

УДК 548.73

ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КАРБИДНЫХ ФАЗ ПРИ СОВМЕСТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ И ГИДРИДА ЛИТИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 410–1060°C

© 2019 г. С. А. Громилов^{1,2,*}, Е. Ю. Герасимов^{2,3}, Р. Е. Николаев¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, Россия, 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук, Россия, 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

*e-mail: grom@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.05.2018 г.

После доработки 03.10.2018 г.

Принята к публикации 17.10.2018 г.

Проведено рентгенографическое исследование процесса образования металлических и карбидных фаз при термическом разложении смеси комплексной соли $[\text{NiEn}_3]\text{WO}_4$ (En – этилендиамин) с LiH в атмосфере He. Показано, что выдерживание такой смеси при 410°C в течение 10 мин приводит к образованию твердого раствора внедрения $\text{Ni}(\text{C}_x)$ на основе ГПУ-решетки Ni и твердого раствора замещения $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$ на основе ОЦК-решетки W. Начиная с 510°C к этим фазам добавляется твердый раствор $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ на основе ГЦК-решетки Ni. Появление двойного карбида $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ зафиксировано при 660°C, а $\text{Ni}_6\text{W}_6\text{C}$ – при 860°C. В аналогичных условиях (700°C, He) термическое разложение смеси NiWO_4 и LiH привело к образованию W и твердого раствора ГЦК- $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ ($x \sim 0.12$).

Ключевые слова: комплексная соль, этилендиаминникель, вольфрамат-анион, термическое разложение, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, двойные карбиды

DOI: 10.1134/S0002337X19040079

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соли рассматриваются как предшественники нанокристаллических продуктов широкого спектра, в том числе металлических фаз сложных составов (см., например, [1–6]). Наличие атомов кислорода в составе лигандов позволяет получать оксидные фазы. Так, в [7] при нагревании $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$ в атмосфере водорода получена смесь нанокристаллических порошков Ni и Cr_2O_3 , а в [8] – $(\text{ZnEn}_3)\text{CrO}_4$ цинкохромитная шпинель. В [9] показано, что при разложении $(\text{CoEn}_3)_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия образуется смесь CoWO_4 и WO_3 , а в атмосфере водорода – вольфрам (~90 мас. %) и двойные карбиды $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ и $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$; подмешивание активированного угля приводит к снижению доли W до 2 мас. % [10]. В [11] двойной карбид $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ получали двумя способами. В первом готовили смесь NiWO_4 и сажистого углерода и далее проводили нагрев в атмосфере аргона (начало восстановления ~700°C), во втором проводили нагрев в атмосфере CO.

Наличие атомов углерода в составе лигандов (например, En) позволяет исключить процедуру подмешивания углеродных фаз при получении

карбидов. В этом отношении биметаллические комплексные соли, построенные с участием комплексных катионов $[\text{MEn}_3]^{2+}$, можно рассматривать в качестве однокомпонентных предшественников карбидов металлов.

Цель настоящего исследования – изучение продуктов термического разложения $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$. Представлялось интересным изучить возможности использования гидрида лития LiH для получения полностью восстановленных продуктов. Такой подход был продемонстрирован в ряде работ (см., например, [12–14]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и структура $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ представлены в работе [15].

Термическое разложение проводили на установке, описанной в работах [16, 17]. Кристаллы $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ и LiH в объемном отношении ~1 : 1 помещали в молибденовый тигель (внешний диаметр 3 мм, внутренний 2 мм, общий объем смеси кристаллов $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ и LiH ~ 2 мм³). Используемый для восстановления гидрид лития содер-

Таблица 1. Результаты РФА продуктов термического разложения смеси $(NiEn_3)WO_4$ и LiH в атмосфере гелия

Образец		410/10	460/1	510/1	560/1	660/1	860/1	1060/1	1060/10
$Ni(C_x)$ ($P6_3/mcm$)	$a, \text{Å}$	2.646(2)	2.651(2)	2.643(2)	2.652(2)	–	–		
	$c, \text{Å}$	4.343(4)	4.342(4)	4.344(4)	4.335(4)				
	Кол-во, мас. %	98	93	81	79				
$W_{1-x}Ni_x$ ($Im\bar{3}m$)	$a, \text{Å}$	3.148(3)	3.151(3)	3.152(3)	3.161(3)	–	–		
	Кол-во, мас. %	2	7	11	1				
	x	0.05	0.04	0.04	0.01				
$Ni_{1-x}W_x$ ($Fm\bar{3}m$)	$a, \text{Å}$		–	3.569(3)	3.561(3)	3.603(3)	3.599(3)	3.594(3)	3.585(3)
	Кол-во, мас. %			8	20	15	48	15	50
	x			0.09	0.07	0.15	0.15	0.14	0.12
$Ni_2W_4C_x$ ($Fd\bar{3}m$)	$a, \text{Å}$		–			11.247(9)	11.256(9)		
	Кол-во, мас. %					85	52	1	
$Ni_6W_6C_x$ ($Fd\bar{3}m$)	$a, \text{Å}$						10.90(1)	10.928(9)	11.200(9)
	Кол-во мас. %						4	84	50

Примечание. Эталонные значения для: ГПУ-Ni – $a = 2.506, c = 4.074 \text{ Å}$ ($P6_3/mcm$) [25]; W – $a = 3.1648 \text{ Å}$ ($Im\bar{3}m$) [22; № 4-806]; ГЦК-Ni – $a = 3.5239 \text{ Å}$ ($Fm\bar{3}m$) [22]; $Ni_{0.92}W_{0.08}$ – $a = 3.562 \text{ Å}$ ($Fm\bar{3}m$) [24; 105455]; Ni_2W_4C – $a = 11.25 \text{ Å}$ ($Fd\bar{3}m$) [24; 618587]; Ni_6W_6C – $a = 10.873 \text{ Å}$ ($Fd\bar{3}m$) [24; 618588].

жал (по данным РФА) около 30 мас. % LiOH. В качестве инертного газа использовали гелий (99.995%). W/W–Re-термопара была максимально приближена к нагреваемому образцу с тыльной стороны тигля. Процедура нагрева включала два этапа: нагрев до заданной температуры со скоростью $600^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержка при этой температуре в течение необходимого времени. Во время нагрева в камере поддерживали давление гелия 0.2 МПа и осуществляли продувку со скоростью $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ (объем камеры около 0.3 дм^3). Для получения достоверных данных о достигнутой температуре в каждой серии нагревов установку калибровали по температурам плавления Zn (420°C), Sb (632°C), Ag (962°C) и Cu (1085°C). В серии экспериментов было установлено, что ошибка определения температуры не превышает 15°C . Была проведена серия опытов при температурах в интервале от 410 до 1060°C . Полученные в результате нагревания продукты содержали Li_2O , который отмывали дистиллированной водой.

Рентгенографическое исследование проводили при комнатной температуре по методике [18, 19] на дифрактометре Bruker DUO (геометрия Дебая–Шеррера, микрофокусная трубка Incoates $1\mu\text{Cu}$, фокусирующий коллиматор 0.6 мм, разрешение двухкоординатного CCD-детектора 512×512). Детектор располагался на расстоянии 40 мм от образца и был развернут на угол $2\theta_d = -45^\circ$ отно-

сительно первичного пучка. В качестве внешнего эталона использовали LaB_6 (керамика NIST SRM-660) и Si (SRM-640A). В модуле управления гониометром стратегия эксперимента была спланирована таким образом, чтобы образец последовательно располагался в различных положениях относительно первичного пучка (углы χ и ω) и за время накопления дифракционной картины (дебаграммы) совершал полный оборот вокруг оси φ . При суммировании дебаграмм и переходе к стандартному виду $2\theta(I)$ использовали программу XRD2DScan [20]. Поправку на внешний эталон LaB_6 вводили по программе Dioptas [21]. Используемая методика съемки позволила получить стандартные дифрактограммы и провести качественный и количественный рентгенофазовый анализ (РФА). Идентификация продуктов термического разложения проведена с использованием базы данных PDF-2 [22]. При проведении полнопрофильного уточнения по программе PCW [23] использовали рентгеноструктурные данные базы данных ICSD [24]. Результаты РФА представлены в табл. 1.

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были получены на приборе JEM-2010 (разрешение 1.4 Å , ускоряющее напряжение 200 кВ). Прибор оборудован энергодисперсионной приставкой (EDX) XFlash (Bruker, Germany) с разрешением по энер-

гиям 128 эВ. Образец был нанесен методом диспергирования ультразвуком на углеродную подложку, находящуюся на медной сеточке. С помощью Фурье-изображений кристаллической решетки были оценены межплоскостные расстояния и выделены блоки, соответствующие обнаруженным фазам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (см. табл. 1), при выдерживании смеси кристаллов $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ и LiH при 410°C в течение 1 мин (образец 410/1 – температура/время) образуется сложный продукт, содержащий как кристаллические, так и аморфные фазы. Соотношение кристаллических фаз (мас. %): 78 – NiO (18; № 76640); 20 – фаза на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки никеля Ni; 2 – твердый раствор замещения $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$ на основе объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетки W. Значения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) ГПУ-фазы ($a = 2.652(4)$, $c = 4.339(5)$ Å) заметно отличаются от приведенных в [25] для ГПУ-Ni (см. табл. 1). В нашем эксперименте нельзя полностью исключить возможность внедрения в структуру атомов En-лиганда. Далее условно будем называть эту фазу $\text{Ni}(\text{C}_x)$. Значение ПЭЯ ОЦК-фазы $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($a = 3.151(6)$ Å) заметно меньше значения для эталона (см. табл. 1). Если ориентироваться на показатель V/Z : для ОЦК-W – 15.85 и ГЦК-Ni – 10.94 Å³, то, согласно правилу Зена, $V/Z = 15.64$ Å³ соответствует значению $x = 0.04$. Такой подход использован для оценки состава фаз ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$, образовавшихся при других температурах (см. табл. 1). Согласно фазовой диаграмме W-Ni [26], при 410°C замещение атомов W атомами Ni не превышает 1 мол. %.

При увеличении времени выдерживания смеси $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ и LiH при 410°C до 10 мин (образец 410/10) фаза NiO полностью исчезла. Если не учитывать аморфные фазы (проведено вычитание фона), то на долю $\text{Ni}(\text{C}_x)$ приходится 98 мас. %. Остальные 2 мол. % – ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$. Результаты уточнения ПЭЯ приведены в табл. 1. Контрольный опыт по нагреванию $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ без LiH при 410°C в течение 10 мин привел к образованию похожего продукта, т.е. при таких невысоких температурах присутствие LiH не оказывает заметного влияния. Можно отметить, что в изученном интервале полуширины дифракционных линий $\text{Ni}(\text{C}_x)$ в 4.3 раза больше, чем у ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$. Т.к. обе фазы не являются стехиометрическими, оценки размеров областей когерентного рассеяния мы не проводили. Повышение температуры нагрева до 460°C (образец 460/1) практически не изменило фазовый состав и ПЭЯ фаз. По данным ПЭМВР, в образце наблюдаются массивные (с размерами более 1 мкм) агрегаты частиц (рис. 1а), состоящие из разориентированных блоков (кристаллитов), находящихся в аморфной матрице. Размеры блоков также варьируются от 2

(рис. 1б) до 20 нм (рис. 1в). Анализ наблюдаемых на снимках межплоскостных расстояний и полученные EDX-спектры позволяют предположить, что первый тип частиц – ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$, а более крупные частицы (рис. 1г) – $\text{Ni}(\text{C}_x)$.

Начиная с 510°C (образцы 510/1 и 560/1) в продуктах нагревания, кроме уже указанных фаз $\text{Ni}(\text{C}_x)$ и ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$, фиксируется образование твердого раствора $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ на основе границентрированной кубической (ГЦК) решетки Ni. Согласно данным [22], ПЭЯ таких фаз лежат в широком интервале – 3.562–3.586 Å. Полученное в опыте 510/1 значение $V/Z = 11.365$ Å³, согласно правилу Зена, соответствует составу $\text{Ni}_{0.91}\text{W}_{0.09}$. По данным табл. 1 можно проследить, что при дальнейшем повышении температуры x достигает 0.15. Такие показатели соответствуют фазовой диаграмме W-Ni, согласно которой вплоть до 700°C замещение атомов Ni атомами W сохраняется на уровне 13 мол. %, а при 1000°C ~ 15 мол. %. Можно отметить, что в продукте 560/1 параметр ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$ в пределах погрешности эксперимента совпадает со значением для эталонного W.

Повышение температуры до 660°C (образец 660/1) привело к радикальному изменению фазового состава: исчезла фаза $\text{Ni}(\text{C}_x)$ и появился двойной карбид $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}_x$. В базе данных ICSD [24] есть рентгеноструктурные данные для нескольких таких фаз с разными значениями x (см., например, №№ 618589 и 618587). При этом значения параметров кубической ячейки (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) лежат в широком интервале – 11.217–11.250 Å. Измеренное нами значение a показывает, что $x \approx 1$. Характеризуя вторую фазу – ГЦК- $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ – можно отметить, что значение параметра $a = 3.603(3)$ Å существенно выходит за указанный ранее интервал 3.562–3.586 Å. Это может быть связано как с увеличением значения x , так и с внедрением в структуру легких атомов. Это относится и к аналогичной фазе ГЦК- $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ (образец 860/1). Кроме этого, зафиксировано появление двойного карбида $\text{Ni}_6\text{W}_6\text{C}_x$ на уровне 4 мас. %. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению содержания $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}_x$. Продукт 1060/1 представлен двумя фазами: 15 мас. % $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ и 85 мас. % $\text{Ni}_6\text{W}_6\text{C}_x$ (см. рис. 3). Увеличение времени выдерживания при этой температуре до 10 мин (образец 1060/10) привело к уменьшению доли $\text{Ni}_6\text{W}_6\text{C}_x$.

Контрольные опыты по нагреванию $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ в атмосфере гелия, но без подмешивания LiH показали следующее. В образце, полученном при 540°C , присутствует WO_3 [22; № 00-036-0103]. Из-за сложного вида дифрактограммы этой фазы (большое число широких и перекрывающихся рефлексов) идентификация других фаз оказалась практически невозможной. Исследование ПЭМВР показало, что образец представляет собой агрегаты частиц с размерами более 1 мкм (рис. 2а). Непосредственно внутри агрегатов можно выде-

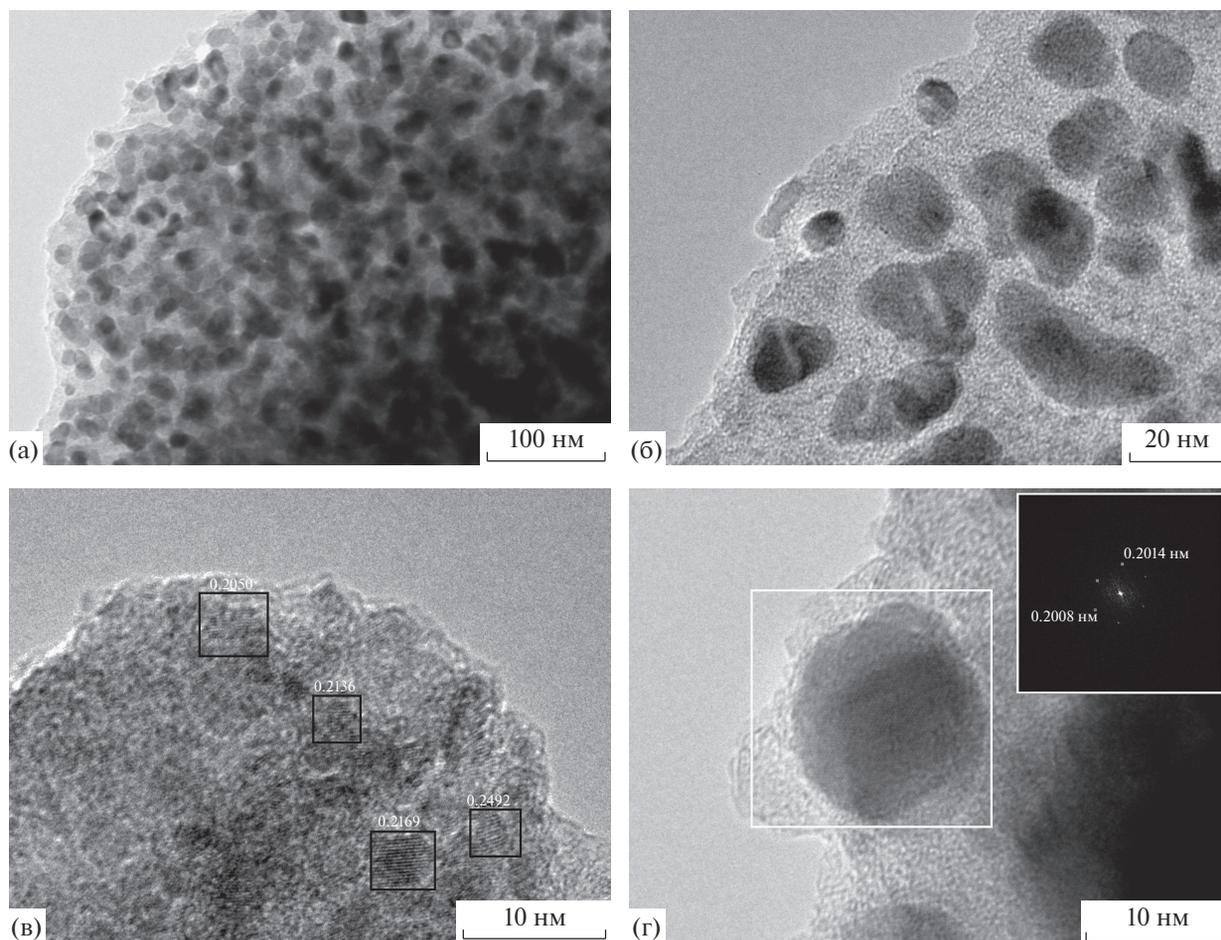


Рис. 1. Изображения ПЭМВР для продукта термического разложения смеси $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ и LiH (1 мин, 460°C , гелий, образец 460/1), представляющего собой смесь твердого раствора внедрения $\text{Ni}(\text{C}_x)$ на основе ГПУ- Ni и твердого раствора замещения ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$: а – морфология образца, б – частицы $\text{Ni}(\text{C}_x)$ в аморфной матрице, в – разупорядоченные блоки $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$, г – частица $\text{Ni}(\text{C}_x)$ и Фурье-преобразование, выполненное с данного изображения.

лить два типа частиц – на рис. 2а им соответствуют области 1 и 2. В первом случае это кристаллиты с размерами порядка 10–20 нм (рис. 2б), предположительно имеющие структуру $\text{Ni}(\text{C}_x)$. Данный тип частиц находится в матрице, состоящей из разориентированных блоков WO_3 с размерами 3–10 нм (рис. 2в). Проведенный с области 2 EDX-анализ показывает незначительное количество Ni в данной зоне (рис. 2г), а наблюдаемые межплоскостные расстояния соответствуют набору, характерному для WO_3 . При повышении температуры термоллиза до 600°C , кроме рефлексов WO_3 , на дифрактограмме появляются рефлексы ГЦК- $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ и WC [22; № 00-036-0103]. Увеличенное (относительно эталона) значение ПЭЯ ГЦК- $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ $a = 3.557 \text{ \AA}$ свидетельствует об образовании твердого раствора. Как было отмечено ранее, кроме замещения атомов Ni атомами W нельзя исключить возможность внедрения легких атомов в структуру Ni .

Также для сравнения была проведена серия опытов по термическому разложению смеси NiWO_4 и LiH в атмосфере гелия. По данным РФА, образец, полученный в результате нагревания до 700°C , представлял собой смесь двух фаз – 32 мас. % ГЦК- $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ и 68 мас. % ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$. Значение ПЭЯ ГЦК- $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ $a = 3.592(3) \text{ \AA}$ хорошо коррелирует со значениями для аналогичных фаз – образцы 660/1, 860/1, 1060/1 и 1060/10. В случае ОЦК- $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$ значение $a = 3.164(3) \text{ \AA}$ в пределах погрешности совпадает со значением для эталонного W . Таким образом, подмешивание LiH к NiWO_4 позволило уже при 700°C получить полностью восстановленный продукт. Для сравнения, в работе [11] при нагревании смеси NiWO_4 и сажи-стого углерода оксидные фазы исчезли лишь при 1000°C .

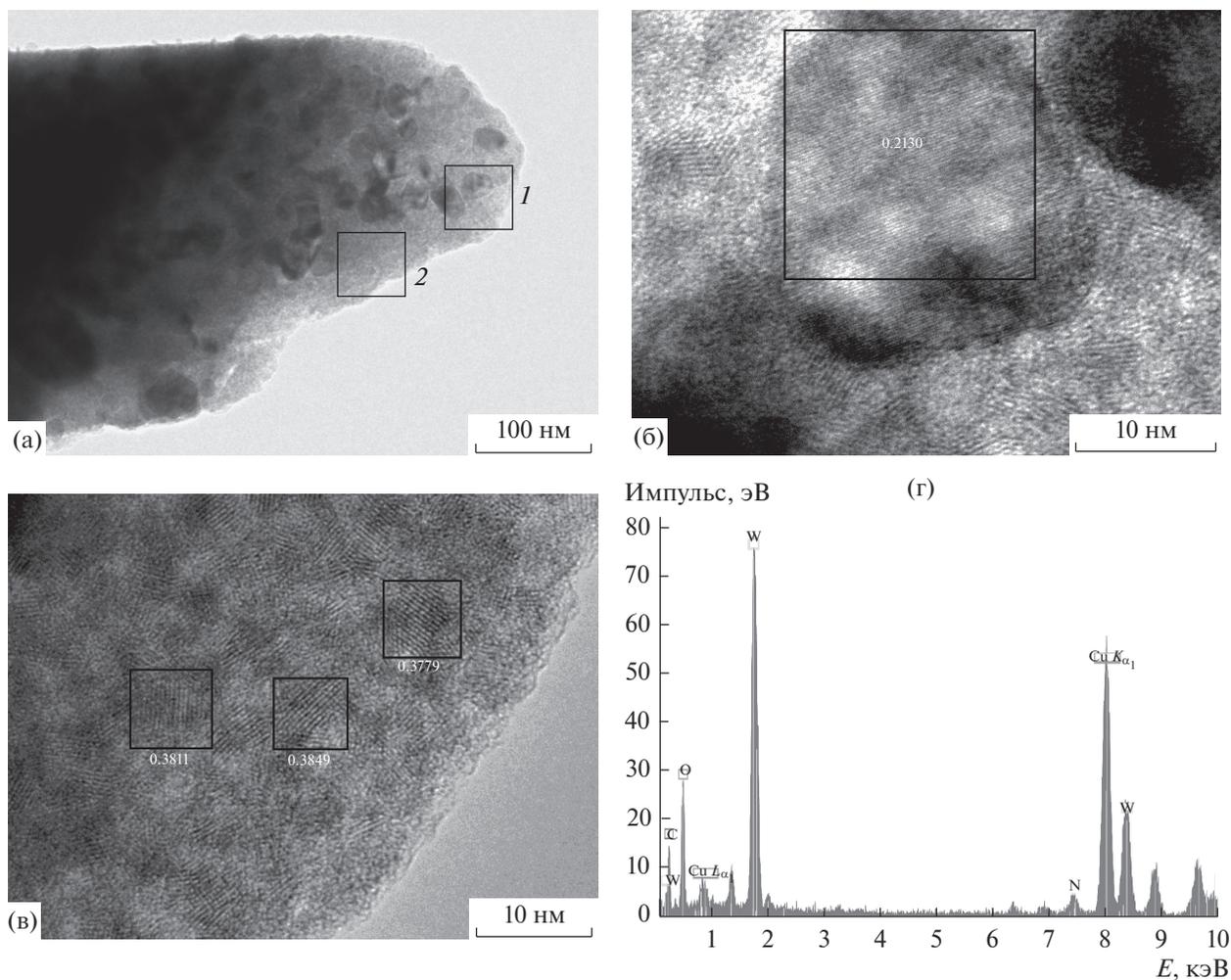


Рис. 2. Изображения ПЭМВР для продукта термического разложения $(NiEn_3)WO_4$ (без LiH, гелий, $540^\circ C$, 1 мин): а – морфология частиц, б – частица $Ni(C_x)$, в – разупорядоченные кристаллиты WO_3 , г – EDX-спектр, полученный в области 2.

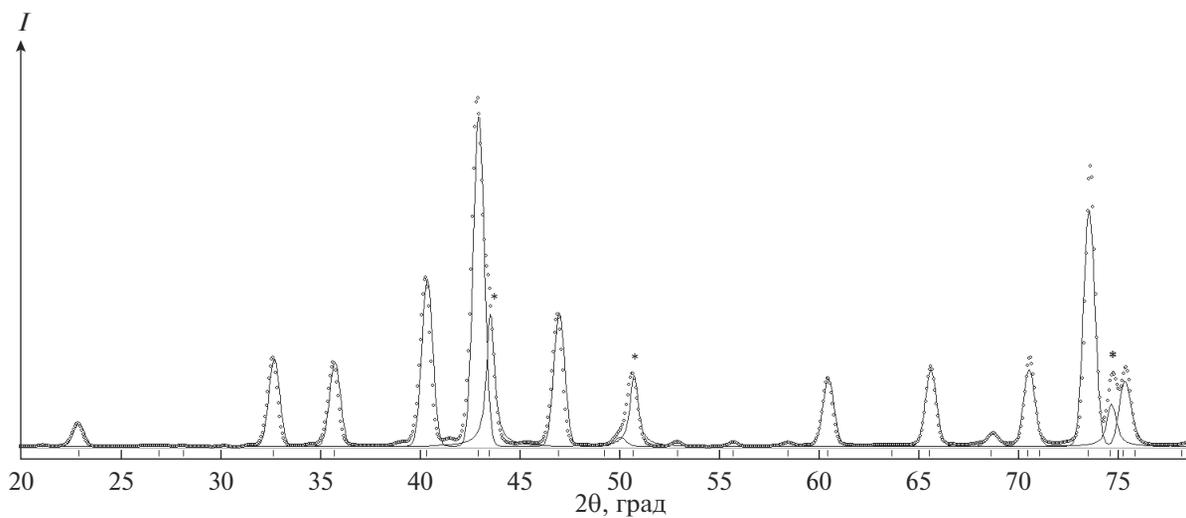


Рис. 3. Дифрактограмма продукта 1060/1: рефлексы ГЦК- $Ni_{1-x}W_x$ показаны звездочками, остальные рефлексы отнесены к $Ni_6W_6C_x$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс образования металлических и карбидных фаз при термическом разложении смеси $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$ с LiH в атмосфере He. Показано, что при 410°C образуются ГПУ- $\text{Ni}(\text{C}_x)$ на основе решетки Ni и твердый раствор замещения $\text{W}_{1-x}\text{Ni}_x$ на основе ОЦК-решетки W. Начиная с 510°C к этим фазам добавляется твердый раствор $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ на основе ГЦК-решетки Ni. Появление двойного карбида $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ зафиксировано при 660°C , а $\text{Ni}_6\text{W}_6\text{C}$ – при 860°C .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к.х.н. С.П. Храненко за предоставленные образцы $(\text{NiEn}_3)\text{WO}_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Юсенко К.В. Синтез $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$), изучение продуктов их термолитиза. Кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 3. С. 527–533.
2. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В., Юсенко К.В., Громилов С.А. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 58–73.
3. Корнев С.В., Громилов С.А., Губанов А.И., Венедиктов А.Б. Синтез и свойства твердого раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{Cl}_6]$ // Координац. химия. 2003. Т. 29. № 3. С. 234–236.
4. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Корольков И.В., Живонитко В.В., Венедиктов А.Б., Корнев С.В. Кристаллическое строение двойных комплексных солей состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2][\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 74–82.
5. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В., Байдина И.А., Романенко Г.В., Корнев С.В. Синтез и кристаллическая структура двойных комплексных солей $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2][\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}$) // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 4. С. 568–573.
6. Yusenko K.V., Riva S., Carvalho P., Arnaboldi S., Sukhikh A.S., Hanfland M., Gromilov S.A. First Hexagonal Close Packed High-Entropy Alloy with Outstanding Stability under Extreme Conditions and Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation // Scr. Mater. 2017. V. 138. P. 22–27.
7. Храненко С.П., Комаров В.Ю., Герасимов Е.Ю., Задесенец А.В., Максимовский Е.А., Громилов С.А. $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$. Структура, термические свойства, псевдоморфизм // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 7. С. 1487–1491.
8. Громилов С.А., Герасимов Е.Ю., Храненко С.П., Комаров В.Ю., Задесенец А.В. $[\text{ZnEn}_3]\text{CrO}_4$ – предшественник цинкохромитной шпинели // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 7. С. 1482–1486.
9. Громилов С.А., Храненко С.П., Семитут Е.Ю., Куренко И.Б. Получение сверхтвердых кумулятивных покрытий путем разложения комплексных солей // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 2. С. 127–132.
10. Куратьева Н.В., Терешкин И.О., Храненко С.П., Громилов С.А. Кристаллическая структура $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. № 6. С. 1103–1106.
11. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф. Углетермическое восстановление вольфраматов кобальта и никеля // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 357–362.
12. Камарзин А.А., Осадчая Л.И., Соколов В.В., Трушников А.Н., Зубарева А.П., Сапрыкин А.И., Троицкий Д.И. Получение металлического тербия и его гидрида // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1048–1050.
13. Соколов В.В., Осадчая Л.И., Петрий О.А., Сафонова Т.Я., Вербицкий В.Н., Зотов Т.А. Электрохимическое поведение интерметаллидов типа AB_5 , синтезированных восстановлением смеси оксидов и солей гидридом лития // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 11. С. 1399–1401.
14. Sokolov V.V., Osadchaya L.I., Galkin P.S., Zelenin Ju.M., Stonoga Yu. A., Zubareva A.P. Synthesis of Intermetallic Compounds by Using Lithium Hydride // J. Rare Earths. 2002. V. 20. P. 257–258.
15. Храненко С.П., Сухих А.С., Пищур Д.П., Бунеева П.С., Комаров В.Ю., Громилов С.А. $[\text{NiEn}_3]\text{WO}_4$. Кристаллоструктурные особенности фазового перехода при 269 K // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 8.
16. Gibner Ya., Vasilyeva I. Rapid Heating in High-Temperature Thermo-Microscopic Analysis // J. Therm. Anal. 1998. V. 53. P. 151–160.
17. Громилов С.А., Николаев Р.Е., Черепанова С.В. Образование “сжатого” и смешаннослойного графита при нагревании импактных алмазов // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 2. С. 368–377.
18. Панченко А.В., Толстых Н.Д., Громилов С.А. Методика рентгенодифрактометрического исследования сростков кристаллов // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. Приложение № 1. С. S24–S29.
19. Yelisseyev A., Khrenov A., Afanasiev V., Pustovarov V., Gromilov S., Panchenko A., Pokhilenko N., Litasov K. Luminescence of Natural Carbon Nanomaterial: Impact Diamonds from the Popigai Crater // Diamond Relat. Mater. 2015. V. 58. P. 69–77.
20. Rodriguez-Navarro A. XRD2DScan: New Software for Polycrystalline Materials Characterization Using Two-Dimensional X-ray Diffraction // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. № 6. P. 905–909.
21. Prescher C., Prakupenka V.B. DIOPTAS: a Program for Reduction of Two-Dimensional X-ray Diffraction Data and Data Exploration // High Press. Res. 2015. V. 35. № 3. P. 223–230.
22. Powder Diffraction File. PDF-2 / Release 2009 // International Centre for Diffraction Data. USA. 2009.
23. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 29. № 3. P. 301–303.
24. Inorganic Crystal Structure Database, Release 2017, Karlsruhe: Fachinformationszentrum, 2017.
25. Bolokang A.S., Phasha M.J. Novel Synthesis of Metastable HCP Nickel by Water Quenching // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 59–60.
26. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.