	$C, нФ$	$R, Ом$	ϵ	$lg\epsilon$	lgR
293	2997.3	6790	33436360	7.52	3.83
303	3176.6	6469	35436540	7.55	3.81
313	3596.6	6097	40121847	7.60	3.79
323	4119.5	5488	45955054	7.66	3.74
333	4192.9	4707	46773867	7.67	3.67
343	4355.2	4006	48584404	7.69	3.60
353	4795.2	3297	53492821	7.73	3.52
363	5875.6	2720	65545216	7.82	3.43
373	7792.1	2208	86924718	7.94	3.34
383	13612	1747	151848573	8.18	3.24
393	28746	1322	320675807	8.51	3.12
403	39839	1064	444423693	8.65	3.03
413	56683	817.8	632326820	8.80	2.91
423	64487	682	719384289	8.86	2.83
433	80560	572.1	898686531	8.95	2.76
443	73630	601.5	821378963	8.91	2.78
453	62286	644.5	694831048	8.84	2.81
463	82549	635.7	920874807	8.96	2.80
473	99508	525.5	1110060815	9.05	2.72
483	<99999	434	<1115538163	<9.05	2.64

Таблица 4. Зависимость электросопротивления (R), электроемкости (C) и диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры (титанат бария – $BaTiO_3$)

T, K	$C, нФ$	$R, Ом$	ϵ	$lg\epsilon$	lgR
293	0.27278	13400	1296	3.11	4.13
303	0.27426	13270	1303	3.11	4.12
313	0.27715	12910	1316	3.12	4.11
323	0.28125	12560	1336	3.13	4.10
333	0.28772	11890	1367	3.14	4.08
343	0.29313	11210	1392	3.14	4.05
353	0.29916	10290	1421	3.15	4.01
363	0.30751	9383	1461	3.16	3.97
373	0.31202	8831	1482	3.17	3.95
383	0.31702	9061	1506	3.18	3.96
393	0.32255	8814	1532	3.19	3.95
403	0.32967	7881	1566	3.19	3.90
413	0.3423	7098	1626	3.21	3.85
423	0.35119	6902	1668	3.22	3.84
433	0.36668	6153	1742	3.24	3.79
443	0.38018	6317	1806	3.26	3.80
453	0.39802	6010	1891	3.28	3.78
463	0.4169	5584	1980	3.30	3.75
473	0.43147	5149	2050	3.31	3.71
483	0.45456	4656	2159	3.33	3.67

Предварительно изготавливали плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 5–6 мм со связующей добавкой (~1.5%). Прессование проводили под давлением 20 кг/см². Полученные диски обжигали в силитовой печи при 200°C в течение 6 ч. Далее проводили их тщательное двухстороннее шлифование.

Диэлектрическую проницаемость определяли из электроемкости образца и электроемкости конденсатора. Для получения зависимости между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля E использовали схему Сойера–Тауэра. Визуальное наблюдение D (E -петли гистерезиса) проводили на осциллографе $CI-83$ с делителем напряжения, состоящим из сопротивлений 6 Ом · м и 700 кОм, и эталонным конденсатором 0.15 мкФ. Частота генератора 300 Гц. Во всех температурных исследованиях образцы помещали в печь, температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к вольтметру $B2-34$ с погрешностью ± 0.1 мВ. Скорость изменения температуры ~5 К/мин. Величину диэлектрической проницаемости при каждой температуре определяли по формуле $\epsilon = C/C_0$, где C – емкость конденсатора без исследуемого вещества

(воздушного). В табл. 3 приведены результаты измерения электрофизических характеристик ПУМ из угля бассейна “Майкубен”.

Как видно из полученных данных, ПУМ в интервале 293–433 К проявляет полупроводниковые свойства, а при 433–453 К – металлический, 433–453 К – полупроводниковый характер проводимости. При 433 К наблюдается фазовый переход II рода. Данный материал обладает достаточно высокими значениями диэлектрической проницаемости: ~33 млн при 293 К и >1 млрд при 483 К. Образец ПУМ представляет интерес как полупроводник, а также в качестве перспективного микроконденсаторного материала.

Для достоверности полученных данных проведено измерение диэлектрической проницаемости стандартного вещества – титаната бария $BaTiO_3$. В табл. 4 приведены результаты измерений электрофизических характеристик $BaTiO_3$.

Как видно из табл. 4, значение диэлектрической проницаемости стандартного образца $BaTiO_3$ при 293 К, равное 1296, согласуется с его рекомендованной величиной 1400 ± 250 [21–23]. Кроме того, наблюдаемое повышение электропроводности $BaTiO_3$ при 383 К также согласуется с

литературными данными [21–23] при 393 К в связи с его переходом из перовскитовой кубической фазы $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную (полярную) сегнетоэлектрическую фазу с пр. гр. $P4mm$.

Таким образом, ПУМ на основе майкубенского угля представляет интерес для конденсаторов: при 293 К имеет значение $\epsilon = 33$ млн, превышающее эталонное $BaTiO_3$ в 25 000 раз, а при 483 К ($\epsilon \geq 1$ млрд) превышающее $BaTiO_3$ в 463 000 раз.

Следует отметить, что диэлектрические проницаемости данного относительно дешевого ПУМ могут конкурировать с аналогичной характеристикой нового $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$, обладающего гигантским значением диэлектрической проницаемости $= 10^5-10^6$ [24]. Следует отметить, что для запоминающих устройств, основанных на емкостных компонентах (конденсаторах), это означает, что при уменьшении размеров конденсатора величина его емкости должна оставаться прежней [24].

Наряду с электрофизическими характеристиками определенным научным и практическим интересом представляет определение удельной теплоемкости ПУМ для выявления их теплотворных характеристик.

Измерение температурной зависимости теплоемкости ПУМ проводили на серийном динамическом калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 298.15–473 К в режиме монотонного, близкого к линейному, разогрева образца со средней скоростью 0.1 К/с. Предел допускаемой погрешности прибора, по паспортным данным, составляет $\pm 10.0\%$. Эталоном для градуировки служил медный образец.

Работу калориметра проверяли, определяя стандартную теплоемкость $\alpha-Al_2O_3$. Ее опытное значение (76.0 Дж/(моль · К)) удовлетворительно согласуется со справочными данными (79.0 Дж/(моль · К)) в пределах $\sim 4.0\%$ [6].

Измерения теплоемкости проводили по методике [6]. При каждой температуре (через 25 К) проводили по пять параллельных опытов, результаты которых усредняли и обрабатывали методами математической статистики. Для усредненных значений удельных теплоемкостей вычисляли среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$) [9].

В табл. 5 и на рис. 2 представлены данные измерения теплоемкости ПУМ из угля бассейна “Майкубен” в интервале температур 298.15–473 К.

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 5, выведено уравнение (1) температурной зависимости теплоемкости ПУМ (Дж/г · К):

$$C_p^0(V) = (1.25 \pm 0.07) + (1.78 \pm 0.11) \times 10^{-3} T - (0.689 \pm 0.041) \times 10^5 T^{-2} \quad (1)$$

Таблица 5. Экспериментальные значения удельной теплоемкости ($C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/г · К) ПУМ из угля бассейна “Майкубен”

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$
298.15	1.6339 ± 0.0510
323	1.9754 ± 0.0257
348	2.0407 ± 0.0536
373	2.3076 ± 0.0564
398	2.4564 ± 0.0633
423	2.5578 ± 0.0505
448	2.7731 ± 0.0511
473	2.9015 ± 0.0372

Для рассматриваемых интервалов температур при определении погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величину средней случайной погрешности. Математическая обработка полученных данных про-

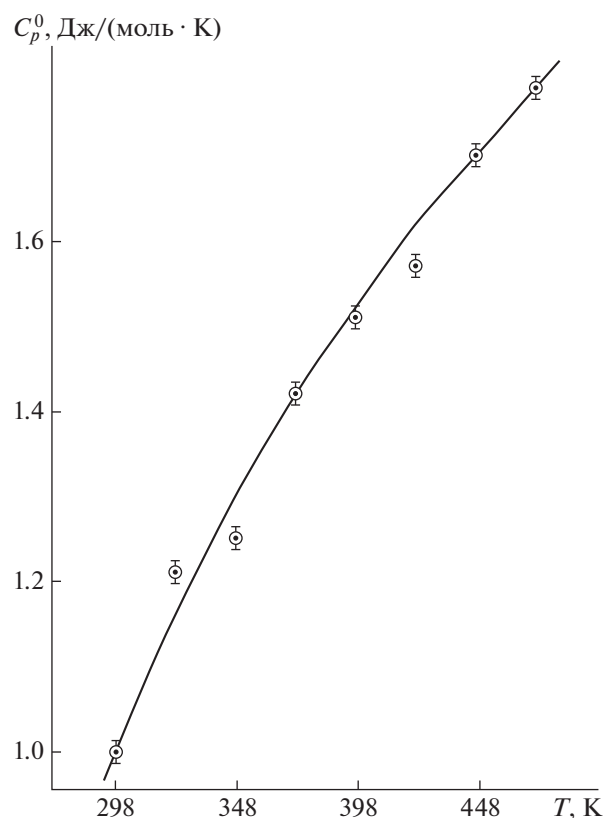


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости ПУМ на основе угля бассейна “Майкубен”.

ведена в соответствии с [25]. Графическое изображение этой зависимости приведено на рис. 2.

Таким образом, в результате высокотемпературных процессов карбонизации (в инертной среде) и активации (водяным паром) угля бассейна “Майкубен” (Казахстан) получены пористые углеродные материалы, с удельной поверхностью (348.99 м²/г), обладающие более развитой и упорядоченной поверхностной структурой и высокими адсорбционными свойствами. В связи с этим ПУМ на основе угля бассейна “Майкубен” можно рассматривать в качестве адсорбента для очистки сточных вод и газов, а также в качестве емкостного материала при производстве микроконденсаторов и полупроводников. В температурном интервале 298.15–473 К измерены теплоемкости и выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости исследуемых образцов, которые могут быть использованы для определения их теплопроводности и температуропроводности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научно-технической программы № ИРН BR05236359 “Научно-технологическое обеспечение переработки углей и производство продуктов углехимии высокого передела” и проекта № ИРН AP05130707 по теме “Разработка технологии и создание производства углеродных нанокompозитных материалов на основе минерального отечественного сырья для очистки газовой фазы и сточных вод”, финансируемых Комитетом науки МОН РК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азизов Т.М., Власов В.И. Бассейны и месторождения углей и горючих сланцев Казахстана. Справочник Алматы. 1997. С. 91.
2. Ermagambet B.T., Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Bekturganov N.S., Nabiev M.A. // ХТТ. 2015. № 6. С. 6. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 6, p. 343. DOI: 10.3103/S0361521915060038] <https://doi.org/10.7868/S002311771506003>
3. Ермагамбет Б.Т., Нурғалиев Н.У., Касенова Ж.М., Бижанова Л.Н. // Изв. НАН РК. 2014. № 4(406). С. 53.
4. Хабибуллин Е.Р., Исмагилова З.Р., Журавлева Н.В., Созинов С.А., Лырицкий С.Ю., Фурега Р.И., Хицова Л.М., Потюкина Р.Р. // Комплексное исследование каменных углей Кузбасса ряда метаморфизма. VII Междунар. Российско-Казахстанский симп. “Углехимия и экология Кузбасса”. Кемерово. 2018. С. 99.
5. Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.Т., Нурғалиев Н.У., Касенова Ж.М., Набиев М.А., Шалабаев Ж.А. // Технологии глубокой переработки углей Казахстана. Монография: Dusseldorf, Germany: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2017. 158 с.
6. Ermagambet B.T., Kasenov B.K., Nurgaliyev N.U., Nabiev M.A., Kasenova Zh.M., Kazankapova M.K., Zikiri-na A.M. // Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52. № 2. P. 138–141 [ХТТ. 2018. № 1. С. 68] <https://doi.org/10.3103/S0361521918020039>
7. Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Нурғалиев Н.У., Казанкапова М.К., Касенова Ж.М., Зикурина А.М. // ХТТ. 2018. № 5. С. 27. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 5, p. 302. DOI: 10.3103/S036152191805004X] <https://doi.org/10.1134/S0023117718050043>
8. Sanchez A.R., Elguezabal A.A., Saenz L.T. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1367.
9. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.K. // Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures, Washington, DC: United States Government Printing Office, 1978. 456 p.
10. Farberova E.A., Tingaeva E.A., Maksimov A.S. // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 4. P. 579.
11. Уваров Н.Ф. // Мезапористые углеродные материалы и их применение в емкостных электрохимических устройствах. V Международные Фарабиевские чтения. 2018. С. 3.
12. Simenyuk G.Y., Zakharov Y.A., Puzynin A.V., Vladimirov A.A., Ivanova N.V., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Barnakov C.N., Manina T.S., Ismagilov Z.R. // Mater. and Manufactur. Proc. 2016. V. 31. № 16. P. 739.
13. Farberova E.A., Tingaeva E.A., Chuchalina A.D., Kobel'eva A.R., Maximov A.S. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 3. P. 51. <https://doi.org/10.6060/tcct.20186103.5612>
14. Сименюк Г.Ю., Манина Т.С., Пузынин А.В., Барнаков Ч.Н., Захаров Ю.А., Козлов А.П., Исмагилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 157.
15. Ермагамбет Б.Т., Казанкапова М.К., Канагатов К.Г., Наурызбаева А.Т., Танабаева А.К. // Наука, техника и образование. 2018. № 9(50). С. 16.
16. Yu Z., Sun S., Huang M. // Intern. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 3643.
17. Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Павелко Н.В., Манина Т.С., Барнаков Ч.Н. // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 5–6. С. 51.
18. Барнаков Ч.Н., Самаров А.В., Шикина Н.В., Якубик Д.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 219.
19. Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Нетребенко П.А., Троснянская Т.О., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Лари-

- чев Т.А., Илькевич Л.В., Нечаева Т.С., Исмагилов З.Р.* // Нанокompозитные электродные материалы суперконденсаторов. VII Междунар. Российско-казахстанский симп. "Углекислотная химия и экология Кузбасса". Кемерово. 2018. С. 89.
20. *Мухин В.М., Учанов П.В., Сотникова Н.И.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 1. С. 83.
21. *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
22. *Венеццев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
23. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
24. *Ерин Ю.* // Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости. Химия и Химики. 2009. № 1. С. 16.
25. *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: МГУ, 1970. 221 с.