

УДК 543.62

СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. А. А. Почтарь¹, *, В. В. Малахов¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: po4tar@catalysis.ru

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.

После доработки 20.11.2020 г.

Принята к публикации 24.11.2020 г.

Представлены примеры, с разных сторон характеризующие возможности определения стехиографическим методом дифференцирующего растворения фазового состава твердых многоэлементных веществ и материалов, содержащих наноструктурированные формы различных компонентов. Применение стехиографии позволяет без использования эталонов твердых фаз обнаруживать и количественно определять как известные, так и неизвестные кристаллические и аморфные фазы постоянного и переменного составов. Применение методов стехиографии и положений неравновесной термодинамики позволяет получить принципиально новые сведения о твердофазных превращениях в многоэлементных многофазных веществах и материалах.

Ключевые слова: химический состав, функциональные материалы, стехиография

DOI: 10.31857/S0002337X21040126

ВВЕДЕНИЕ

Многообразны химические и структурные формы гетерофазных твердых неорганических веществ и материалов. Образцы твердых фаз одинакового стехиометрического состава, но с различной предысторией (природные или синтетические образцы, подвергавшиеся в той или иной степени термическому, механическому, радиационному воздействию и т.п.) всегда различаются морфологией, дисперсностью, пористой структурой и удельной поверхностью, а также природой межфазных поверхностей раздела. Различные формы фаз могут быть беспорядочно распределены в навесках проб, в том числе одни фазы в открытых и закрытых порах других. Никакое измельчение проб не приводит к гомогенному распределению. Как следствие, приготовить стандартные образцы твердых многоэлементных многофазовых объектов неизвестного фазового состава фактически невозможно.

При анализе твердых веществ неизвестного фазового состава необходимо, прежде всего, обнаружить присутствующие в них фазы, определить их стехиометрический состав и затем провести количественное определение. Все эти три этапа фазового анализа можно проводить с помощью стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР). К настоящему времени развиты

подходы к формированию условий динамических процессов ДР, разработана система стехиографических расчетов результатов анализа методом ДР, обнаружения химических соединений в неразделившихся смесях [1, 2]. В работе [3] были изложены стехиографические подходы к определению неоднородности состава и структуры твердых веществ методом ДР, обоснованные результатами математического моделирования. В настоящей статье приведены новые примеры, с разных сторон характеризующие возможности определения методом ДР данных о фазовом составе анализируемых веществ.

Стехиография существенно дополняет данные рентгенофазового анализа (РФА). Метод ДР позволяет количественно определить элементный состав и содержание фаз в объектах анализа в виде стехиометрических формул известных и неизвестных фаз, кристаллических и аморфных фаз, фаз постоянного и переменного состава с различной степенью насыщения. Чувствительность количественного определения на 2–3 порядка выше, чем РФА.

Материаловеды обычно воспринимают результаты метода ДР как некое добавление к РФА и другим методам фазового анализа. С химико-аналитической точки зрения методы стехиографии можно сравнить с хроматографией, вольтам-

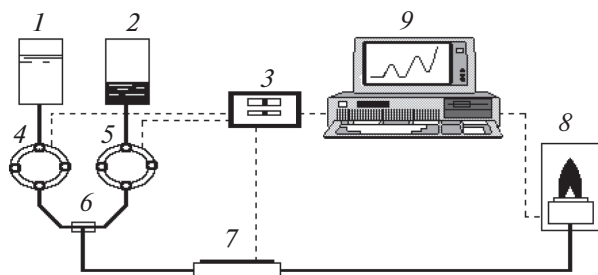
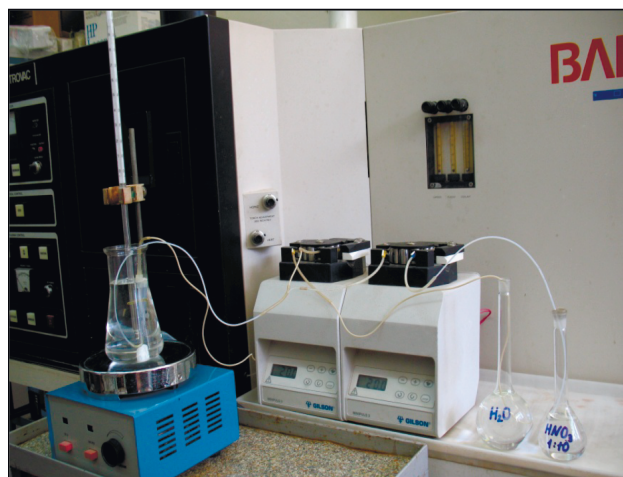


Рис. 1. Фото и схема стехиографа: 1, 2 – емкости с компонентами растворителя; 3 – электронное устройство; 4, 5 – перистальтические насосы; 6 – смеситель, 7 – реактор; 8 – детектор-анализатор, 9 – ЭВМ.

перометрией и др. методами. С физико-химической точки зрения методы стехиографии – пример эволюции процессов растворения твердых веществ в динамическом режиме. Эти выводы подтверждают стехиографические исследования многих тысяч твердых образцов, содержащих почти все элементы Периодической системы Д.И. Менделеева.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДР анализируемых проб функциональных материалов проводили в проточном динамическом режиме при увеличении концентрации и температуры растворения с использованием стехиографа [4], в качестве детектора-анализатора использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) фирмы Baird (Голландия). Фото и схема стехиографа приведены на рис. 1. Перистальтические насосы подают компоненты растворителя по капиллярам в смеситель с различной скоростью. Электронное устройство регулирует скорость потоков по заданной программе и обеспечивает объединенный поток растворителя из смесителя в реактор с постоянной объемной скоростью (~3 мл/мин) и непрерывно возрастающей концентрацией растворителя.

Реактор представляет собой трубку из полиэтилена или другого кислотостойкого материала с внутренним диаметром ≈ 5 мм и длиной до 5–6 см. В реактор помещается навеска анализируемой пробы ≈ 10 мг, закрепленная на вкладыше одноразового использования (рис. 2). Вкладыш изготовлен из полимерной пленки с липкой поверхностью. На поверхности вкладыша прилипшая навеска пробы образует монослой из дисперсных частиц ≤ 40 мкм. В реакторе происходит растворение навески, и образующийся раствор направляется в детектор-анализатор. Детектор-анализатор позволяет определять в потоке образующегося раствора одновременно с периодичностью от 1 с почти все элементы Периодической системы с чувствительностью $n \times 10^{-2} - n \times 10^{-3}$ мкг/мл и погрешностью $\leq 5\%$.

Элементный состав потока образующегося раствора анализировали по следующим спектральным линиям элементов (нм): Al 308.2, Fe 238.2, In 230.3, Se 196.0, La 379.0, Cu 324.7, Mo 202.0, Li 670.7, Nb 315.9, Te 214.2. Они были выбраны с учетом отсутствия прямого спектрального наложения. В тех случаях, когда все же обнаруживаются спектральные помехи, программное обеспечение прибора позволяет рассчитать математическую поправку на межэлементное наложение. Информацию о концентрации элементов по ходу растворения и возникающие на экране монитора кинетические кривые растворения элементов фиксировали, корректируя в режиме стехиографического титрования [2]. Промежуточную информацию в виде кинетических кривых растворения элементов получают в абсолютном и нормированном виде, в интегральной и дифференциальной формах, а также в виде стехиограмм. Расчеты выполняли по средним значениям участков стехиограмм, рассчитанных по нескольким десяткам расчетных точек [1]. Конечная информация выдается в виде кинетических кривых растворения найденных фаз. Поскольку кислород указанным методом не определяется, формулы соответствующих фаз представлены в их фрагментарной форме – без кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Применения стехиографического метода ДР для анализа функциональных материалов

Катализаторы на основе оксида меди-железа для дегидрирования амминборана. Метод послыонного горения глицин-нитратного предшественника является одним из эффективных способов получения смешанного оксида меди-железа со структурой кубической шпинели [5]. На основании метода РФА невозможно делать выводы о стехиометрии полученного оксида $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, поскольку структуры и дифракционные картины

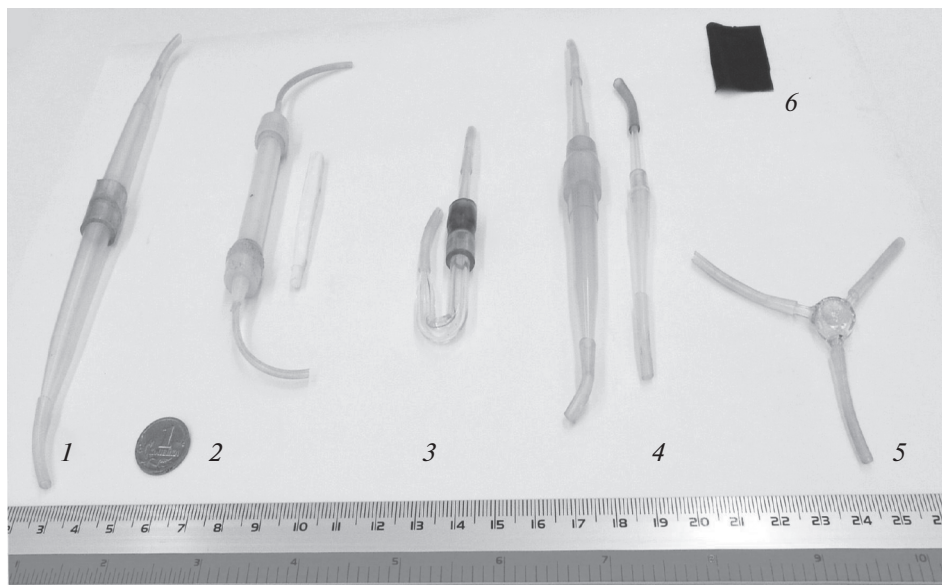


Рис. 2. Фото реакторов, смесителя и вкладыша одноразового использования проточного стехиографа: 1–4 – реакторы различного объема, 5 – стеклянный смеситель потоков компонентов растворителя, 6 – липкий вкладыш с нанесенной на его поверхность навеской пробы.

оксида Cu–Fe и Fe_3O_4 близки. С другой стороны, стехиометрия является важной характеристикой, определяющей каталитические свойства синтезируемых образцов феррита меди. Использование метода ДР позволило установить, что основной фазой в исходном продукте горения является Cu–Fe-фаза со стехиометрией Cu : Fe = 0.29, поэтому можно утверждать, что обнаруженная РФА фаза кубической шпинели имеет состав $Cu_{0.7}Fe_{2.3}O_4$. При дополнительном прокаливании образца феррита меди при $300^\circ C$ наблюдается изменение состава медьсодержащих оксидных примесных фаз; при этом содержание, стехиометрия и кристаллическая модификация основной фазы феррита сохранились. Прокаливание образцов при более высокой температуре приводит к ожидаемому результату. Согласно РФА и ДР, наблюдаются снижение содержания примесных фаз, структурный переход кубической шпинели в тетрагональную, увеличение ее содержания (табл. 1).

Катализаторы глубокого окисления перовскитового ряда. При анализе методом ДР катализаторов на основе оксида La–Cu, также синтезированных из металлоорганических комплексных соединений в двух режимах: объемного и послынного горения [6], был применен двухстадийный способ расчета. Это позволило обнаружить фазу LaCu ($La_2Cu_2O_5$), включенную в объем матричной фазы $LaCu_{0.5}$ (La_2CuO_4) (рис. 3). Результаты ДР согласуются с результатами определения фазового состава образцов с помощью РФА и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на качественном уровне [6].

Катализаторы на основе Fe_2O_3 для окисления продуктов газификации твердых топлив. Увеличение активности, улучшение текстурных характеристик и стабильность работы катализатора на основе оксида железа(III) могут быть достигнуты путем введения промоторов на основе Cu, Al. На рис. 4 приведены результаты ДР для композитного катализатора на основе оксида Fe–Al. Извест-

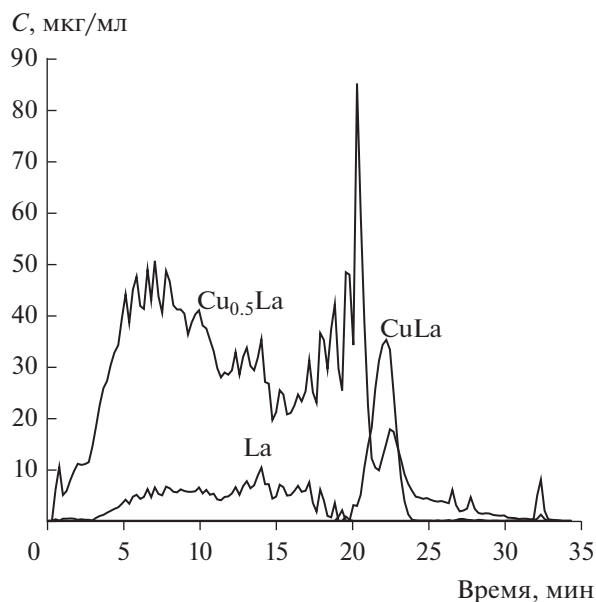


Рис. 3. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе образца La–Cu–O послынного горения.

Таблица 1. Фазовый состав катализатора на основе оксида Cu–Fe по данным РФА и ДР

Образец	Состав	
	РФА	ДР (фрагментарная формула, мас. %)
CuFe, исходный	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (куб.), $a = 8.386 \text{ \AA}$, $D = 915 \text{ \AA}$ CuFeO ₂ CuO Cu ₂ O	Cu _{0.29 ± 0.02} Fe, 65.1 Fe, 9.7 CuFe, 9.3 CuFe _{0.4 ± 0.02} *, 14.4 Cu, 1.4
CuFe, 300°C	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (куб.), $a = 8.370 \text{ \AA}$, $D = 300 \text{ \AA}$ CuFeO ₂ CuO	Cu _{0.29 ± 0.06} Fe, 62.0 Fe, 13.2 CuFe, 10.1 CuFe _{0.24 ± 0.02} *, 14.5 Cu, 0.2
CuFe, 700°C	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (тетр.), $a = b = 5.817$, $c = 8.708 \text{ \AA}$, $D = 460 \text{ \AA}$ Fe ₂ O ₃ CuO	Cu _{0.41 ± 0.02} Fe, 93.6 Fe, 3.2 Cu, 3.2

* Предположительно, рентгеноаморфные твердые растворы Cu–Fe.

но, что оксиды алюминия и железа образуют гомогенные твердые растворы с любым соотношением этих элементов. На рис. 4, по существу, приведены зависимости ДР одного и того же твердого раствора, но в двух формах: первая – твердый раствор оксида железа в оксиде алюминия, а вторая, наоборот, раствор оксида алюминия в оксиде железа. Обе формы характеризуются невысокой концентрацией растворенных веществ.

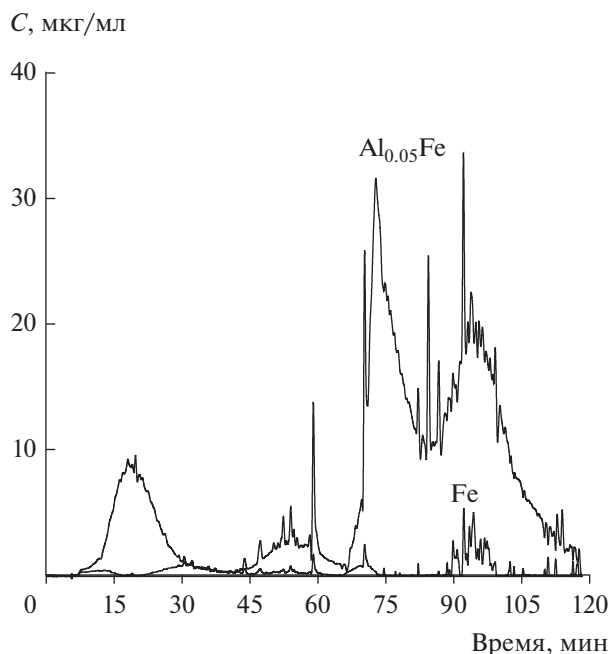


Рис. 4. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе оксида Fe–Al.

Согласно данным РФА, при введении алюминия в оксид железа не наблюдается появления кристаллических алюминийсодержащих фаз. В то же время происходит изменение объема элементарной ячейки гематита, что может свидетельствовать о вхождении катионов алюминия в решетку Fe₂O₃ [7].

Для катализаторов Cu–Fe–Al данные ДР также показывают наличие фазы Fe–Al с небольшим содержанием алюминия. Медь в составе катализатора находится в нескольких состояниях: в виде, предположительно, оксида и как компонент Cu_{0.19}Fe_{0.05}Al, также наблюдается образование фазы на основе оксида железа состава Cu_{0.36}Al_{0.11}Fe (рис. 5). Последнее соединение ассоциируется с рентгенографически наблюдаемой фазой шпинели (Cu, Fe, Al)₃O₄ [7].

Халькогенидная система Li₂Se–In₂Se₃. LiInSe₂ востребован в качестве материалов нелинейной оптики. Главное требование – высокая химическая однородность и оптическое качество. С целью обнаружения и идентификации неоднородностей кристаллов был применен метод ДР как высокочувствительный к обнаружению наноразмерных фаз. Объектами исследования были желтые и красные участки кристаллов, однофазные по данным РФА [8]. Для светлых участков кристалла отношение Li : In близко к стехиометрическому 1 : 1, а темные участки характеризуются пониженным содержанием Li в составе фазы переменного состава Li_{3x–1}In_{1+x}Se₂ и повышенным содержанием примесных фаз (табл. 2). Этот факт объясняет механизм распада пересыщенного твердого раствора Li_{3x–1}In_{1+x}Se₂ с понижением температуры. По результатам проведенного исследования были оптимизированы условия выра-

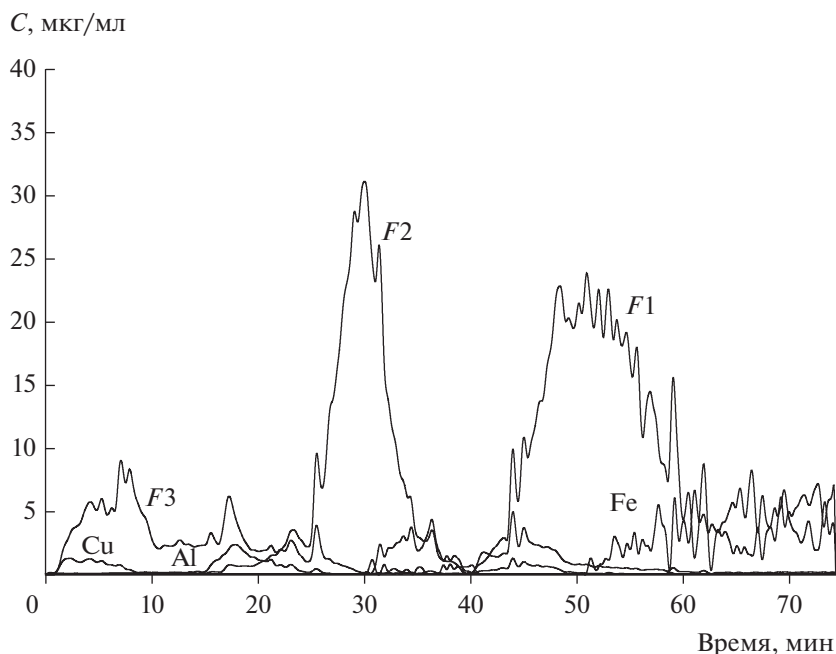


Рис. 5. Кинетические кривые растворения фаз $\text{Al}_{0,05}\text{Fe}$ (F1), $\text{Cu}_{0,36}\text{Al}_{0,11}\text{Fe}$ (F2), $\text{Cu}_{0,19}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}$ (F3), обнаруженных в составе оксида Cu-Fe-Al.

щивания однородных кристаллов высокого оптического качества [8].

Метод ДР в исследовании эволюции необратимых процессов приготовления функциональных материалов. Многие теории современной химии в значительной степени основаны на закономерностях обратимых процессов с константами равновесия. Обратимые равновесные процессы всегда предсказуемы, что обеспечивает правильность и точность интерпретации их результатов. Необратимые процессы также широко используют в химии, особенно при приготовлении катализаторов. Но результаты необратимых процессов всегда непредсказуемы. В необратимых процессах образуются вещества, определение состава которых является фундаментальной и нерешен-

ной проблемой химии. Однако развитый арсенал абстрактных положений неравновесной термодинамики и ее специфическая терминология (бифуркации, аттракторы, детерминистский хаос, диссипативные структуры и другие термины) едва ли присутствуют в языке химиков-экспериментаторов. Это относится и к эволюции $T-T$ -процессов.

Важнейшее положение неравновесной термодинамики заключается в том, что для получения наиболее полной и содержательной информации о необратимых процессах необходимо исследовать их эволюцию. Эволюция состава, структуры и свойств продуктов необратимых процессов приготовления функциональных материалов проходит в динамическом режиме — при возрастании движущей силы

Таблица 2. Фазовый состав кристалла LiInSe_2 по данным ДР

Цвет кристалла	Содержание Li-фазы, мкг	Содержание основной фазы, мас. %; Li : In	Содержание примесных фаз, мас. %	
			Li	In
Желтый	0.03	99.3; 0.98 : 1.01	0.10	0.6
Коричневатый	0.28	97.7; 0.86 : 1.05	0.07	1.6
Темно-красный	—	98.0; 0.79 : 1.07	0.06	1.7
Темно-красный	1.7	97.6; 0.72 : 1.09	0.19	2.1
Темно-красный	2.2	98.0; 0.70 : 1.10	0.06	1.7
Красный	—	99.0; 0.96 : 1.01	0.10	0.9
Светло-красный	0.1	98.8; 0.98 : 1.01	0.2	0.6

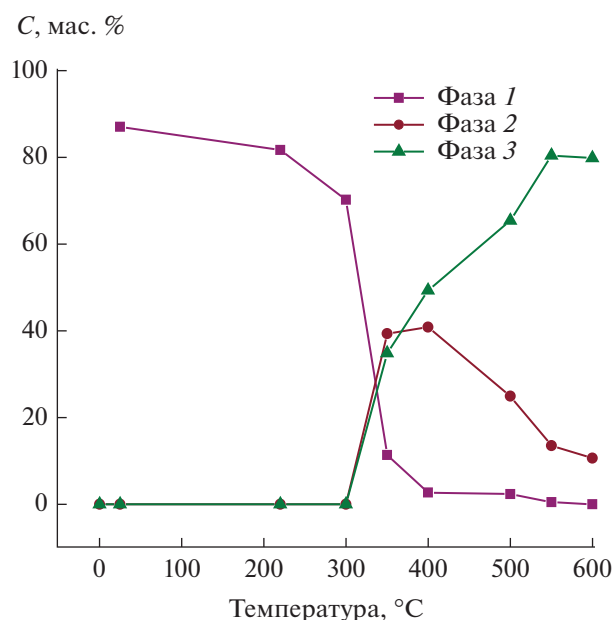


Рис. 6. Содержание оксидных многоэлементных фаз в системе Mo–V–Te–Nb–O в зависимости от температуры процесса термообработки (см. табл. 3).

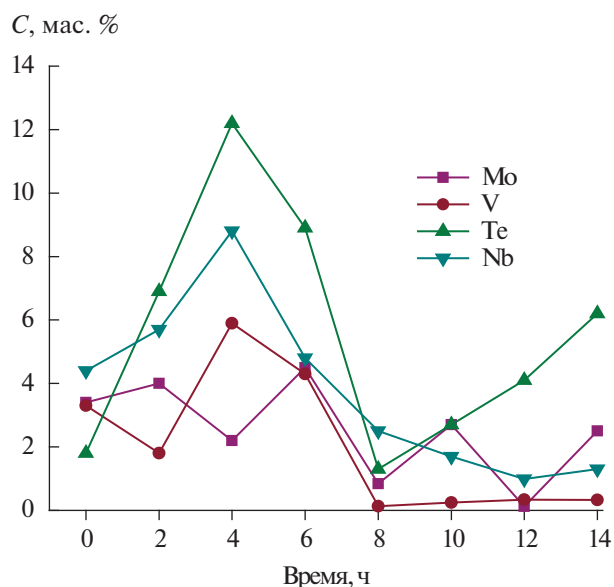


Рис. 7. Содержание оксидных одноэлементных фаз в системе Mo–V–Te–Nb–O в зависимости от времени процесса термообработки.

процессов (температуры, концентрации компонентов и др.).

Рассмотрим пример исследования процессов эволюции при приготовлении функционального материала — катализатора состава Mo–V–Te–Nb–O для окислительного аммонолиза пропана [9]. Динамический режим процессов заключался в

поэтапном (через 1 ч) повышении температуры системы от 25 до 600°C. После каждого этапа отбирали пробу продукта и определяли фазовый состав методом ДР (табл. 3).

Переменный состав аморфных многоэлементных фаз облегчает процессы твердофазного взаимодействия и определяют разнообразие их скоростей. Рассматривая данные табл. 3, можно предположительно выделить 17 таких процессов. Потеря прекурсором всего Nb (1) и образование оксидных фаз Mo (2), V (3), Te (4), Nb (5) — точка бифуркации. Превращение фазы 1 в фазу 2 (6) и в оксидные фазы Mo (7), V (8), Te (9) и Nb (10). Превращение фазы 1 в фазу 3 (11) и в оксидные фазы Mo (12), V (13), Te (14) и Nb (15). Превращение фазы 1 в фазу 3 (16) и фазы 2 в фазу 3 (17). Процессы 6–17 — область бифуркации и детерминистского хаоса. Анализ данных табл. 3 не по строкам, а по столбцам позволяет выявить кинетические зависимости обобщенных потоков вещества и закономерности процессов эволюции (рис. 6 и 7). Фазы 1 и 2 — это две формы распадающейся фазы 1. Эти формы фазы 1 имеют одинаковый элементный состав (Mo, V и Te), но различаются по степени насыщения. Фаза 3 — иная оксидная фаза переменного состава, которая состоит не только из Mo, V и Te, но также из Nb. При увеличении температуры от 350 до 600°C эволюция выражается в постепенном превращении фазы 1 в две конечные оксидные многоэлементные фазы: в фазу 2 (B2) и в фазу 3 (B1), а также в оксидные фазы Mo, V, Te и Nb.

Исследование эволюции позволяет выявить причину случайного события в процессе приготовления катализатора системы Mo–V–Te–Nb–O. На рис. 6 видно, что фаза 2 (B2) стремится к своему полному исчезновению. Однако произошло случайное пресечение хода двух независимых процессов: распада и кристаллизации аморфных частиц фаз. Кристаллизация приводит к прекращению распада фазы 2 (B2). Причина этого события — случайный выбор экспериментатором продолжительности ступени нагрева в 2 ч. Вероятно, следовало бы увеличить продолжительность стадий до начала кристаллизации, что могло бы привести к полному превращению фазы B2 в селективную фазу B1.

Процессы диссипативной самоорганизации в эволюционирующих неравновесных системах как следствие случайных равновероятных флуктуаций обычно приводят к появлению и развитию не одной, а нескольких форм новообразований в составе таких систем [10]. Химико-аналитический подход к описанию процессов эволюции позволяет использовать не абстрактные физико-химические, а химические термины, понятные химикам. При полном распаде прекурсора (точка бифуркации) продукты распада “забывают” о его

Таблица 3. Условия приготовления и состав детектируемых при стехиографическом анализе образцов оксидных фаз системы Mo–V–Te–Nb–O

Время, ч	$t, ^\circ\text{C}$	прекурсор* и фаза I		фаза 2 (B2)		фаза 3 (B1)		С, мас. %			
		Формула	С, мас. %	Формула	С, мас. %	Формула	С, мас. %	Mo	V	Te	Nb
1*	25	$\text{MoV}_{0,21}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,06}$	87.0	–	–	–	–	3.4	3.3	1.8	4.4
2*	220	$\text{MoV}_{0,27}\text{Te}_{0,15}\text{Nb}_{0,03}$	81.7	–	–	–	–	4.0	1.8	6.9	5.7
3	300	$\text{MoV}_{0,13}\text{Te}_{0,10}$	70.2	–	–	–	–	2.2	5.9	12.2	8.8
4	350	$\text{MoV}_{0,13}\text{Te}_{0,13}$	11.3	$\text{MoV}_{0,20}\text{Te}_{0,25}$	39.3	$\text{MoV}_{0,19}\text{Te}_{0,02}\text{Nb}_{0,12}$	34.8	4.5	4.3	8.9	4.8
5	400	$\text{MoV}_{0,14}\text{Te}_{0,07}$	2.7	$\text{MoV}_{0,43}\text{Te}_{0,43}$	40.8	$\text{MoV}_{0,20}\text{Te}_{0,04}\text{Nb}_{0,13}$	49.3	0.84	0.13	1.3	2.5
6	500	$\text{MoV}_{0,14}\text{Te}_{0,05}$	2.3	$\text{MoV}_{0,35}\text{Te}_{0,28}$	24.9	$\text{MoV}_{0,25}\text{Te}_{0,05}\text{Nb}_{0,13}$	65.4	2.7	0.25	2.7	1.7
7	550	$\text{MoV}_{0,14}\text{Te}_{0,04}$	0.45	$\text{MoV}_{0,28}\text{Te}_{0,30}$	13.5	$\text{MoV}_{0,27}\text{Te}_{0,08}\text{Nb}_{0,12}$	80.4	0.12	0.34	4.1	0.99
8	600	–	–	$\text{MoV}_{0,30}\text{Te}_{0,31}$	10.6	$\text{MoV}_{0,28}\text{Te}_{0,08}\text{Nb}_{0,12}$	79.8	2.5	0.33	6.2	1.3

существовании и при увеличении температуры начинают взаимодействовать между собой. При дальнейшем повышении температуры одни продукты накапливаются, а другие, менее устойчивые, разрушаются (область бифуркаций и детерминистского хаоса). При более высоких температурах происходит кристаллизация аморфных форм твердых фаз. На этом обычно заканчивают процесс приготовления катализаторов, заботясь о сохранении их высокой удельной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неоднородность функциональных материалов возникает по двум основным причинам. С одной стороны, это зачастую необходимое условие получения желательных свойств материалов. С другой — следствие неконтролируемых процессов при их приготовлении. В этой ситуации определение пространственной и локальной неоднородности состава и структуры материалов приобретает первостепенное значение. Сведения на этот счет приведены и обобщены в недавно опубликованной монографии [11].

В настоящей работе приведены новые результаты определения стехиографическим методом ДР неоднородности состава и структуры гетерогенных катализаторов и других функциональных материалов, возникающей при их приготовлении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № АААА-А21-121011390006-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малахов В.В., Власов А.А. Расчеты и интерпретация результатов стехиографического анализа твердых многоэлементных многофазовых веществ и материалов // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 3. С. 268–275.
2. Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С. Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 473–479.
3. Почтарь А.А., Малахов В.В. Новые стехиографические методы определения пространственной неоднородности состава и структуры твердых веществ и материалов // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 790–796.
4. Малахов В.В. Особенности динамического режима дифференцирующего растворения как метода фазового анализа // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1125–1135.
5. Sutka A., Mezinskis G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials // Front. Mater. Sci. 2012. V. 6. P. 128.
6. Komova O.V., Mukha S.A., Netskina O.V., Odegova G.V., Pochtar A.A., Ishchenko A.V., Simagina V.I. A Solid Glycine-Based Precursor for the Preparation of La_2CuO_4 by Combustion Method // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 1869.
7. Bulavchenko O.A., Pochtar A.A., Gerasimov E.Y., Fedorov A.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. Chemical and Texture Promoters in Cu-Fe-Al Oxide Nanocomposite Catalysts for Combustion of Solid Fuel Gasification products // Appl. Catal., A. 2020. V. 590. P. 117364.
8. Vasilyeva I.G., Pochtar A.A., Isaenko L.I. Origin of the Solid Solution in the $\text{LiInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$ System // J. Solid State Chem. 2014. V. 220. P. 91–96.
9. Малахов В.В., Пармон В.Н. Неравновесная термодинамика и стехиография в исследовании твердофазных процессов приготовления функциональных материалов // Докл. РАН. 2019. Т. 488. № 3. С. 272.
10. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731.
11. Малахов В. В. Стехиография. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 284 с.