

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05:544.773.42

ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ
И АЛЮМИНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СИАЛОНОВ
ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. С. Н. Ивичева^а, *, Н. А. Овсянников^а, А. С. Лысенков^а, Ю. Ф. Каргин^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ivitcheva@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 07.08.2022 г.

Методом инфракрасной спектроскопии проведено сравнительное исследование реакционного взаимодействия в атмосфере азота различных исходных композиций для синтеза β -сиалона состава $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ из разных кристаллических нитридов (AlN и Si_3N_4) и аморфных оксидов, полученных золь-гель методом из алкоксидов кремния и алюминия, а также азотирование молекулярным азотом смешанных алюмосиликатных ксерогелей на разных этапах синтеза β -сиалона. По данным ИК-спектроскопии, полосы поглощения при ~ 1080 – 1040 и 580 см^{-1} указывают на то, что кристаллические решетки полученных сиалонов из разных композиций изоструктурны β - Si_3N_4 , подтверждая тем самым образование β -сиалона заданного состава $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, сиалон, нитрид кремния, нитрид алюминия, золь-гель синтез, β - SiAlON

DOI: 10.31857/S0044457X2260089X

ВВЕДЕНИЕ

Для контроля за фазовыми и структурными превращениями в атмосфере азота разных исходных композиций на основе кристаллических нитридов и высокодисперсных оксидов, полученных золь-гель методом, при синтезе β -сиалона номинального состава $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ [1, 2] была использована инфракрасная (ИК) спектроскопия. Метод ИК-спектроскопии позволяет различать детали структурных превращений с участием неорганических, органических и аморфных веществ, определять характер различных примесей, уточнять механизмы и последовательность структурных изменений, контролировать ход технологического процесса. Многие функциональные или атомные группы при использовании разных веществ поглощают инфракрасное излучение с одинаковым волновым числом и являются диагностическими маркерами их присутствия и проявляются в узком интервале частот, не зависящем от окружения [3, 4]. Широко развитые и используемые в настоящее время методы интерпретации колебательных спектров органических соединений малоэффективны в отношении неорганических соединений. Неорганические кристаллические соединения обладают другим типом химической связи, кинематическим и динамическим взаимодействием внутренних колебаний сложных анио-

нов, функциональных групп атомов, полиэдров с колебаниями подрешетки, формированием разных элементарных ячеек для веществ одинакового химического состава и структурных элементов (полиэдров) из подобных или одинаковых составляющих. Это определяет основные трудности корректной интерпретации колебательных спектров неорганических соединений, кристаллов, минералов, керамических материалов. В этой связи становится актуальной сравнительная экспериментальная ИК-спектрометрия для оценки реального строения вещества заданного состава, полученного из разных исходных смесей, а также изучение гетерогенных химических превращений при использовании разных прекурсоров неорганических, органических и аморфных соединений в технологических процессах синтеза.

β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ представляет собой твердый раствор на основе β - Si_3N_4 (пр. гр. $P6_3/m$) состава $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$, в котором Si и N замещены эквивалентным количеством Al и O [5]. Наряду с β - SiAlON в четверной системе Si_3N_4 – SiO_2 – AlN – Al_2O_3 [6, 7] образуются и другие фазы сиалонов различного состава и кристаллического строения. Главным структурным элементом ковалентных нитридов (AlN , α - и β - Si_3N_4), используемых для синтеза сиалонов, а также оксидов (SiO_2 ,

Al_2O_3 и смешанных оксидов кремния и алюминия) и самих сиалонов является тетраэдр $\text{Si}(\text{Al})\text{N}(\text{O})_4$. Исходя из позиционной симметрии тетраэдра Td , в ИК-спектрах поглощения тетраэдра SiN_4 можно было ожидать две полосы, обусловленные фундаментальными трижды вырожденными колебаниями $\nu_3 (F_2)$ и $\nu_4 (F_2)$ [4]. Однако колебания тетраэдров происходят в локальном поле кристаллов, собранных в полиэдры, структура которых может отличаться по симметрии и относится к разным простейшим группам, для которых правила отбора колебаний для тетраэдра нарушаются. Взаимодействие тетраэдров вызывает понижение позиционной симметрии с Td до C_6 и $C3v$ и способствует снятию вырождения и запрета для запрещенных колебаний и проявлению дополнительных полос в ИК-спектрах за счет изоморфного замещения и разной последовательности сборки трехмерного каркаса структуры.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование реакционного взаимодействия в атмосфере азота различных исходных композиций для синтеза β -сиалона расчетного состава $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ на основе разных кристаллических нитридов (AlN и Si_3N_4) и аморфных оксидов, полученных золь-гель методом из алкоксидов кремния и алюминия, с помощью инфракрасных колебательных спектров и определение характеристических по частоте колебаний сиалонов, полученных из разных исходных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способы получения исходных композиций описаны ранее [1, 2]. Установлено, что процессы азотирования молекулярным азотом разных исходных композиций с участием нитридов и высокодисперсных гидратированных оксидов, полученных золь-гель методом, происходят за счет каталитического пиролизического разложения в атмосфере азота продуктов гидролиза алкоксидов металлов (кремния и алюминия), а именно спиртов, адсорбированных и хемосорбированных на поверхности частиц исходных смесей. Методом газовой хроматографии показано [2], что в результате пиролиза спиртов в атмосфере азота выделяются водород, угарный газ и непредельные углеводороды, которые стимулируют взаимодействие высокодисперсных оксидов с кристаллическими нитридами и молекулярным азотом.

Для сравнения ИК-спектров были выбраны реакционные смеси для синтеза в атмосфере азота β -сиалона, рассчитанного на одинаковый номинальный состав $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, с использованием кристаллических нитридов кремния или алюминия с нанесением соответствующего высокодисперсного оксида кремния или алюминия золь-гель методом и в отсутствие нитридов – азотированием

рентгеноаморфных гидратированных оксидов на основе смешанного золя из алкоксидов кремния (тетраэтоксисилан) и алюминия (втор-бутоксид алюминия). Для корректного сравнения ИК-спектров разных реакционных композиций были выбраны реакционные смеси с использованием кислых (рН 2) зольей. Золи готовили на основе алкоксидов металлов, смеси воды и спиртов, процесс гидролиза и поликонденсации зольей контролировали с помощью кислотного катализатора (азотной кислоты). Условное обозначение экспериментальных составов образцов для ИК-спектроскопии согласуется с описанием, приведенным в [1, 2]: 1) на основе нитрида алюминия и кремнезоля $3\text{AlN} + 3\text{SiO}_2(\text{золь}) + \text{N}_{2(\text{г})} - \text{SiAlON-I}$ ($\text{AlN} + \text{SolSi}$), 2) на основе α -нитрида кремния и алюмозоля $2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{золь}) + \text{N}_{2(\text{г})} - \text{SiAlON-II}$ ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$) и 3) $(6\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3)_{(\text{смешанный золь})} + 5\text{N}_{2(\text{г})} - \text{SiAlON-IV}$ (SolSiAl). SiAlON-III в настоящей работе не рассматривали, так как для его синтеза используется смесь двух кристаллических нитридов кремния и алюминия и алюмозоля $\text{AlN} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{золь})$, что осложнило бы интерпретацию ИК-спектров.

ИК-спектры образцов записывали на разных технологических этапах синтеза: 1) исходных порошках нитридов; 2) порошках после нанесения соответствующего золя и старения золя при комнатной температуре ($T_{\text{к}}$) на воздухе; 3) после термообработки при 550–600°C в атмосфере азота и 4) после высокотемпературного обжига в азоте при 1600–1700°C с целью получения сиалона ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$).

ИК-спектры образцов, предварительно спрессованных с KBr, записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet Avatar-330 (Thermo Scientific). Спектры регистрировали в диапазоне $\nu = 4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что в литературных источниках кристаллические вещества обычно представлены в ИК-спектрах в узких диапазонах основных характеристических линий, так называемых “диапазонах отпечатков пальцев”. Как правило, инфракрасные полосы для неорганических материалов шире и проявляются при более низких волновых числах, чем полосы, наблюдаемые для кристаллогидратов и органических веществ, использованных в наших экспериментах. Для демонстрации изменений в ИК-спектрах при нанесении гидратированных зольей из алкоксидов и проявления других (органических и неорганических) веществ на кристаллических нитридах были записаны обзорные спектры с диапазонами исследований 4000–400 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вследствие особенностей разных спектральных приборов и благодаря свойствам колебаний

молекул и (или) структурных элементов кристаллов ИК-спектры пропускания регистрируются в виде полос различной формы и интенсивности, имеющих определенные положения максимумов и форму. Характеристическим по частоте колебанием атомной группировки является колебание, частота которого сохраняется постоянной для ряда структурно родственных молекул, содержащих данную группировку. Для корректного наблюдения за превращениями реакционных смесей были записаны колебательные спектры исходных кристаллических нитридов AlN и α -Si₃N₄ с выделением их характеристических колебаний для фиксации изменений после нанесения соответствующих стехиометрическому составу β -сиалона Si₃Al₃O₃N₅ кремнезоль и алюмозоль.

На рис. 1 показаны ИК-спектры исходного нитрида алюминия (спектр 1) и реакционной смеси AlN + SolSi (спектр 2) для SiAlON-I после нанесения и старения кремнезоля на частицах нитрида алюминия при комнатной температуре.

Главным структурным элементом исходного для SiAlON-I гексагонального нитрида алюминия (пр. гр. *P6₃mc*, тип вюртцита), как и нитрида кремния, является тетраэдр, в котором атом алюминия окружен четырьмя атомами азота — AlN₄. Элементарная ячейка нитрида алюминия состоит из четырех атомов алюминия, каждый из которых окружен четырьмя атомами азота [8].

По данным [9, 10], в ИК-спектрах нитрида алюминия обычно присутствует широкая полоса поглощения при 1000–400 см⁻¹ с максимумом при ~730–720 см⁻¹ и полосы поглощения при 1450–1400 и 1350–1300 см⁻¹. Основная полоса с максимумом 730–720 см⁻¹ и полоса при 1350–1300 см⁻¹, характеризующая нитрид алюминия, по данным [10], относятся к валентным колебаниям связей Al–N. Пик, проявляющийся при 483 см⁻¹, нередко относят к колебаниям связей Al–N и (или) Al–O, поскольку, как отмечено в [11], доля кислорода всегда присутствует в нитриде алюминия. Полоса поглощения в интервале 1450–1400 см⁻¹ также может быть обусловлена образованием кислородсодержащих связей и окислением (гидролизом) нитрида алюминия на воздухе.

В наших экспериментах использовали гексагональный нитрид алюминия AlN следующего элементного состава: N — 33.0 мас. %, примеси O ≤ 1.2%, Fe ≤ 0.1%, C ≤ 0.05% с содержанием основного вещества ≥ 96%. В ИК-спектре исходного нитрида алюминия (рис. 1, спектр 1) фиксируются полосы поглощения, совпадающие с данными [9, 10], однако следует отметить, что максимум основной характеристической линии смещен к 810 см⁻¹, полосы валентных колебаний Al–N также смещены в коротковолновый диапазон к

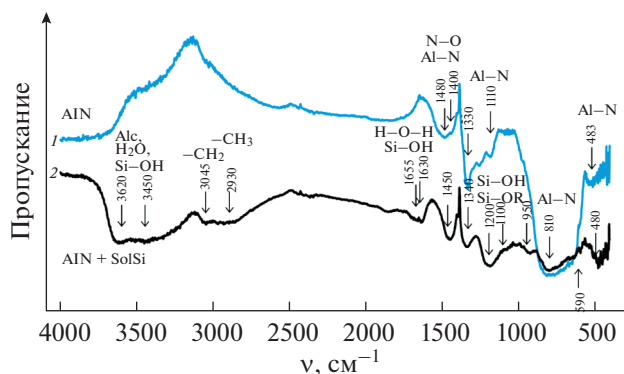


Рис. 1. ИК-спектры исходного нитрида алюминия (1) и реакционной смеси AlN + SolSi для SiAlON-I после старения золя при комнатной температуре (2).

1480 см⁻¹, а в диапазоне 1350–1000 см⁻¹ присутствуют три полосы с волновыми числами 1330, 1203, 1110 см⁻¹; возможно, это связано с примесным составом исходного продукта, полученного СВС-методом (рис. 1, спектр 1).

После нанесения на нитрид алюминия кислото кремнезоля и старения при T_k до сыпучего состояния (порошка) в ИК-спектре исходной смеси AlN + SolSi (рис. 1, спектр 2) видны явные изменения.

Типичные ИК-спектры, свойственные аморфному кремнезему, содержат полосы поглощения при 1093–1099, 799 и 467 см⁻¹, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям силоксановых связей Si–O–Si [12]. Для гидратированного оксида кремния SiO₂ · *n*H₂O характерны полосы при 3620–3450 и 1655–1630 см⁻¹, относящиеся к валентным (ν) и деформационным (δ) колебаниям связей H–O–H (молекул воды), и присутствует полоса поглощения при ~950 см⁻¹, свидетельствующая о наличии силанольной связи Si–OH [13].

Нанесение золя из гидратированного оксида кремния на кристаллический нитрид алюминия в смеси AlN + SolSi (рис. 1, спектр 2) сопровождается характерным проявлением полос валентных и деформационных колебаний молекул воды. После старения золя на поверхности частиц нитрида алюминия при комнатной температуре в области частот 3700–3000 см⁻¹ появляется широкая полоса валентных колебаний воды гидратированного оксида кремния. Уширение полосы обусловлено наличием водородных связей, что порождает ангармоничность колебаний. В реакционной смеси AlN + SolSi в области 4000–3000 см⁻¹ могут проявляться и полосы –OH-групп спиртов (3550–3200 см⁻¹) дисперсионной жидкости кремнезоля и продуктов гидролиза тетраэтоксисила-

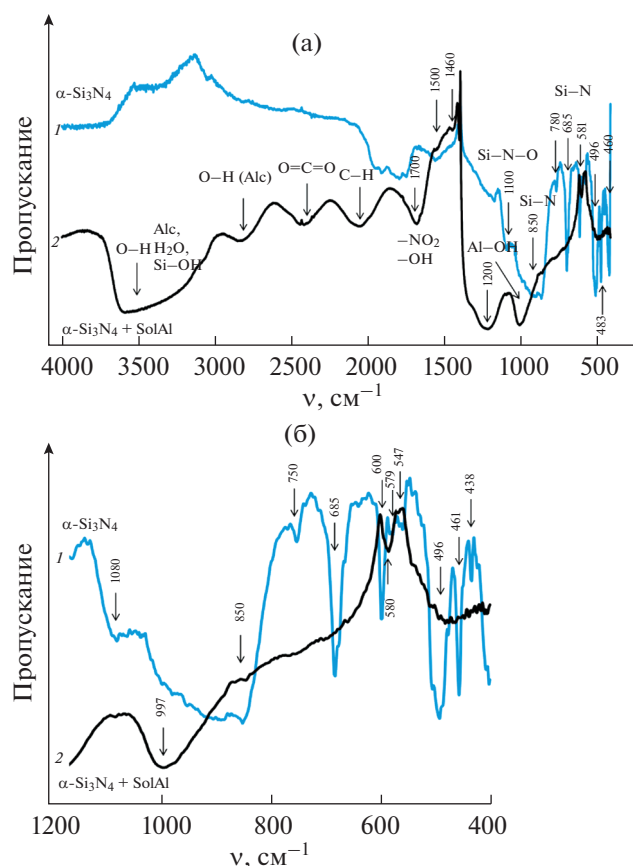


Рис. 2. ИК-спектры исходного Si_3N_4 (1) и реакционной смеси $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$ для SiAlON-II после старения золя при комнатной температуре (2).

на, адсорбированных и хемосорбированных на поверхности порошка при T_k .

Деформационное колебание молекулярной воды, характерное для гидратированных оксидов, обычно занимает в спектре узкий интервал частот и проявляется между 1670 и 1590 cm^{-1} [14]. В ИК-спектре $\text{AlN} + \text{SolSi}$ в области валентных и деформационных колебаний $-\text{OH}$ -групп и молекул воды (3500 и 1650 cm^{-1}) появляется широкая полоса в интервале 3650–3400 cm^{-1} и заметная полоса $\delta(\text{HOH})$ кристаллогидратной воды при ~ 1650 cm^{-1} . На фоне валентных колебаний гидроксогрупп $\nu(-\text{OH})$ проявляются полосы колебаний гидроксогрупп, связанных с кремнием, при 3620 и 3450 cm^{-1} . По данным [15], полосы $-\text{OH}$ -групп, связанных с катионом кремния, при 950 и 1200 cm^{-1} относятся к полимеризованному гидратированному кремнезему, который заподимеризовался на поверхности зерен нитрида алюминия. Характеристические полосы в области 3050–2800 cm^{-1} (рис. 1, спектр 2), вероятно, можно отнести к колебаниям $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ -групп этилового спирта в результате гидролиза тетраэтоксисилана и спиртов (этиловый и изо-

пропиловый) в составе адсорбированной и хемосорбированной дисперсионной жидкости золя. Интенсивная широкая полоса, характеризующая AlN , с максимумом при ~ 800 cm^{-1} , относящаяся к связи $\text{Al}-\text{N}$ [10], после нанесения и старения кремнезоля остается на месте, однако ее интенсивность становится существенно меньше. Характеристическая полоса при ~ 1330 cm^{-1} , проявляющаяся в спектре исходного нитрида алюминия и после нанесения золя и старения ксерогеля, не теряет интенсивность, однако сдвигается в коротковолновую область. Поглощение в интервале 1800–1400 cm^{-1} , наблюдаемое и в спектре исходного нитрида алюминия, можно отнести, согласно [16], к колебаниям групп NO_x , поскольку в составе исходного нитрида алюминия примеси кислорода составляют 1.2 мас. %. Кроме того, после нанесения кремнезоля вероятен процесс дополнительного окисления (гидролиза) и нитрида алюминия под действием кислого кремнезоля, нанесенного на поверхность частиц AlN . Раздвоение полосы при 1650–1700 cm^{-1} можно объяснить поглощением NO_2 -групп в дополнение к поглощению $\delta(\text{HOH})$ (азотная кислота присутствует в составе золя, колебания NO_2 -группы проявляются также при ~ 1700 cm^{-1}). Характеристическая полоса при 483 cm^{-1} , чаще относимая к связи $\text{Al}-\text{N}$, а интерпретируемая в [11], как связь $\text{Al}-\text{O}$, становится более выраженной, подтверждая тем самым, что поверхностное окисление нитрида алюминия возможно, согласно [17], во влажном воздухе при комнатной температуре, не исключено и при нанесении кислых золь кремнезема.

После прокаливания образца $\text{AlN} + \text{SolSi}$ при 550°C в атмосфере азота существенных изменений в положении основных полос ИК-спектра, кроме снижения интенсивности характеристических полос ряда групп ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), деформационных колебаний молекулярной воды и исчезновения полосы сорбированных NO_3 -ионов (азотную кислоту использовали при приготовлении кремнезоля), в образцах для получения SiAlON-I не обнаружено. Основные частоты полос поглощения в спектрах исходных нитридов и реакционных смесей с золями на основе алкоксидов кремния и алюминия для синтеза сиалонов после разных этапов отжига в атмосфере азота приведены в табл. 1.

Иначе проявляются полосы в ИК-спектре $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$ для SiAlON-II (рис. 2, табл. 1). Все характеристические полосы исходного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рис. 2а, спектр 1) в образцах с нанесенным золем из алкоксида алюминия (рис. 2б, спектр 2) практически не проявляются.

Основные характеристические ИК-полосы поглощения $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, по данным [18, 19], проявляются при 847, 682, 597 и 492 cm^{-1} . Согласно [20],

Таблица 1. Основные частоты ИК-спектров и положение полос поглощения исходных нитридов и реакционных смесей с золями на основе алкоксидов кремния и алюминия для синтеза сиаионов после разных этапов отжига в атмосфере азота

Диапазон частот, см ⁻¹	AlN	AlN + SolSi (SiAlON-I)		α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	α-Si ₃ N ₄ + SolAl (SiAlON-II)		SolSiAl (SiAlON-IV)		Интерпретация полос
		T _к	550°C			T _к	1600°C	T _к	550°C	
4000–3000		3620	3630			3560	3545	3600	3600	νОН-группы гидратированных оксидов кремния и алюминия νОН-группы спиртов
		3450	3450				3130	3496	3496	
		3045	3045					3100	3228	
3000–2500		2930	2925			2850	2850	2840	2840	νСН ₂ - и СН ₃ -группы спиртов ν(CO) (кетоны)
						2440	2470	2800	2800	
						2410		2445	2445	
2400–2000						2050	2131	2080	2080	
								2046	2046	
2000–1650	1835*		1832	1830					1830	Валентные колебания карбонильной группы. Растяжение NO ₂ -групп
				1785	1794		1799			
					1750					
		1700				1705		1703		
		1655	1633		1638			1662	1654	
		1630						1636		
1670–1600				1550	1545					δ(Н–О–Н) воды ν(C=O) в кетонах
	1495		1495				1504	1496	1471	
		1450	1470			1440		1435	1458	
1600–1300						1390		1390		νNO ₃ -ионов δСН ₃ -
									1430	
	1330	1386								

Таблица 1. Окончание

Диапазон частот, см ⁻¹	AlN	AlN + SolSi (SiAlON-I)		α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	α -Si ₃ N ₄ + SolAl (SiAlON-II)		SolSiAl (SiAlON-IV)		Интерпретация полос
		T _к	1600°C			T _к	1600°C	T _к	550°C	
1400–1000	1203	1200	1197 1180	1161		1200	1217 1176	1200	1270 1170	ν (Si–O–Si) кремнекислородных тетраэдров
	1110	1100	1084	1080	1070		1098	1059	1075	ν (Si–O)
	1088 1059		1070 1040	1040	1042 1006		1072 1045		1068 1040	ν (SiN ₄) ν (AlN ₄)
1000–600		954	980 930	853	845	955	964	980 950	985 930	(Al–O) и (Al–N) в тетраэдрических позициях ν (SiN ₄)
	811	780	784	755	746			782	780	ν (AlN ₄) ν (SiN ₄) ν (OSiN ₃)
600–400			701 630	685 601	685	600	700 660 630		700 630	ν (Al–N)
		590	588	581	584	588	589	593	588	(Si–O–Al) силикатов ν (SiO ₂ N ₂)
			514	563		540	538 500		531	
	490 483		502 491	496	496	485	473	487	482	δ (Si–O) δ (Al–O)
	476 463 449 438	475	470 454 445 438	461 447 438 420	460 430	470 443 435	452 442 435	464 447 428	473 461 447 430	

Примечание. Полужирным шрифтом отмечены полосы, свойственные всем сиалонам и сопоставимые с исходными нитридами кремния и алюминия.

репрезентативные пики α - Si_3N_4 наблюдаются при 684, 600 и 460 см^{-1} . Пики поглощения при 460 и 420 см^{-1} относят к связи Si–N [21]. Острый пик с волновым числом $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ отвечает модификации β - Si_3N_4 . Наличие этой полосы используется многими авторами для качественного определения и соотношения α - и β - Si_3N_4 . Серию полос поглощения от 1100 до 800 см^{-1} чаще связывают с колебаниями Si–N–Si нитрида кремния [22, 23]. Полосу поглощения при 1050 см^{-1} относят к колебаниям связи Si–O, а полосу при 1100 см^{-1} – к колебаниям Si–N–O, что подтверждает наличие доли кислорода в нитриде кремния.

В использованном для синтеза SiAlON-II α - Si_3N_4 (N – 37.2%) основные примеси, по данным масс-спектрального анализа, составляют: O – 1.64%, Fe – 0.023%, основное вещество – α - Si_3N_4 > > 95%, β - Si_3N_4 \leq 5%, поэтому помимо полос α - Si_3N_4 прослеживаются и характерные полосы β - Si_3N_4 (рис. 2, спектр 1).

Спектры поглощения разных модификаций определяются ближним порядком расположения атомов в структуре нитрида кремния. Известно, что обе разновидности нитрида кремния состоят из тетраэдров SiN_4 , скомпонованных определенным способом, α - Si_3N_4 имеет тригональную сингонию (пр. гр. $P31c$), а β - Si_3N_4 – гексагональную (пр. гр. $P6_3$) [23, 24]. Разные упаковка и расположение тетраэдров в структурах α - и β -разновидностей нитрида кремния, обусловленные симметрией, влекут за собой появление дополнительных полос в ИК-спектрах.

Для сравнения характеристических по частоте колебаний Si_3N_4 и выявления отличий на рис. 3 представлены ИК-спектры α - и β -разновидностей нитрида кремния. По данным РФА, коммерческие разновидности α - и β -нитрида кремния содержат до 5% сопутствующей фазы, что отражается и на ИК-спектрах. Большая часть полос поглощения, отмеченная в литературе в спектрах α - и β -нитридов, присутствует, отличаясь лишь интенсивностью и подтверждая наличие в исходном α -образце обеих α - и β -фаз. Главными отличительными полосами в длинноволновой области для β - Si_3N_4 по сравнению с α - Si_3N_4 являются полосы при ~ 580 и 447 см^{-1} , что хорошо согласуется с данными [23]. Основными отличительными полосами пропускания в ИК-спектрах использованного α - Si_3N_4 являются полосы при ~ 600 , 460, 438 см^{-1} и раздвоенная полоса при 420–410 см^{-1} . Несимметричность и раздвоение некоторых полос на кривой α - Si_3N_4 , используемого в экспериментах, явно указывают на присутствие в исходном образце β -фазы.

В ИК-спектре пропускания исходной реакционной смеси α - Si_3N_4 + SolAl для SiAlON-II

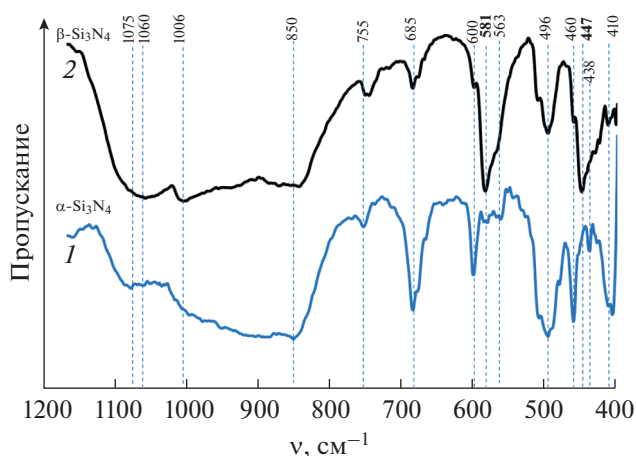


Рис. 3. ИК-спектры α - и β -разновидностей нитрида кремния с присутствием, по данным РФА, до 5% другой фазы. 95% α - Si_3N_4 + 5% β - Si_3N_4 (1), 95% β - Si_3N_4 + 5% α - Si_3N_4 .

(рис. 2, спектр 2) после нанесения и старения алюмозоля на нитриде кремния отчетливо заметны изменения. Основные характерные линии, свойственные для использованного α - Si_3N_4 , после нанесения золя и старения алюмогеля не регистрируются (рис. 2б). Однако положение характеристического пика при $\sim 580 \text{ см}^{-1}$, подтверждающего присутствие β -фазы в исходном образце, становится заметнее. Полосы, отнесенные к валентным колебаниям Si–N в исходном Si_3N_4 , с максимумом при $\sim 850 \text{ см}^{-1}$ после старения алюмогеля смещаются в коротковолновую область. Возможно, это связано с перекрытием их с валентными колебаниями групп $\nu(\text{AlO}_4)$ полимеризованного гидрогеля, которые проявляются, по данным [14], при 1000–800 см^{-1} и (или) $\nu(\text{SiO}_4)$ вследствие поверхностного окисления нитрида кремния под действием кислого алюмозоля.

Согласно идентификации ИК-спектров по частотному диапазону и классу соединений [25], основные полосы поглощения в области 3800–1800 см^{-1} можно отнести к колебаниям различных органических групп веществ. Органические вещества в реакционных смесях образуются при гидролизе алкоксида алюминия; кроме того, смесь спиртов (бутиловый, изопропиловый, этиловый) входит в состав дисперсионной жидкости золь, которые сорбируются на поверхности при комнатной температуре. Присутствие азотной кислоты, использованной для приготовления кислого золя, можно обнаружить, как и для SiAlON-I, по проявлению сорбированных NO_3 -ионов при 1390 см^{-1} . Похожая полоса NO_3 -ионов азотной кислоты наблюдается и при синтезе бемита из нитрида алюминия [26].

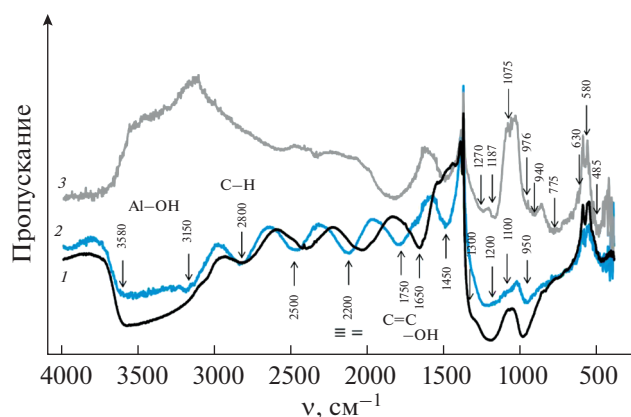


Рис. 4. ИК-спектры реакционной смеси $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$ для SiAlON-II после разных этапов синтеза. 1 – после нанесения и старения алумозоля на поверхности частиц нитрида кремния при T_k ; 2 – после неизотермической термообработки в атмосфере азота при 550°C ; 3 – после обжига при 1600°C в атмосфере азота.

После старения кислого алумозоля на частицах нитрида кремния при T_k помимо широкой полосы валентных колебаний молекул воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$ с максимумом при 3420 см^{-1} в диапазоне $1700\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса деформационных колебаний молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$. При этом не исключается ее перекрытие с поглощением NO_2 -групп (азотная кислота присутствует в составе золя, NO_2 -группы проявляются также при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, не исключено и окисление $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ под действием кислого золя [27]). Полосы деформационных и валентных колебаний воды свидетельствуют о процессе гидролиза и присутствии физической и химически связанной воды в образце реакционной смеси $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$. Следует отметить, что OH -группы спиртов также проявляются при $3337\text{--}3679\text{ см}^{-1}$, как и валентные колебания OH -групп, связанных с кремнием, фрагмента SiOH из-за вероятного гидролиза нитрида кремния под действием кислого золя и Al-OH [28].

После температурной обработки в атмосфере азота при 550°C (рис. 4, спектр 2) в реакционной смеси $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$ для SiAlON-II отмечаются явные изменения: снижается интенсивность полос валентных колебаний OH -групп и появляются полосы гидроксогрупп, непосредственно связанных с алюминием и кремнием (3580 и 3150 см^{-1}). При этом практически исчезает полоса при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, отвечающая за кристаллогидратную (молекулярную) воду. После обжига в атмосфере азота при 550°C исчезает полоса при 1390 см^{-1} , обусловленная присутствием азотной кислоты. Распад азотной кислоты, стабилизиру-

ющей золи, происходит до 550°C , это подтверждает и масс-спектральный анализ [1]. Кроме того, наблюдается существенный сдвиг ряда полос в области $2800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, характеризующих валентные колебания связей C-H и деформационные колебания CH_2 -групп органических молекул (в нашем случае различных спиртов), в сторону меньших волновых чисел в диапазон веществ с двойными и тройными связями (альдегиды, кетоны, непредельные углеводороды), подтверждая тем самым гипотезу о каталитическом действии глинозема в отношении дегидратации спиртов [29, 30] и их превращениях в атмосфере азота. Однако нельзя исключать процесс полимеризации (конденсации) гидратированных частиц оксида алюминия в геле, который оказывает существенное влияние на положение полос поглощения в ИК-спектрах. Полимеризация в гелях может приводить к более жесткому их состоянию в структуре вещества и, соответственно, к упрочению межатомных связей, что сопровождается образованием атомных групп (AlO_4) или (AlO_6) и смещением полос поглощения в область более высоких частот [14]. Кроме того, не исключено взаимодействие адсорбированных органических продуктов пиролиза спиртов с азотом под действием высокодисперсного гидратированного оксида алюминия. Однако валентные колебания групп $\nu(\text{C-H})$ при $\sim 2800\text{ см}^{-1}$ органических продуктов гидролиза алкоксида алюминия остаются без изменения, из этого следует, что полного удаления продуктов гидролиза втор-бутоксид алюминия и последующего пиролиза смеси спиртов в атмосфере азота при 550°C не происходит, и оно, очевидно, будет продолжаться при более высоких температурах, что подтверждают данные газовой хроматографии, представленные ранее [2]. Пик в области $\sim 1750\text{ см}^{-1}$ является явным признаком присутствия карбонильной группы (карбоновые кислоты, сложные эфиры, кетоны и альдегиды имеют полосы поглощения в этом диапазоне [25]). Это подтверждает факт образования двойных и (или) тройных связей в органических веществах в процессе пиролиза спиртов в атмосфере азота под действием глинозема [29] на поверхности реакционной смеси.

На рис. 5 показана эволюция фазовых превращений в атмосфере азота смешанного золя от температуры по данным ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах исходной реакционной смеси на основе смешанного золя SolSiAl для SiAlON-IV (рис. 5, спектр 1), которая, по данным РФА, и при комнатной температуре, и при неизотермическом отжиге при 550°C (рис. 5, спектр 2) в атмосфере азота остается рентгеноаморфной, помимо широкой полосы пропускания OH -групп с наложением полос гидроксогрупп, связанных с

алюминием и кремнием (3600 и 3560 см^{-1}), наблюдается слабо заметное расщепление ряда полос пропускания при ~ 2840 – 2800 , 2445 – 2420 , 2080 – 2050 , 1660 – 1636 и 980 – 950 см^{-1} . Такое расщепление характерно для полимерных структур и обусловлено валентными колебаниями разных групп, связанных с разными металлами [28]. Основным элементом структуры этих соединений является атом кремния или алюминия, окруженный четырьмя атомами кислорода, – кремне(алюмо)кислородный тетраэдр $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$. Многообразие алюмосиликатов объясняется разными способами соединения этих тетраэдров, которые обычно сочленяются вершинами с образованием связей Si-O-Si и Si-O-Al . В нашем случае расщепление обусловлено образованием полимерных (алкокси-гидрокси)-групп, связанных как с алюминием, так и с кремнием, которые могут иметь некоторые сдвиги относительно друг друга из-за разницы масс Si и Al ($m(\text{Si}) = 28$, $m(\text{Al}) = 26$) и изменения усилия (доли) валентной связи от 1 для связи Si-O до $\frac{3}{4}$ для связи Al-O . По данным [14], группы с волновым числом валентных колебаний $\nu(\text{Si-O-Si})$ 465 см^{-1} и группы Al-O при 495 см^{-1} близки и не всегда различимы. При одинаковом координационном числе центрального атома в сложном ионе (функциональной группе или полиэдре) изменение валентности центрального атома (например, для (AlO_4) и (SiO_4)) сказывается на местоположении характеристических полос поглощения в ИК-спектре: до ~ 800 см^{-1} для Al-O , до ~ 900 см^{-1} для Si-O .

Полоса при 980 см^{-1} отвечает валентному колебанию Si-OH , а при 950 см^{-1} – Al-OH , так же как полоса при 1100 см^{-1} относится к $\nu(\text{Si-O})$, а пик при 1069 см^{-1} соответствует колебанию $\nu(\text{Al-O})$. При этом следует отметить, что в полимерных гелях на основе Si и Al отдельные пики невозможно однозначно идентифицировать, так как они могут быть перекрыты из-за близкого расположения [4], что сказывается на симметричности полос поглощения в спектрах.

Эволюция фазовых превращений, по данным рентгенофазового анализа исходных смесей, показана в работах [1, 2]. Для всех исследованных образцов при отжиге в атмосфере азота при 1600°C и выдержке в течение 2 ч отмечается образование β -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$). Для SiAlON-I при использовании кислых золей увеличение времени обжига приводит к образованию помимо β -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$) орторомбической O' -фазы на основе оксонитрида кремния SiO_2N_2 , а повышение температуры до 1650°C – к образованию сиалона $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ другой модификации (15R-политип). При увеличении времени выдержки и температуры обжига образцов SiAlON-II до 1650°C в зависимости от времени обжига может также об-

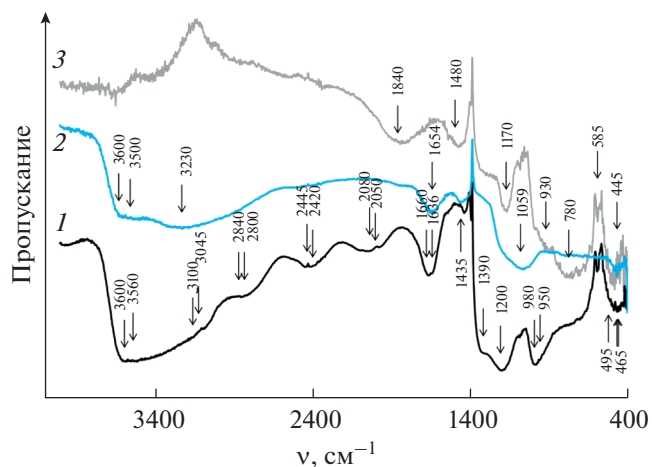


Рис. 5. Эволюция фазовых превращений в атмосфере азота смешанного золя от температуры по данным ИК-спектроскопии. 1 – исходная реакционная смесь SolSiAl, 2 – термообработка в течение 2 ч в атмосфере азота при 550°C , 3 – SiAlON-IV (обжиг в атмосфере азота при 1650°C).

разовываться $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ [42-0160] (15R-политип) или $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$ [53-1012] (21R-политип). Обжиг высокодисперсного смешанного ксерогеля для SiAlON-IV при 1600 и 1650°C приводит к образованию β -сиалона ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$) в смеси с корундом. При увеличении времени выдержки и температуры обжига до 1700°C для SiAlON-IV наблюдается изменение стехиометрии в реакционной смеси β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ с образованием 15R-политипа сиалона (по данным РФА фиксировали Si-Al-O-N [32-0026] или $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ [53-1012]) с меньшим соотношением Si/Al [2]. Для всех исследованных образцов при повышении температуры обжига до 1650 – 1700°C и времени выдержки фиксируется недостаток кремния в стехиометрическом составе исходной смеси и сдвиг фигуративной точки в сторону AlN.

На рис. 6 представлены сравнительные ИК-спектры сиалонов, полученных обжигом при 1600 – 1700°C в атмосфере азота из разных исходных смесей с участием нитридов и высокодисперсных оксидов, полученных из кислых золей на основе алкоксидов кремния и алюминия и азотируванием смешанного золя. Следует отметить, что несмотря на разные исходные вещества реакционных смесей все ИК-спектры полученных сиалонов очень похожи между собой. По данным РФА, все разновидности полученных сиалонов имеют гексагональную сингонию (β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ – пр. гр. $P6_3/m$ (SiAlON-I, SiAlON-IV); $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ – $R3m$ (SiAlON-II); $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$ – $R3m$ (SiAlON-II)). Наличие полосы при ~ 580 см^{-1} , характеристической для β - Si_3N_4 , подтверждает образование β -сиалонов и указывает на изоструктурность получен-

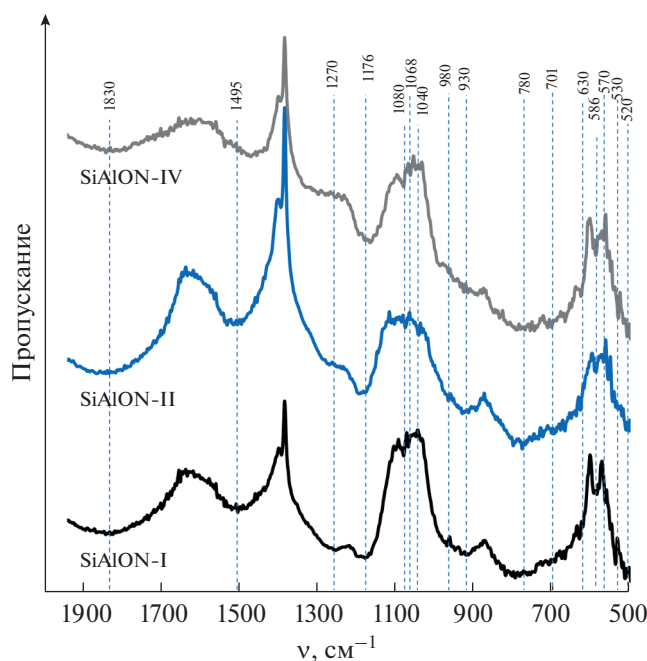


Рис. 6. ИК-спектры сиалонов, полученных из разных прекурсоров.

ных сиалонов β - Si_3N_4 . Однако отнести эту полосу к конкретному типу колебаний затруднительно. Исходя из основных частот колебаний и положения полос поглощения полученных сиалонов (табл. 1, рис. 6) из разных исходных композиций, можно выделить ряд полос, характерных для всех

политипов, которые были интерпретированы с использованием литературных данных [24 и др.], а также в сравнении с ИК-спектрами поглощения исходного AlN и β - Si_3N_4 (рис. 7). Для сравнения был взят ИК-спектр SiAlON-I (по данным РФА, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ имеет пр. гр. $P6_3/m$). ИК-спектр содержит широкие характеристические полосы, сопоставимые с областями проявления основных полос как β - Si_3N_4 , так и AlN . Так, в интервалах 1600 – 1400 , 1400 – 1100 и 950 – 600 cm^{-1} присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям связей Al-N и валентным колебаниям полиэдров на основе тетраэдров AlN_4 , ширина полос объясняется замещением азота на кислород. Широкие полосы в области 900 – 600 cm^{-1} относятся к AlN и β - Si_3N_4 и, очевидно, отвечают связям Si-N и Si-O , Al-N и Al-O , тем самым подтверждая образование сиалона. Широкая область в спектре сиалона при 1100 – 850 cm^{-1} сопоставима с валентными колебаниями $\nu_3(\text{SiN}_4)$ и $\nu_3(\text{OSiN}_3)$ тетраэдров β - Si_3N_4 . В длинноволновой области спектра (600 – 400 cm^{-1}), где проявляются расщепленные полосы $\nu_4(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4)$, в сиалоне также можно выделить расщепленные полосы, объединенные в широкую полосу с максимумом при ~ 500 cm^{-1} , ввиду сопоставимости с таковыми для β - Si_3N_4 , AlN и α - Si_3N_4 (табл. 1).

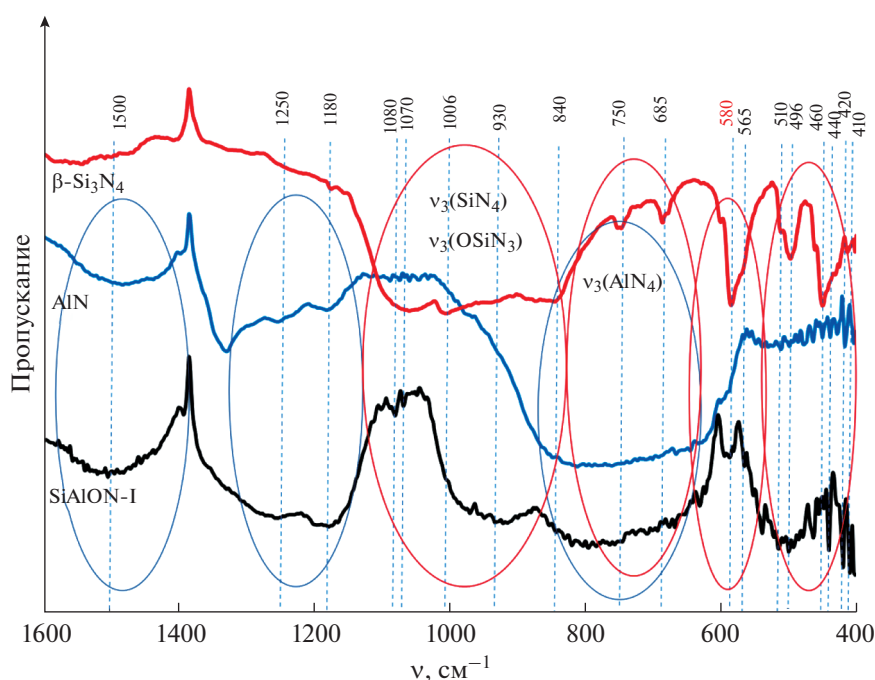


Рис. 7. Сравнительные ИК-спектры SiAlON-I и кристаллических ковалентных нитридов AlN и β - Si_3N_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полосы колебаний при ~ 1080 – 1040 и 580 cm^{-1} указывают на аналогию строения сиалонов, полученных из разных исходных смесей β - Si_3N_4 . Перегибы и расщепления на спектральных кривых в указанных областях можно объяснить понижением симметрии и образованием разных изоморфных модификаций тетраэдров OSiN_3 , SiO_2N_2 , OAlN_3 и др. Малая интенсивность линий обусловлена, по-видимому, более слабыми колебаниями полиэдров в структуре сиалонов. Кроме того, интересным является тот факт, что ИК-спектры полученных сиалонов в некоторых диапазонах сопоставимы с ИК-спектром нитрида алюминия, подтверждая тем самым схожий структурный тип несмотря на то, что исходными веществами для получения служили разные исходные композиции, включая композицию на основе нитрида кремния и алюмозоля. Только в спектре нитрида алюминия присутствует одна широкая интенсивная полоса с максимумом при 730 – 750 cm^{-1} , а в спектре сиалонов наблюдается уменьшение ее интенсивности и присутствуют две широкие полосы с максимумами при 930 (свойственна нитриду кремния) и 750 cm^{-1} , обусловленные изоморфным замещением и связями Si-N , Si-O , Al-N и Al-O и отвечающие и нитриду алюминия, и β - Si_3N_4 . Заметные полосы с волновым числом 980 и 940 cm^{-1} для сиалонов относятся, по данным [24], к колебательным модам искаженного тетраэдра SiN_4 . Характеристические полосы связей Si-N , фиксируемые в области 1080 – 1040 cm^{-1} , у нитрида алюминия отсутствуют.

Следует отметить, что в алюмосиликатах (смешанных оксидах для SiAlON-IV) и оксонитридных материалах, которые формируются в нашем случае из разных исходных смесей при обжиге в атмосфере азота, металл-кислородные, металл-азотные и смешанные металл-азот-кислородные полиэдры объединены в пространственную структуру и выделить в них валентные и деформационные колебания отдельных групп полиэдров достаточно проблематично. В структуре оксонитридов кремния и алюминия системы Si-Al-O-N не исключено образование различных комбинаций структурных элементов на основе тетраэдров SiN_4 и AlN_4 , в которых кремний может быть заменен на Al и наоборот, а азот на кислород.

Исходя из экспериментальных данных, можно заключить, что результаты ИК-спектроскопии коррелируют с заданным химическим составом заявленного сиалона $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, полученного из смесей разных компонентов, и представляют информацию, дополняющую данные рентгенофазового анализа. Оказалось, что ИК-спектры всех исследованных смесей чувствительны к измене-

ниям химического состава исходных композиций и формированию заданной кристаллической структуры сиалоновой фазы. Метод ИК-спектроскопии дает дополнительную информацию о фазовых превращениях в процессах азотирования молекулярным азотом разных исходных композиций с участием не только нитридов, но и высокодисперсных гидратированных оксидов, полученных золь-гель методом, за счет каталитического пиролитического разложения в атмосфере азота продуктов гидролиза алкоксидов металлов (кремния и алюминия), адсорбированных и хемосорбированных на поверхности частиц исходных высокодисперсных оксидов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00455а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1614. [*Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1820. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120050> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20120053>
2. *Ивичева С.Н., Климашин А.А., Овсянников Н.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1077. [*Ivicheva S.N., Klimashin A.A., Ovsyannikov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1183. <https://doi.org/10.1134/S003602362108009X> <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080092>
3. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1977. 88 с.
4. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 412 с.
5. *Oyama Y., Kamigaito O.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 1637. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.1638>
6. *Jack K.H., Wilson W.I.* // Nature Phys. Sci. 1972. V. 238. P. 28. <https://doi.org/10.1038/physci238028a0>
7. *Ekström T., Nygren M.* // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 259. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb08175.x>
8. *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969. 380 с.
9. *Nyquist R.A., Kagel R.O.* Infrared spectra of Inorganic compounds, 3800–45 cm^{-1} , Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and organic salts, 4 Academic Press, San Diego-EUA. 1997.

10. Zhang Y., Binner J. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 803.
<https://doi.org/10.1023/A:1015714212305>
11. Loghman-Estarki M.R., Davar F., Ghorbani S. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 16861.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.180>
12. Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. и др. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л.: Химия, 1972. 304 с.
13. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 82. [Zem-nukhova L.A., Panasenko A.E., Fedorishcheva G.A. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 1. P. 75.
<https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14010205>
14. Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю. Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия. М.: Геологический факультет МГУ, 2008. 98 с.
15. Wanyika H., Gatebe E., Kioni P. et al. // Afric. J. Pharmacy Pharmacology. 2011. V. 5. P. 2402.
<https://doi.org/10.5897/AJPP11.592>
16. Balasubramanian C., Bellucci S., Cinque G. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2006. V. 33. P. 2905.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/33/S25>
17. Li J., Nakamura M., Shirai T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 937.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00767.x>
18. Theodossiu E., Bauman H., Matz W. et al. // Phys. Status Solidi. 2002. V. 194. P. 47.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200211\)194:1<47::AID-PSSA47>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200211)194:1<47::AID-PSSA47>3.0.CO;2-O)
19. Mazdiyasi K.S., Cooke C.M. // J. Am. Ceram. Soc. 1973. V. 56. P. 628.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12440.x>
20. Chaudhuri M., Dey R., Mitra M.K. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2008. V. 13. P. 015002.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/015002>
21. Wang X.-J., Wang L., Takeda T. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 2. P. 7689.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03252>
22. Busca G., Lorenzelli V., Baraton M.I. et al. // J. Mol. Struct. 1986. V. 143. P. 525.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)85316-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(86)85316-9)
23. Кислый П.С., Посуныко Л.С., Малоголовец В.Г. // Порошковая металлургия. 1988. № 5. С. 83.
24. Antsiferov V.N., Gilev V.G., Karmanov V.I. // Refract. Ind. Ceram. 2003. V. 44. P. 108.
25. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>
26. Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1044. [Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R., Gil'mutdinov F.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1150.
<https://doi.org/10.1134/S2070205120030223>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20080073>
27. Guillory W.A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 3. P. 1058.
<https://doi.org/10.1063/1.430519>
28. Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1286. [Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1303.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618100157>
<https://doi.org/10.1134/S0044457X1810015X>
29. Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. М.: Изд-во АН СССР, 1936. 779 с.
30. Ипатьев В.Н. Глинозем как катализатор в органической химии. Л., 1927. (совм. с Н.А. Орловым и А.Д. Петровым). Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. 1900–1933. М.–Л., 1936.