

УДК 546.07'881'271'273'131

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА ВАНАДИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АМОРФНОГО БОРА С ВАНАДИЕМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ KCl и Na₂B₄O₇

© 2019 г. С. Е. Кравченко¹, И. А. Домашнев¹, Н. Н. Дремова¹, А. А. Винокуров¹, С. П. Шилкин¹, *¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.06.2018 г.

После доработки 09.11.2018 г.

Принята к публикации 29.11.2018 г.

Методами рентгенографии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии неполного внутреннего отражения, термического и элементного анализов исследовано взаимодействие порошкообразных ванадия и бора в стехиометрическом соотношении 1 : 2 при температуре 800 °С, давлении аргона 4 МПа и времени контакта 32 ч в ионных расплавах Na₂B₄O₇ и KCl. Установлено, что независимо от состава и природы расплава происходит образование однофазного наноразмерного диборида ванадия со средним диаметром частиц, близким к величине ~90 нм.

Ключевые слова: наночастица, диборид ванадия, ванадий, аморфный бор, ионный расплав, реактор-автоклав

DOI: 10.1134/S0002337X19050117

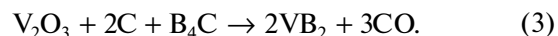
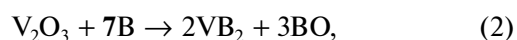
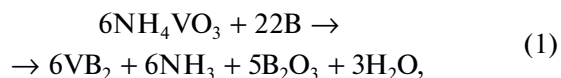
ВВЕДЕНИЕ

Диборид ванадия VB₂ обладает высокой температурой плавления (~2745 °С), термодинамической стабильностью, высокими значениями твердости, прочности, износоустойчивости, химической и коррозионной инертностью и т.д., в силу чего находит применение в различных областях промышленности, а также при создании воздушных ванадиево-боридных электрохимических ячеек [1–5]. В современном материаловедении интерес к боридам металлов IV–V групп заметно возрос в связи с созданием на их основе наноразмерных материалов, физико-химические, физико-механические и другие свойства которых существенно отличаются от таковых для компактных материалов [6, 7]. В этой связи актуальными становятся разработки новых эффективных методов получения наночастиц борида ванадия.

Известны следующие методы получения VB₂: прямой синтез из элементов (спекание при высоких температурах), боротермическое восстановление различных оксидов и солей ванадия, карботермическое восстановление оксидов ванадия и бора, механохимический, плазмохимический синтез в потоке низкотемпературной плазмы [8–18].

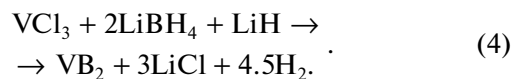
Метод спекания прост и способен обеспечить синтез борида ванадия с высокой скоростью [8]. Однако полученный VB₂ представляет собой оплавленный спек с примесями оксидов ванадия и бора. В [9] установлено, что достаточно

крупный порошок VB₂ с размером частиц <300 нм может быть получен боротермическим восстановлением NH₄VO₃ при 900–1000 °С в атмосфере аргона в ионном расплаве NaCl/KCl или в его отсутствие по реакциям



Порошкообразный диборид ванадия может быть также получен боротермическим восстановлением оксида ванадия V₂O₃ в вакууме при $t > 1500$ °С по реакции (2) [10] или борокарбидным способом при температуре 1500 °С в атмосфере аргона по реакции (3) [11].

В [12] предложена механохимическая методика синтеза нанопорошка диборида ванадия в высокоэнергетической шаровой мельнице по реакции (4):



После удаления хлорида лития получается порошок VB₂ с размером частиц 15–60 нм.

В [13] изучены бориды ванадия следующих составов: V₃B₂, VB, V₅B₆, V₃B₄, V₂B₃, VB₂, полученные методом самораспространяющегося высоко-

температурного синтеза из порошков ванадия и аморфного бора. Наноразмерный борид ванадия с размером частиц ~36 нм может быть получен методом механохимического сгорания смеси Mg, V₂O₅ и B₂O₃ в высокоэнергетической шаровой мельнице [14]. В [15] получены наночастицы VB₂ размером 50–100 нм при взаимодействии VCl₄ с NaBH₄ и Mg при температуре 650°C в стальном реакторе-автоклаве. Наночастицы VB₂ размером ~10 нм могут быть получены при взаимодействии VCl₃ с NaBH₄ в эвтектической смеси безводных хлоридов лития и натрия в кварцевом реакторе при температуре 900°C [16]. В современном по-мольно-дробильном оборудовании с применением метода высокоэнергетического разрушения могут быть получены дисперсные порошки различных соединений, включая VB₂ [18].

Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки. Одни из них обеспечивают высокую производительность, другие позволяют получать наночастицы диборида ванадия стехиометрического состава и определенного размера при невысоких температурах и т.д.

В качестве альтернативного способа синтеза нанодисперсного VB₂ в данной работе предлагается т.н. “бестоковый” метод. В основу разработанной методики положено явление “бестокового” переноса ванадия на бор в ионных расплавах различного химического состава и строения: безводного тетраборнокислого натрия или хлорида калия по методике, ранее разработанной для синтеза наноразмерного TiB₂ [19]. Применение ионных расплавов в качестве реакционной среды, в силу особенностей их строения и свойств, создает условия для получения боридов металлов в виде дисперсных порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Порошок ванадия с размером частиц 10–15 мкм получали следующим образом: товарный порошок ванадия активировали нагреванием при 900°C в вакууме 1.3×10^{-1} Па, затем подвергали 5 циклам гидрирования-дегидрирования по методикам [20, 21]. Остаточное содержание водорода в порошке не превышало $1.0 \times 10^{-3}\%$, а кислорода — $3.0 \times 10^{-3}\%$. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и LaNi₅, принцип действия которого подробно описан в [22, 23]; в работе использовали хлорид калия квалификации “х. ч.”, аргон высокой чистоты — 99.998% (ТУ 2114-005-0024760-99). Товарный аморфный бор марки Б 99А (ТУ 1-92-154-90) с размером частиц 10–20 мкм предварительно вакуумировали до остаточного давления 1.3×10^{-1} Па при температуре 300°C. Безводный тетраборнокислый натрий получали вакуумированием товарного Na₂B₄O₇ · 5H₂O

квалификации “х. ч.” в вакууме 1.3×10^{-1} Па при температуре 350°C.

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре АДП-2 (монокроматическое CuK_α-излучение). Погрешность определения периодов кристаллической решетки VB₂ не превышала 0.0003 нм. Из порошковых дифрактограмм проведена оценка области когерентного рассеяния D_{hkl} по формуле Шерера

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$$

(в направлении, перпендикулярном плоскости hkl), где k — коэффициент анизотропии, который в нашем случае был принят равным 0.9, λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1.54178$ Å), θ — дифракционный угол и β — ширина дифракционного пика на половине его высоты (в радианах).

ИК-спектры неполного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне от 500 до 4000 см⁻¹ получены с использованием Фурье-спектрометров Perkin Elmer Spectrum 100 и Vertex 70V, оборудованных приставками для съемки спектров отражения.

Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx и масс-спектрометре QVS 403 C Aëolos при линейном нагреве образца со скоростью 10°C/мин в потоке аргона в интервале температур от 20 до 1000°C.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энерго-дисперсионный анализ (ЭДА) осуществляли на комплексе, состоящем из сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight. Электронно-микроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (~4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует вовсе. ЭДА осуществляли при ускоряющем напряжении ~8 кВ. Электронно-микроскопические снимки порошкообразных образцов VB₂ различной дисперсности обрабатывали как массив частиц по распределению количества частиц и их размера с помощью программы Image-Pro Express 4.0.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа PHIIBOS 150 MCD. Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) определяли при температуре жидкого азота с использованием анализатора Quadrasorb SI. Содержание водорода, кислорода и хлора определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube. Содержание бора и ванадия находили по стандартным аналитическим методикам, а также методом ЭДА.

Методика эксперимента. Стехиометрические количества порошков V и B с тетраборнокислым

Таблица 1. Результаты исследования взаимодействия порошкообразных V и B (1 : 2) при температуре 800°C, давлении аргона 4 МПа и времени контакта 32 ч в ионных расплавах Na₂B₄O₇ и KCl

Ионный расплав	Химический состав продуктов взаимодействия	Фазовый состав продуктов взаимодействия	Периоды кристаллической решетки, нм	
			<i>a</i>	<i>c</i>
Na ₂ B ₄ O ₇	VB _{2.01}	VB ₂	0.2998	0.3045
KCl	VB _{2.02}	VB ₂	0.3002	0.3039

натрием или хлоридом калия смешивали в вибрационной мельнице (емкость барабана 50 см³, шары из ванадия, шаровая загрузка 1 : 1, амплитуда колебаний 10 мм, частота 28 Гц) в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 8 ч до полной гомогенизации смеси. Затем навеску полученной смеси в корундовом тигле помещали в стальной реактор-автоклав. Реактор вакуумировали до остаточного давления 1.3×10^{-1} Па, заполняли аргоном под давлением 4 МПа и нагревали заданное время при температуре 800°C, после чего температуру реактора доводили до комнатной и выгружали реакционную смесь. Спек измельчали и последовательно обрабатывали дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 1.3×10^{-1} Па. Затем полученный порошок снова помещали в реактор, обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при 100°C, вакуумировали при комнатной температуре до остаточного вакуума 1.33×10^{-1} Па и выгружали из реактора в атмосфере аргона. Все последующие работы с полученным таким образом диборидом ванадия, включая отбор проб на анализ, проводили в атмосфере аргона.

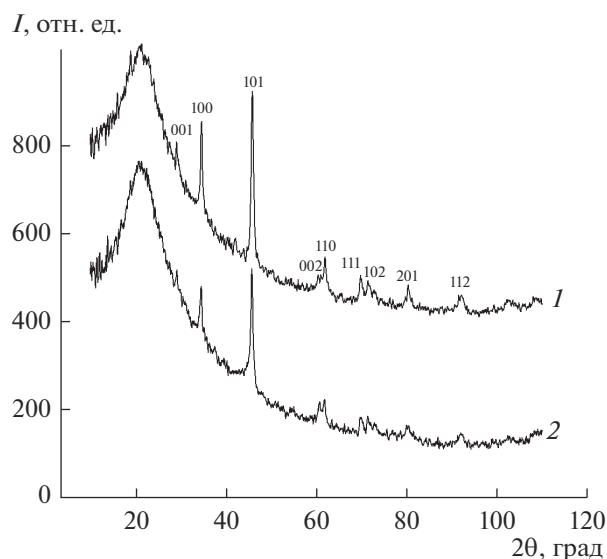


Рис. 1. Дифрактограммы порошка VB₂, полученного при взаимодействии аморфного бора с ванадием в ионных расплавах Na₂B₄O₇ (1) и KCl (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования взаимодействия порошкообразных ванадия и бора, взятых в молярном соотношении 1 : 2, при температуре 800°C, давлении аргона 4 МПа и времени контакта 32 ч в ионных расплавах Na₂B₄O₇ и KCl.

По данным химического анализа и ЭДА диборид ванадия, полученный при указанных условиях, имеет состав VB_{2.01–2.02}. По данным РФА, полученные порошки диборида ванадия (гексагональная сингония, пр. гр. *P6/mmm*) являются

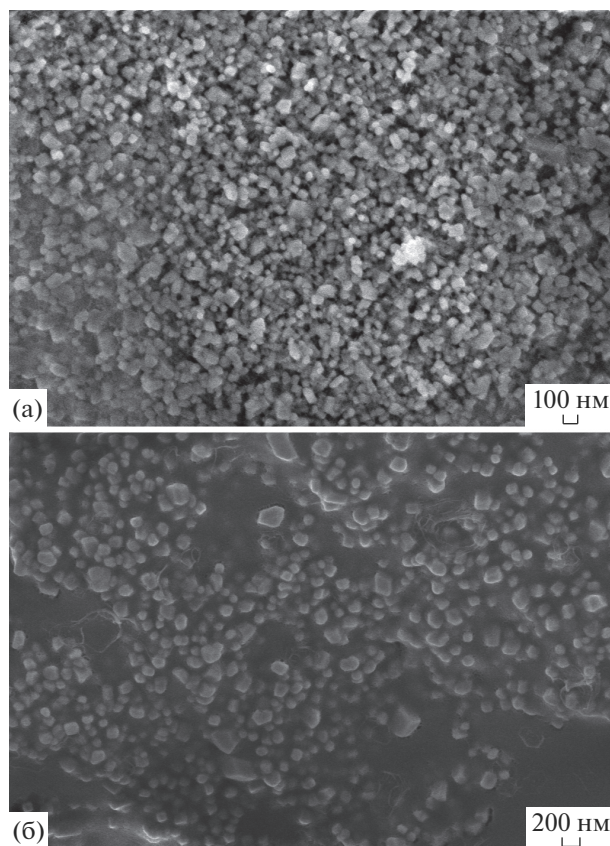


Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц порошка VB₂, полученного при взаимодействии аморфного бора с ванадием в ионных расплавах Na₂B₄O₇ (а) и KCl (б).

Таблица 2. Средний диаметр частиц VB_2 , полученных при взаимодействии порошкообразных V и B (1 : 2) при температуре 800°C, давлении аргона 4 МПа и времени контакта 32 ч в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KCl

Ионный расплав	Средний диаметр частиц, оцененный из данных электронной микроскопии, нм	D_{hkl} , нм	Средний диаметр частиц, оцененный из данных $S_{уд}$, нм
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	~90	~80	~95
KCl	~90	~85	~90

однофазными, значимого количества примесных фаз не обнаружено (рис. 1). Образцы кристаллизуются с периодами решеток, указанными в табл. 1, которые неплохо согласуются с литературными значениями периодов кристаллической решетки для VB_2 : $a = 0.2994\text{--}2998$ нм, $c = 0.3048\text{--}3056$ нм [24]. Анализ 9 рефлексов в диапазоне $2\theta\ 10^\circ\text{--}110^\circ$, проведенный по формуле Шерера, показал, что область когерентного рассеяния D_{hkl} для частиц VB_2 , полученных в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KCl, составила ~80 и ~85 нм соответственно. Аморфная часть VB_2 проявляется в виде гало с максимумом при 20° (частично величина гало связана с подложкой, на которую наносился образец).

По данным сканирующей электронной микроскопии, порошки диборида ванадия, полученные в указанных ионных расплавах, состоят из частиц различной формы, часть из которых близка к сферическим диаметра ~90 нм в обоих ионных расплавах (рис. 2 и табл. 2). Диаметр частиц VB_2 , полученных в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KCl, оцененный из результатов измерения удельной поверхности в приближении сферической формы частиц ($S_{уд} = 12.5$ и 13.1 м²/г) при теоретической плотности VB_2 , равной 5.066 г/см³, составляет ~95 и ~90 нм соответственно.

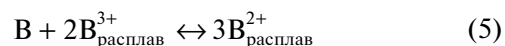
В табл. 2 сопоставлены средние диаметры частиц VB_2 , оцененные из дифракционных данных, измерения удельной поверхности и электронной микроскопии. Как следует из этих данных, независимо от химического состава и природы ионного расплава средний диаметр частиц порошка VB_2 близок к величине 90 нм.

При нагревании в атмосфере аргона от 20 до 1000°C образцы диборида ванадия не испытывают заметных превращений, связанных с выделением, поглощением тепла или потерей массы. Для уточнения качественного состава поверхности порошков диборида ванадия регистрировали их РФЭС, согласно которым основным компонентом порошков является VB_2 : энергия связи электронов на $2p_{3/2}$ -уровне V равна 512.6 эВ и на $1s$ -уровне B — 188.6 эВ, что согласуется с данными [25, 26]. Наряду с линиями, характерными для диборида ванадия, присутствуют слабые линии, соответствующие оксидам бора (борной кислоты) и ванадия, а также элементарному бору (191.5, 516.8, 532.8, 529.7 и 186.9 эВ), т.е. поверхностный слой порошка диборида ванадия глубиной до ~40 Å со-

держит незначительное количество оксидов ванадия, а также оксида бора или борной кислоты с включениями элементарного бора.

Результаты РФЭС и ИК-спектроскопии свидетельствуют в пользу первого предположения: положение пика $\text{B}1s$ 188.6 эВ, согласно [27, 28], соответствует таковому для B_2O_3 . ИК-спектр НПВО практически идентичен спектру индивидуального борного ангидрида [29], и в нем отсутствуют колебания, характерные для H_3BO_3 (3200, 1450 и 1196 см⁻¹) [30].

Таким образом, наблюдаемое явление переноса B на V в ионном расплаве $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ или KCl, согласно представлениям, развитым в [31], можно объяснить образованием ионов низшей валентности B^{2+} по реакции



и затем их взаимодействием с ванадием с образованием VB_2 по реакции



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие порошкообразных ванадия и бора в стехиометрическом соотношении 1 : 2 исследовано при температуре 800°C, давлении аргона 4 МПа и времени контакта 32 ч в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KCl. Установлено, что независимо от состава и природы расплава происходит образование однофазного наноразмерного диборида ванадия со средним диаметром частиц, близким к величине ~90 нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0007 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Металлургия, 1991. 368 с.
2. Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides:

- Recent Developments and Perspectives // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065. doi 10.1021/cr400020d
3. *Lefler M., Stuart J., Parkey J., Licht S.* Higher Capacity, Improved Conductive Matrix VB_2 Air Batteries // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 5. P. A781–A784. doi 10.1149/2.0031606jes
4. *Licht S., Ghosh S., Wang B., Jiang D., Hettige C., Lau J., Asercion J.* An H Electron Redox Couple for Anodic Charge Storage: VB_2 // ECS Transactions. 2011. V. 35. № 33. P. 21–29. doi 10.1149/1.3655434
5. *Прохоров А.М., Лякишев Н.П., Бурханов Г.С., Деметьев В.А.* Высокочистые бориды переходных металлов – перспективные материалы современной техники // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1365–1371.
6. *Андриевский Р.А.* Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 252 с.
7. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Switzerland: Springer., 2016. 107 p. doi 10.1007/978-3-319-2533-2
8. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: ИД МИСиС, 2011. 377 с.
9. *Wei Y., Huang Zh., Zhou L., Ran S.* Novel Borothermal Synthesis of VB_2 Powders // Int. J. Mater. Res. 2015. V. 9. P. 1–3. doi 10.3139/146.111286
10. *Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G.* On the Borothermal Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Borides // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 259–267. doi 10.1016/0022-5088(68)90184-7
11. *Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Крутская Т.М., Попов М.В., Нецкина О.В., Никулина А.А., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С.* Синтез высокодисперсного диборида ванадия с использованием нановолокнистого углерода // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. Вып. 9. С. 1121–1127.
12. *Kim J.W., Shim J.H., Ahn J.P., Cho Y.W., Kim J.H., Oh K.H.* Mechanochemical Synthesis and Characterization of TiB_2 and VB_2 // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 2461–2464. doi 10.1016/j.matlet.2007.12.022
13. *Yeh C.L., Wang H.J.* Combustion Synthesis of Vanadium Borides // J. Alloys Comp. 2011. V. 509. P. 3257–3261. doi 10.1016/j.jallcom.2010.12.004
14. *Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Davoodi D., Beykzadeh A.A., Salahshour S.* Fast Mechanochemical Combustion Synthesis of Nanostructured Vanadium Boride by a Magnesiothermic Reaction // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 1812–1816. doi 10.1016/j.ceramint.2015.09.144
15. *Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J., Qian Y.* Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Vanadium Diboride // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 2890–2892. doi 10.1016/j.matlet.2004.05.013
16. *Portehaut D., Devis S., Beaunier P., Gervais C., Giordano C., Sanchez C., Antonietti M.* A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals // Angew. Chem. 2011. V. 50. P. 3262–3265. doi 10.1002/anie.201006810
17. *Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Ширяева Л.С., Терентьева М.А.* Синтез и эволюция дисперсности боридов и карбидов ванадия и хрома в условиях плазменного потока // Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. № 10. С. 12–17.
18. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. М.: Наука, Новосибирск, 1989. 306 с.
19. *Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П.* Синтез наноразмерного диборида титана в расплаве безводного тетраборнокислого натрия // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709–712.
20. *Семененко К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Коробов И.И., Волкова Л.С., Говоркова Л.В.* Взаимодействие сплавов на разрезе CeFe_2 – LaFe_2 с азотом в присутствии водорода // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 961–966.
21. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249–1252.
22. *Семененко К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Волкова Л.С., Мозгина Н.Г.* Взаимодействие некоторых интерметаллических соединений, образованных редкоземельными металлами и металлами триады железа с азотом в присутствии водорода // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 729–732.
23. *Фокин В.Н., Троицкая С.Л., Шилкин С.П., Фокина Э.Э., Румынская З.А.* О взаимодействии гидрида титана с кислородом // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. Вып. 8. С. 1719–1725.
24. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П.* Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
25. *Алешин В.Г., Харламов А.Н., Чудинов М.Г.* Изучение поверхностного состояния тугоплавких соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 4. С. 672–676.
26. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F., Simon F., Oschatz M., Schmidt M., Cardoso-Gil R., Lorenz T., Baburin I.A., Joswig J.-O., Eyckmüller A.* Effect Surface Properties on the Microstructure, Thermal, and Colloidal Stability of VB_2 Nanoparticles // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 14. P. 5106–5115. doi 10.1021/acs.chemmater.5b01856
27. *Joyner D.J., Hercules D.M.* Chemical Bonding and Electronic Structure of B_2O_3 , H_3BO_3 , and BN: ESCA, Auger, SIMS and SXS Study // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 2. P. 1095–1108. doi 10.1063/1.439251
28. *Ong C.W., Huang H., Zheng B., Kwok R.W.M., Hui Y.Y., Lau W.M.* X-ray Photoemission Spectroscopy of Non-metallic Materials: Electronic Structures of Boron and B_xO_y // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 7. P. 3527–3534. doi 10.1063/1.1651321
29. *Сидоров Т.А., Соболев Н.Н.* Инфракрасный и комбинационный спектры борного ангидрида. III. Интерпретация колебательного спектра борного ангидрида и расчет изотопического эффекта // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 4. Вып. 1. С. 9–16.
30. *Bethell D.E., Sheppard N.* The Infrared Spectrum and Structure of Boric Oxide // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 9–15.
31. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.