__ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3;666.3.019;546.05;535.8

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ПУТЕМ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ MgAl₂O₄–Ga₂O₃

© 2021 г. А. В. Ульянова^{*a*, *}, М. О. Сенина^{*a*}, Д. О. Лемешев^{*a*}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: ulianovaav@yandex.ru Поступила в редакцию 18.02.2021 г. После доработки 24.03.2021 г. Принята к публикации 25.03.2021 г.

Приведены основные результаты исследований, посвященных вопросам получения плотной керамики, а именно керамики на основе алюмомагниевой шпинели (АМШ). Установлено, что введение модифицирующих добавок способствует получению плотной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками. Описаны основные закономерности действия спекающих добавок, не вступающих в реакцию с основным соединением. Выявлено, что добавка играет роль не только ограничителя роста кристаллов во время удаления пористости, но интенсифицирует сам процесс удаления пор. Составлены схемы дефектообразования оксида иттрия и оксида галлия с алюмомагниевой шпинелью. Особенно положительно действуют на процесс удаления пористости добавки, которые растворяются в подрешетке магния и создают высокую концентрацию вакансий в подрешетке алюминия. Экспериментально доказано, что способ введения добавки (на примере введения оксида галлия) играет немаловажную роль в повышении свойств керамики на основе алюмомагниевой шпинели. При введении добавки в порошок АМШ относительная плотность образца оказалась выше, чем при добавлении в прекурсор, и составила 91% от теоретической.

Ключевые слова: спекающая добавка, реакция дефектообразования, вакуумное спекание **DOI:** 10.31857/S0044457X21080304

введение

Получение плотной беспористой керамики является актуальным вопросом материаловедения. Такую керамику практически невозможно синтезировать без применения специальных уплотняющих добавок, механизм действия которых может быть различен.

Одной из областей применения такой керамики является производство элементов бронезащиты.

Хорошо известна технология получения прозрачного бронематериала, созданного на основе оксинитрида алюминия (AlON) и имеющего шпинелидную структуру и обладающего высокими физико-механическими характеристиками. Но технология производства изделий из данного материала довольно ресурсно-затратна из-за использования специального оборудования, высоких значений температур в процессе получения, сложного синтеза исходных порошков и необходимости точного соблюдения условий при синтезе для получения монофазного продукта [1–3].

В качестве аналога можно использовать алюмомагниевую шпинель MgAl₂O₄ (AMIII) для получения плотного и прозрачного материала. Шпинель немного уступает оксинитриду алюминия по своим механическим свойствам, но имеет значительное преимущество по оптическим показателям. Она считается одним из перспективных материалов для получения прозрачной брони благодаря такому свойству, как изотропность структуры, что позволяет достичь светопропускания до 95% в видимой области спектра, а также невысокой плотности (3.58 г/см³) по сравнению с металлами в совокупности с повышенными механическими характеристиками. К тому же технология получения материала отличается большей доступностью, чем изготовление AlON [4].

Однако сегодня керамику на основе $MgAl_2O_4$ получают с помощью горячего прессования. Поэтому активно рассматриваются и изучаются процессы спекания без применения дорогостоящих методов. Такой технологический прием возможен при использовании спекания в вакууме без приложения давления с применением спекающих добавок, например, фторидов (хорошо известна добавка LiF), оксидов бора, иттрия, скандия и других соединений. Добавки не только позволяют снизить температуру спекания, но и способствуют подавлению высокоскоростного роста зерен, в результате чего можно снизить или в целом избежать пористости материала и повысить светопропускание, что даст возможность получать плотную керамику в вакууме без приложения давления.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В современной технологии на первое место при создании высокотемпературных функциональных материалов выходит вопрос снижения температуры спекания. Особенно сильно это касается материалов, при спекании которых реализуется твердофазный механизм массопереноса.

С целью более эффективного проведения процесса и снижения температур применяются специальные спекающие добавки, не образующие жидкую фазу и вступающие с основным соединением в реакции, в результате которых образуются дефекты кристаллической решетки, способствующие более интенсивному массопереносу.

Вопросам дефектообразования в керамике посвящено значительное количество работ, имеется большое число схем прохождения процесса. Несмотря на это, проблема образования твердых растворов до конца не изучена.

Остается актуальным исследование закономерностей влияния на образование дефектов в кристаллических решетках природы модификатора, технологического режима, при котором осуществляется введение добавки в шихту, режима термической обработки, обеспечивающей полноту прохождения дефектообразования.

В частности, интерес представляет керамика из алюмомагниевой шпинели, подбор уплотняющих, эффективных и недорогостоящих добавок к которой является актуальной задачей.

Модифицирующие добавки, образующие твердые растворы, являются наиболее перспективными для управления процессом твердофазного спекания, а именно заключительной стадией спекания, на которой происходит формирование микроструктуры керамики. Это происходит благодаря регулированию концентраций вакансий в кристаллической решетке соединения при введении модифицирующих добавок с зарядом катиона, отличным от основного, в результате чего происходит возникновение катионных или анионных вакансий [5].

Известно, что в гетероионных материалах, к числу которых и относится шпинель, скорость спекания управляется диффузией либо катиона, либо иона кислорода. Спекающая добавка увеличивает концентрацию именно тех дефектов, которые отвечают за ограничение скорости спекания [6]. Но, к сожалению, установить конкретный тип дефекта, отвечающего за данную стадию, практически невозможно.

Вводя добавки, которые растворяются в кристаллической решетке, можно достичь образования твердых растворов внедрения или замещения. Это возможно в том случае, когда параметры решеток основного соединения и добавки имеют довольно близкие значения, т.е. различие ионных радиусов катионов составляет не более 15%, возможно также совпадение зарядов катионов оксидов в твердом растворе. Образование растворов внедрения возможно в том случае, когда размер катиона добавки меньше основного [7].

В работах [8–10] экспериментально показано, что применение добавок, образующих твердые растворы, значительно ускоряет спекание, при этом удаление пор происходит прежде роста кристаллов, что позволяет получать непористый и прозрачный материал. Исходя из вышесказанного можно заключить, что при спекании оксидных материалов процессы удаления пор и роста кристаллов разделены. Спекание порошка завершается подстройкой границ при деформации частиц за счет довольно интенсивной объемной диффузии благодаря действию добавки, которая образует твердый раствор. Ввиду потока вакансий, образующихся при формировании твердого раствора, по направлению к поверхности частиц от пор возможно удаление пористости еще до момента интенсивного роста кристаллов. Описанный механизм — действие добавки как ограничителя роста кристаллов во время удаления пористости.

Образование твердого раствора предусматривает, что скорость спекания существенно повышается по сравнению со скоростью роста кристаллов из-за резкого увеличения коэффициента диффузии растворенной добавкой. Решающую роль в данном процессе играет не столько ограничение роста кристаллов, сколько довольно быстрый процесс удаления пор на конечной стадии спекания, когда частицы подстраиваются друг к другу, при этом еще диффузионно деформируясь, а рост кристаллов не происходит благодаря потоку вакансий по поверхности частиц от пор, заполняющихся ими. Так, за высокую диффузионную подвижность частиц отвечают добавки, которые растворяются в кристаллической решетке. Тем самым они повышают концентрацию вакансий на несколько порядков по сравнению с равновесной, и в результате наблюдается наибольшая плотность и прозрачность материала при условии сохранения монофазности.

Эффект влияния добавок значительно усиливается при введении в матрицу соединений, образующих твердые растворы изовалентного и гетеровалентного замещения. Единственным ограничением является то, что добавки не должны реагировать друг с другом с образованием соединения.

Для соединений, которые представлены кубической кристаллической решеткой, существует закономерность, согласно которой степень роста кристаллов в керамических материалах зависит от знака изменения параметра кристаллической решетки основного оксида. При введении добавки и уменьшении параметра решетки размер кристаллов тоже уменьшится по сравнению с чистым оксидом, и наоборот, при увеличении параметра решетки твердого раствора будет наблюдаться существенный рост кристаллов. Данная зависимость справедлива для всех оксидов и их соединений, имеющих кубическую кристаллическую решетку [11].

Все, за некоторым исключением, добавки, вводимые в систему MgO-Al₂O₃, обеспечивают удаление практически всей пористости, среди них есть те, которые образуют твердые растворы в одной из подрешеток шпинели. Не так давно появилась возможность создания таких условий введения добавок в исходную шихту, чтобы они полностью растворялись в подрешетке того оксида, с которым добавка образует твердый раствор. При введении добавки свыше 100% наблюдается ее растворение в какой-либо подрешетке, и это будет способствовать образованию вакансий по аниону или катиону в другой подрешетке. Положительное влияние на процесс уменьшения или же полного удаления пористости имеют добавки, при введении которых наблюдается значительное увеличение концентрации вакансий в подрешетке Al₂O₃ за счет их растворения в подрешетке MgO [12, 13].

Чтобы добиться высокой плотности керамики $MgO \cdot Al_2O_3$, вводят Y_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO, MgO, Sc_2O_3 , SrO, оксиды редкоземельных элементов. Оксид иттрия имеет некоторую растворимость в MgO, Cr_2O_3 , Al_2O_3 ; CaO – в MgO; MgO – в Al_2O_3 ; Sc_2O_3 растворяется в обоих оксидах, составляющих соединение, SrO должен растворяться в MgO, применяются также оксиды некоторых P3Э [6], например, Nd_2O_3 [14], Eu_2O_3 [15], Sm_2O_3 [16]. Так, при введении Y_2O_3 в MgO · Al_2O_3 возможно образование твердого раствора по схеме:

$$Y_2O_3 \xrightarrow{\text{MgO-Al}_2O_3} 2Y_{Mg}^* - V_{Mg}^{"} + 2V_{Al}^{""} + 3V_o^{"} + Mg_{Mg}^x + 3O_o^x.$$

Однако при использовании добавки оксида иттрия возможно образование иттрий-алюминиевого граната, что приводит к многофазности материала и, как следствие, к непрозрачности.

В данном случае образуются катионные и анионные вакансии в подрешетке магния. Обычно оксид иттрия вводят в количестве 0.1–0.2 мас. %, что достаточно для обеспечения высокой концентрации дефектов в кристаллической решетке и, следовательно, увеличения степени спекания. В алюмомагниевой шпинели катионы алюминия диффундируют значительно медленнее катионов магния, поэтому целесообразно введение добавок, которые увеличивают концентрацию медленно диффундирующего иона, приводя к повышению скорости спекания [17].

Можно сделать вывод, что необходимо выбирать материал модифицирующей добавки таким образом, чтобы она входила в твердый раствор. В случае образования гетеровалентных твердых растворов необходимое количество добавок может варьироваться от 0.1 до 5 мол. %, изовалентных – от 15 до 30 мол. %. При изовалентном замещении можно использовать оксиды элементов, расположенных в одной подгруппе таблицы Д.И. Менделеева, или (для имеющих заряд катиона +3) оксиды редкоземельных элементов. Для гетеровалентных замещений используют оксиды элементов соседних подгрупп или РЗЭ. Особый интерес вызывает видимый заметный эффект при использовании оксидов, чьи катионы имеют довольно большие различия в ионных радиусах, что обеспечивает возникновение значительных напряжений в решетке основного оксида, благоприятно влияющих на процессы диффузии [6, 18].

Наиболее сильное влияние на процесс удаления пористости оказывают те добавки, которые растворяются в подрешетке магния и создают поэтому высокую концентрацию вакансий в подрешетке алюминия [6, 10]. Такой добавкой может быть оксид скандия или галлия.

Перечисленные выше добавки играют большую роль в образовании твердых растворов в обеих подрешетках шпинели с возникновением вакансий. Это обеспечивает на этапе спекания достижение плотности, близкой к теоретической, что позволяет получать керамику с высоким уровнем светопропускания. Световыход керамики из шпинели может достигать 85% в видимой области излучения [19].

Несмотря высокую эффективность действия добавок РЗЭ, они крайне невыгодны в экономическом плане, так как малодоступны из-за высокой себестоимости. Так, для некоторых элементов цена может достигать нескольких тысяч долларов за грамм. Поэтому актуальной является разработка более дешевых аналогов, которые будут действовать наравне с оксидами РЗЭ.

На основании комплексного анализа свойств алюмомагниевой шпинели, оксида магния и оксидов различных металлов, которые часто используются в качестве добавок, можно обосновать целесообразность применения в качестве активатора процесса спекания для получения плотной керамики добавки оксида галлия. При выборе добавки прежде всего стоит обратиться к



Рис. 1. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы MgO-Al₂O₃-Ga₂O₃ [19].

диаграммам состояния. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы MgO-Al₂O₃-Ga₂O₃ представлена на рис. 1 [20].

Авторами работы [20] была изучена система $MgAl_2O_4-Ga_2O_3$ (рис. 2) и фазовые равновесия в ней. Зависимости параметров решетки, объема элементарной ячейки и пикнометрической плотности от концентрации линейны практически во всем диапазоне от 0 до 100 мол. % $MgGa_2O_4$, что указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов. Температура плавления $MgAl_2O_4$ составила 2135 ± 20°C, что довольно близко к теоретическим значениям.

Поскольку алюмомагниевая шпинель содержит катионы различной валентности, добавка Ga_2O_3 будет осуществлять как гетеровалентное (с магнием), так и изовалентное (с алюминием) замещение. Согласно [21], ионные радиусы катионов составляют: $Al^{3+} - 0.062$ нм, $Mg^{2+} - 0.086$ нм, $Ga^{3+} - 0.076$ нм. Таким образом, ионный радиус галлия меньше радиуса магния, что может привести к созданию дефектов внедрения в кристаллической решетке алюмомагниевой шпинели. Создаваемые дефекты в кристаллической решетке способствуют вакансионному удалению пор из материала.

Схема дефектообразования при реакции оксида галлия с алюмомагниевой шпинелью представлена следующим образом:



Рис. 2. Фазовая диаграмма системы MgAl₂O₄-Ga₂O₃ [19].

$$Ga_2O_3 \xrightarrow{MgO \cdot Al_2O_3} 2Ga_{Mg}^{\cdot} + V_{Mg}^{''} + 3V_{Al}^{'''} + 3V_o^{''} + 3O_o^x + Mg_{Mg}^x.$$

Оксид галлия в качестве добавки имеет и отрицательные стороны: он довольно неустойчив при низких температурах, при обжиге в вакууме может происходит изменение валентности катиона с резким понижением температуры плавления, а в воздушной атмосфере спекание происходит довольно сложно. Тем не менее он по-прежнему представляет интерес в качестве модифицирующей добавки.

Известно, что немалое влияние оказывает технология применения уплотняющей добавки для керамики из алюмомагниевой шпинели [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовано влияние способа введения добавки оксида галлия на плотность материала на основе алюмомагниевой шпинели.

Прекурсоры шпинели получали гетерофазным соосаждением смеси водных растворов нитратов магния (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O) и алюминия (Al(NO₃)₃ · · 9H₂O) марки "ч.". Осаждение солей проводили в раствор-осадитель — водный раствор аммиака марки "А". Смешение, помол порошков и введение добавок мокрым способом осуществляли с применением в качестве диспергирующей среды



0

400 1000 200 600 800 1200 1400 100 300 500 700 900 1100 1300 t. °C

Рис. 3. ДТА прекурсора.

технического ацетона квалификации "ос. ч." или технического спирта марки "А". В качестве спекающей добавки применяли галлий азотнокислый (Ga(NO₃)₃ · 8H₂O) квалификации "ос. ч.", который вводили в порошок в количестве 7 мол. % в пересчете на Ga₂O₃ в одном случае непосредственно в прекурсор, в другом – в синтезированную шпинель. Формование заготовок проводили при давлении 100 МПа полусухим одноступенчатым прессованием на прессе П-50, в качестве временной технологической связки использовали парафин П-2, который растворяли в четыреххлористом углероде (х. ч.). Для получения плотных материалов проводили два обжига. Первый обжиг проводили на воздухе при температуре 1100°С для удаления органической связки из полуфабриката и придания ему достаточной прочности. Обжиг до полного спекания проводили в высокотемпературной вакуумной печи при температуре 1750°С с выдержкой при максимальной температуре в течение 3 ч.

Использовали следующие методики исследования порошков АМШ и полученных керамических изделий. Определение средней плотности и открытой пористости проводили согласно ГОСТ 24409-80 (с Изменениями № 1, 2, 3, 4); дифференциальный термический анализ осуществляли на установке Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey, для количественной обработки использовали программу ЭКОХРОМ; исследование микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA III XMU, рентгенофазовый анализ – на приборе ДРОН-3М, для обработки результатов применяли программу Crystallographica, а также программу "Match!", микротвердость измеряли на приборе Microhardness Tester 401/402 MVD.



Рис. 4. СЭМ-изображение порошка шпинели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальную температуру синтеза порошка прекурсора подбирали по результатам дифференциального термического анализа, термическая кривая которого представлена на рис. 3. Для формирования фазы MgAl₂O₄ температура составляет 1200°C.

Для анализа формы и размеров частиц была проведена сканирующая электронная микроскопия, результаты которой представлены на рис. 4. Следует отметить, что порошок АМШ имеет полифракционный состав, частицы имеют различную форму и размер. Такое строение может обусловливать появление пор в материале.

В качестве уплотняющей добавки (исходным компонентом) служил водный раствор нитрата галлия (7 мол. % в пересчете на оксид). Добавку вводили мокрым способом, что обеспечивало более равномерное ее распределение в материале, это подтверждают результаты СЭМ (рис. 5).

Двумя способами определены свойства образцов при введении спекающей добавки: в порошок прекурсора и в порошок шпинели. Результаты представлены в табл. 1. Обжиг спрессованных образцов проводили при температуре 1750°С.

При введении добавки в порошок АМШ образец имеет пористость в количестве 3.1%, а относительная плотность составляет 91% от теоретической, что может быть связано с неполным прохождением реакции дефектообразования и формирования твердого раствора

На рис. 6 представлена дифрактограмма образца после обжига при 1750°С. По данным РФА,



Рис. 5. Фотография распределения оксида галлия в шпинели.



Рис. 6. Дифрактограмма твердых растворов Ga₂O₃ в MgAl₂O₄.

Таблица 1. Свойства полученной керамики

Введение добавки	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, П _о , %
В прекурсор	3.20	8.3
В шпинель	3.24	3.1

добавка оксида галлия вошла в твердый раствор переменного состава.

Измерена микротвердость образцов, для которых спекающую добавку вводили в синтезированную шпинель. Среднее значение составило 13.1 ± 0.7 ГПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технология введения оксида галлия в качестве уплотняющей добавки оказывает значительное

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 8 2021

влияние на керамику из алюмомагниевой шпинели. При введении добавки в порошок АМШ наблюдаются более высокие значения средней плотности (3.24 г/см³) и открытой пористости (3.1%), в отличие от введения добавки в прекурсор ($\rho_c = 3.20$ г/см³ и $\Pi_o = 8.3\%$). Относительная плотность в данном случае составляет 91%, что может быть связано с неполным прохождением реакции дефектообразования и формированием твердого раствора с кубической решеткой.

Данные микротвердости образцов приближены к теоретическому значению для алюмомагниевой шинели и составляют 13.1 ± 0.7 ГПа, это позволяет высказать предположение, что микроструктура полученной керамики близка к совершенной.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, проект № 2020-21.

дополнительная информация

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 23–26 ноября 2020 г., https://n-materials.ru/

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Smorchkov K.G., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. Р. 668. [Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 619.] https://doi.org/10.1134/S0036023620050228
- 2. *Kong L.B., Huang Y.Z., Que W.X. et al.* Transparent Ceramics, Topics in Mining: Metallurgy and Materials Engineering. 2015.
- Качаев А.А., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е. и др. // Стекло и керамика. 2016. № 4. С. 3.
- 4. *Бхатнагар А*. Легкие баллистические материалы / Пер. с англ. под ред. Бхатнагара А.М.: Техносфера, 2014. 392 с.

- 5. Левит Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физикохимические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
- 6. *Уэрт Ч.А., Томсон Р.М.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1969. 567 с.
- 7. Лукин Е.С., Бакунов В.С. // Стекло и керамика. 2008. № 4. С. 14.
- 8. Лукин Е.С., Глазачев В.С., Боровкова Л.Б. // Огнеупоры. 1978. № 3. С. 44.
- 9. Лукин Е.С. О влиянии методов синтеза и условий подготовки порошков оксидов в технологии высокоплотной и прозрачной керамики. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1974. № 123. С. 5.
- 10. *Лукин Е.С.* // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 7. С. 2.
- 11. *Лукин Е.С.* // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 3. С. 2.
- Kim T., Kim D., Kang S. // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 594.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.250

- Лукин Е.С., Попова Н.А., Павлюкова Л.Т. Прозрачная керамика из алюмомагнезиальной шпинели // Тез. докл. "V Междунар. конф. Российского химического общества им. Д.И. Менделеева". 2013. С. 28.
- Golyeva E.V., Vaishlia E.I., Kurochkin M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 286. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121486
- Zisheng Wang, Shihui Jiao, Ye Xu et al. // J. Lumin. 2019. V. 211. P. 108. https://doi.org/10.1002/adfm.200301005
- Xinming Re, Beiyue Ma, Guangli Zhan et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 252. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123309
- Сокол В.А., Рохленко Д.А., Бромбере А.В. Алюмомагниевая шпинель для прозрачной керамики: обзорная информация. Сер. Реактивы и особо чистые вещества. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 35 с.
- Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С. и др. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 583 с.
- 19. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 3. С. 24.
- 20. *Katz J., Roy R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 9. P. 450.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14796.x

- Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 623 с.
- Педченко М.С., Швецов А.А., Акаев Р.Б. и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 4. С. 118.