

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.26:[.822+.62+.881.2]

СИНТЕЗ МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ Ti_2AlC-V_2AlC КАК ПРЕКУРСОРОВ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАКСЕНОВ СОСТАВА $Ti_{2-x}V_xC$

© 2022 г. Е. П. Симоненко^a, *, Н. П. Симоненко^a, И. А. Нагорнов^a, Т. Л. Симоненко^a,
А. С. Мокрушин^a, В. Г. Севастьянов^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2020 г.

После доработки 30.01.2021 г.

Принята к публикации 31.01.2021 г.

Разработан метод относительно низкотемпературного синтеза в системе Ti_2AlC-V_2AlC под защитным расплавом солей твердых растворов МАХ-фаз, перспективных для последующего получения на их основе гетерометаллических максенов $Ti_{2-x}V_xC$. Установлено, что в случае синтеза при $1000^\circ C$ для составов Ti_1V_1AlC , $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$ и $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$ (несмотря на формирование МАХ-фаз и систематическое смещение положения рефлекса (002) по мере замены в составе атомов титана на ванадий) характерно присутствие значительного количества посторонних фаз – Al_2O_3 и ванадия (рефлексы частично перекрываются). Увеличение температуры синтеза до $1100^\circ C$ позволило существенно сократить количество примесей и привело в случае образца Ti_1V_1AlC к уменьшению параметра решетки a , который тем не менее сильно превышает расчетные и литературные данные (при соответствии этим данным параметра c). С помощью термического анализа в интервале температур $20-1000^\circ C$ на примере составов Ti_2AlC , Ti_1V_1AlC и V_2AlC показано, что по мере замены в составе МАХ-фазы атомов титана на ванадий происходит уменьшение стойкости к окислению. Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии исследованы особенности микроструктуры полученных фаз Ti_2AlC и V_2AlC .

Ключевые слова: МАХ-фаза, MXene, синтез в расплаве, Ti_2AlC , V_2AlC

DOI: 10.31857/S0044457X2205018X

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на давно установленное существование МАХ-фаз в карбидных и нитридных системах (в середине прошлого века при изучении тугоплавких систем [1–5]), в последние годы наблюдается очередная волна научного интереса к ним [6–12]. Ранее эти соединения привлекали внимание как компоненты тугоплавких керамических материалов, способные повысить трещиностойкость и стойкость к термоудару благодаря особенностям своей структуры [13, 14], а именно – слоистости (например, для фаз $M_{2-x}Al(Si)C_x$), обусловленной большими расстояниями между карбидными слоями $M_{2-x}C_x$, связанными прослойками из атомов алюминия; при распространении трещин происходит их отклонение и потеря энергии. Помимо этого аспекта важна и возможность повышения стойкости к окислению и механических свойств ультравысокотемпературных керамических материалов на основе ZrB_2/HfB_2 [15–19], которые являются чрезвычайно перспективными для применения в кислород-

содержащих средах при температурах $>2000-2500^\circ C$ [20–25].

Сейчас МАХ-фазы нашли свое применение в качестве исходных веществ для получения нового 2D-наноматериала – максенов (MXenes) состава $M_{2-x}C_xT_y$ [6, 7, 26, 27], для которых прогнозируют весьма широкие области использования: например, в качестве компонентов сенсорных материалов [28–33], источников тока и суперконденсаторов [26, 34–36], в различных биомедицинских приложениях [27, 37–39] и др.

В связи с этим возникла задача разработки максимально экономически эффективных и воспроизводимых методов синтеза достаточно крупных партий исходных веществ – МАХ-фаз, обладающих заданным соотношением переходных металлов, которое может быть критически важным для свойств максенов на их основе.

Известно, что получение фазово-чистых соединений класса МАХ-фаз является непростой задачей, так как в них обычно присутствуют примеси карбидов переходных металлов, их силици-

дов (в случае $M_{2+x}SiC_x$) или интерметаллидов с алюминием (в случае $M_{2+x}AlC_x$), а также оксидов всех металлов конкретных систем. С точки зрения последующего синтеза максенов важным требованием является минимизация содержания в МАХ-фазах карбидов индивидуальных металлов и оксидов переходных металлов (удаление которых может повлиять на стехиометрию в плоскостях получаемых максенов $M_{2+x}C_xT_y$).

МАХ-фазы синтезируют преимущественно путем горячего прессования или холодного прессования с последующим спеканием при достаточно высоких температурах (~ 1400 – 1500°C) [40–42]. Кроме того, в случае горячего прессования или искрового плазменного спекания чаще всего применяются графитовые пресс-формы, из-за которых возможно дополнительное науглероживание системы и, соответственно, формирование или увеличение содержания примесных фаз МС. С этим связано использование в подобных синтезах избытка алюминия и недостатка углерода или карбидов металлов в исходных системах.

Одним из наиболее простых, энергоэффективных и доступных с точки зрения необходимости использования дорогостоящего оборудования является метод синтеза МАХ-фаз с использованием защитного расплава солей [43–48]. Он показал достаточную эффективность для получения индивидуальных МАХ-фаз, например, Ti_3SiC_2 , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 , V_2AlC , однако для получения более сложных составов, в которых один переходный металл частично замещается другим, он применяется достаточно редко. Так, в работе [45] описан синтез соединений в системе $(V_{1-x-y}Ti_xCr_y)_2AlC$ в расплаве $NaCl$ и KCl в мольном соотношении 1 : 1 при температуре 1100°C с последующей термической обработкой в аргоне при температуре 1400°C после удаления солей.

Получение МАХ-фаз в системе Ti_2AlC – V_2AlC , интересных для последующего синтеза максенов $Ti_{2-x}V_xCT_y$ как компонентов для энергетики и химической газовой сенсорики, в литературе описано очень мало [49–54]. Так, для получения соединения состава $(Ti_{0.5}V_{0.5})_2AlC$ исходные металлические порошки и графит капсулировали в боросиликатные ампулы при температуре 650°C и далее нагревали до 1600°C в условиях горячего изостатического прессования при давлении 100 МПа в течение 8 ч [49, 50]. Для полученного продукта $(Ti_{0.5}V_{0.5})_2AlC$ отмечена большая стойкость к окислению по сравнению с V_2AlC . В исследованиях [51, 52] для синтеза соединения аналогичного состава порошки TiH_2 , V , Al и графита смешивали в мольных соотношениях 1 : 1 : (0.9–1.2) : 1, перемешивали в шаровой мельнице с добавлением стеариновой кислоты, прессовали в таблетки и спекали в вакууме при ступенчатом

нагреве до температуры 1500°C . В [51] отмечено, что в продукте $TiVAlC$ в качестве примесей присутствуют карбиды металлов и металлический ванадий. В работе [53], посвященной получению гетерометаллического максена состава $(TiV)C$, в качестве исходного вещества синтезирована МАХ-фаза $TiVAlC$ путем горячего прессования при 1450°C (время выдержки 2 ч) смеси порошков титана, ванадия, алюминия и графита в мольном соотношении 1 : 1 : 1.3 : 1. В качестве примесей отмечено достаточно большое количество другой МАХ-фазы – Ti_3AlC_2 [53]. В исследовании [54], направленном на получение максенов $(V_xTi_{1-x})_2C$ ($x = 1, 0.7, 0.5, 0.3, 0$), соответствующие алюминийсодержащие МАХ-фазы получали путем помола порошков титана, ванадия, алюминия и графита ($n(Ti + V) : n(Al) : n(C) = 2 : 1.3 : 1$) и термической обработки при температуре 1450°C в течение 2 ч. Судя по виду рентгенограмм [54], для твердых растворов характерно присутствие значимого количества МАХ-фазы M_3AlC_2 .

Целью настоящей работы является изучение возможности относительно низкотемпературного синтеза с использованием защитного расплава солей МАХ-фаз в системе Ti_2AlC – V_2AlC , содержащих минимальное количество примесей, которые относительно легко удаляются при получении максенов соответствующего состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты – порошки металлического титана (99.9%, 0.5–100 мкм), алюминия (99.2%, 30 мкм), ванадия (99.9%, 40–100 мкм), графита (марки МПГ-8), бромид калия (99%, Русхим) – смешивали в мольных соотношениях $n(Ti + V) : n(Al) : n(C) = 2 : 1.2 : 0.8$. Данное соотношение несколько отличается от соотношения $n(Ti + V) : n(Al) : n(C) = 2 : 1.1 : 0.9$ –1, предлагаемого в большинстве работ, поскольку было принято решение пренебречь потерями целевых фаз в пользу формирования примесей, которые далее при синтезе максенов могут быть относительно легко удалены (избыток исходных металлов, алюминиды титана, ванадий, возможно, оксид алюминия). Соотношения титана и ванадия соответствовали формулам: Ti_2AlC , $Ti_{1.8}V_{0.2}AlC$, $Ti_{1.5}V_{0.5}AlC$, Ti_1V_1AlC , $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$, $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$, V_2AlC , т.е. часть атомов титана в процессе синтеза МАХ-фаз должна замещаться на атомы ванадия (рис. 1). Далее к полученной смеси порошков добавляли порошок высушенного бромида калия в массовом соотношении 1 : 1 [43, 55]. Гомогенизацию смеси проводили на планетарной шаровой мельнице РМ 100 (Retsch) с использованием размольного стакана из ZrO_2 и шаров WC в среде этанола при 300 об/мин в течение 12 ч. После сушки продукта помола при температуре 70 – 80°C формировали таблетки диаметром

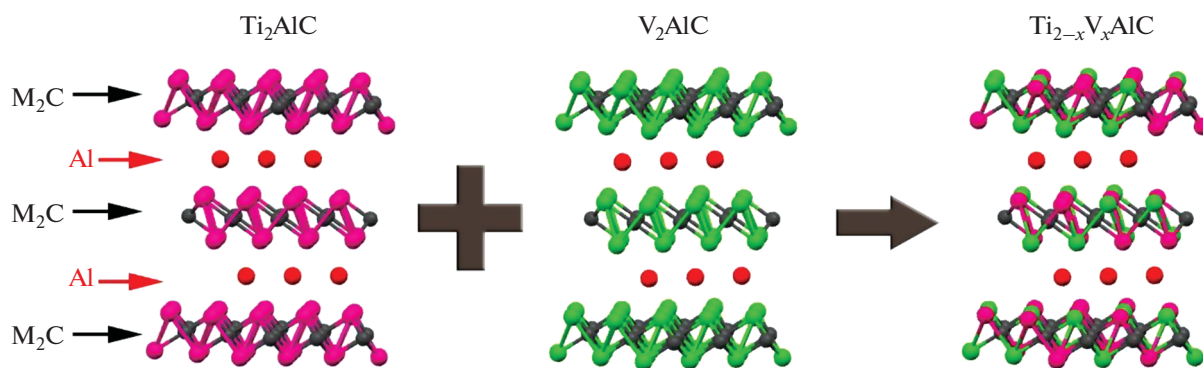


Рис. 1. Схематическое изображение получения МАХ-фаз в системе Ti_2AlC – V_2AlC .

2 см и толщиной 1–1.5 см, которые помещали в алундовые тигли и засыпали порошком КВг. Синтез МАХ-фаз выполняли в муфельной печи при 1000°C в течение 5 ч (первая серия) и при температуре 1100°C в течение 3 ч (вторая серия). После полного охлаждения образцы промывали горячей водой и сушили при 110–120°C.

Рентгенограммы образцов МАХ-фаз записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение $\text{CuK}\alpha$, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), база данных Crystallography Open Database (COD), дополненной данными для гексагональных фаз Ti_2AlC и V_2AlC .

Исследование термического поведения полученных порошков МАХ-фаз в токе воздуха выполняли на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА-анализаторе SDT Q-600 в интервале температур 20–1000°C; скорость нагрева составляла 10 град/мин, скорость потока воздуха – 250 мл/мин.

Микроструктуру полученных фаз Ti_2AlC и V_2AlC изучали с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, прибор Jeol JEM-1011 с цифровой фотокамерой Orius SC1000W). Для фазы Ti_2AlC морфологию полученных частиц дополнительно исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав оценивали в областях размером 45 × 60 мкм с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments X-MAX 80.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА продуктов синтеза при температуре 1000°C (рис. 2) показал, что для всех составов сформировалась МАХ-фаза стехиометрии 2:1 (состав M_2AlC), о чем свидетельствует характер-

ный набор рефлексов, особенно интенсивный рефлекс (002), для которого свойственно систематическое смещение при частичной замене атомов титана на ванадий. Формирования дополнительной МАХ-фазы состава M_3AlC_2 в данных условиях не происходит. Содержание индивидуальных фаз Ti_2AlC [1, 56] и V_2AlC [57] превышает 82 и 86% соответственно. Основной примесью является оксид алюминия [58] (8–10%), карбиды титана [59] и ванадия [60] (4 и 1.6%), а также Ti_3Al [61], TiAl и металлический ванадий [62]. Существенно отличается ситуация с фазами промежуточного состава, особенно для составов Ti_1VAlC , $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{AlC}$ и $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$. Вблизи наиболее интенсивного рефлекса смешанной МАХ-фазы присутствуют также очень интенсивные рефлексы примесных фаз Al_2O_3 и ванадия, которые частично перекрываются.

Выполненный полнопрофильный анализ с использованием программного обеспечения TOPAS позволил рассчитать средние параметры кристаллической решетки (рис. 3, синяя кривая). Как видно из рисунка, если для параметра c наблюдается лишь некоторое отклонение от закона Вегарда, что может указывать на увеличенное расстояние между карбидными плоскостями в решетке МАХ-фазы, то значение параметра $a = 3.11 \text{ \AA}$ для состава Ti_1VAlC превышает таковое даже для индивидуального Ti_2AlC ($a = 3.04\text{--}3.06 \text{ \AA}$ [1, 56]). Этот факт, по-видимому, может указывать не только на то, что часть ванадия не вошла в структуру образовавшейся МАХ-фазы, но и на значительную неупорядоченность в плоскостях M_2C .

Поскольку в литературе имеются данные об образовании однофазного состава Ti_1VAlC с параметрами решетки, близкими к расчетным, исходя из аддитивной схемы ($a = 2.98$, $c = 13.42 \text{ \AA}$ [50]) принято решение о дополнительном эксперименте по синтезу соединений составов Ti_1VAlC , $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{AlC}$ и $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ при температуре 1100°C.

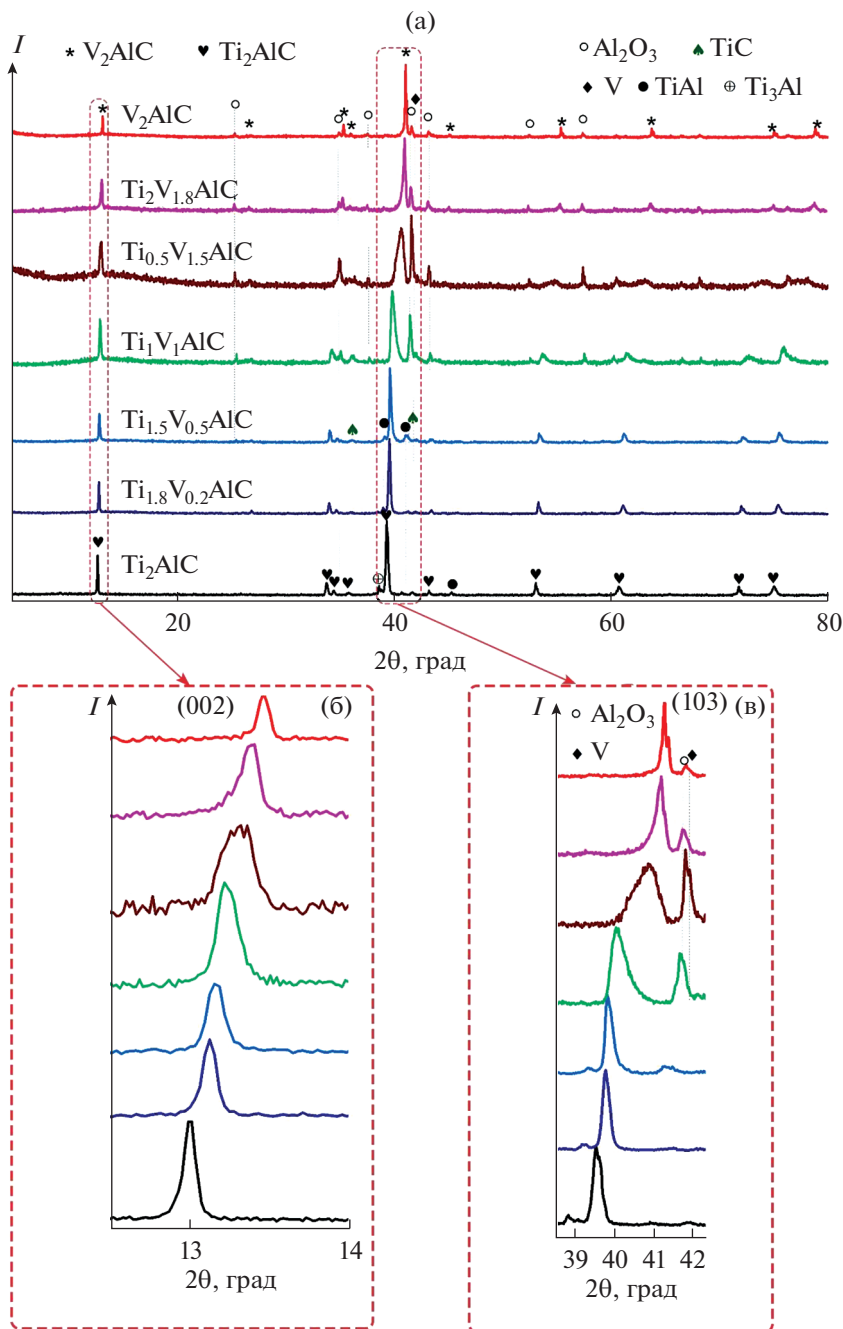


Рис. 2. Рентгенограммы образцов МАХ-фаз $\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{AlC}$, полученных при температуре синтеза 1000°C (а), и увеличенные фрагменты вблизи рефлексов (002) (б) и (103) (в).

Как видно на рис. 4, увеличение температуры синтеза на 100°C привело к значительному снижению содержания в образцах примесей Al_2O_3 и избыточного ванадия. Несмотря на то, что наименее фазово-чистым образцом, судя по рентгенограммам, является $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{AlC}$, расчет параметров решетки в результате полнопрофильного ана-

лиза показал (рис. 3, розовая кривая), что наибольшее отклонение от линейной зависимости параметра решетки $a = 3.07 \text{ \AA}$ от состава МАХ-фазы все также характерно именно для состава $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$. Однако очевидна тенденция к приближению параметров решетки к теоретическим значениям по мере повышения температуры синтеза.

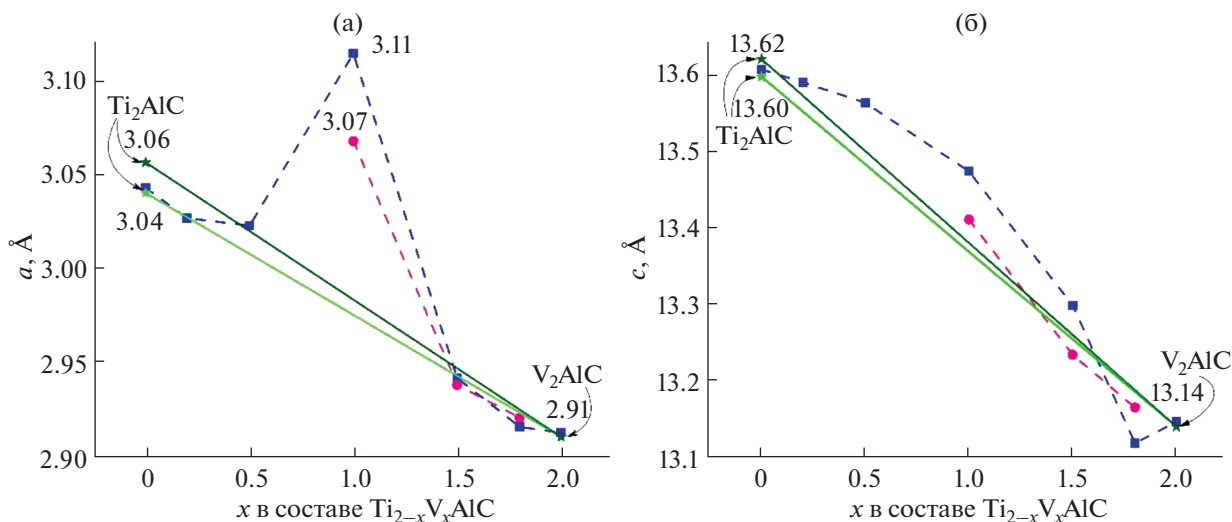


Рис. 3. Изменения параметров решетки a (а) и c (б) для синтезированных МАХ-фаз $\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{AlC}$ в зависимости от состава: температура синтеза 1000°C – синяя кривая, 1100°C – розовая кривая, зеленые прямые построены по литературным данным для V_2AlC [57] и Ti_2AlC [1, 56].

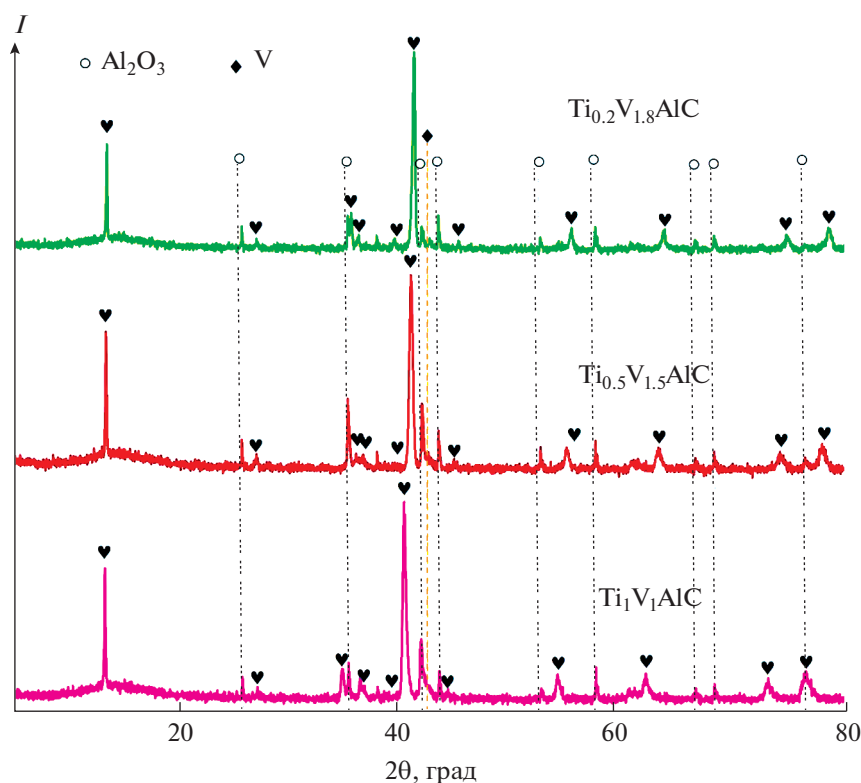


Рис. 4. Рентгенограммы образцов МАХ-фаз $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$, $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{AlC}$ и $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$, полученных при температуре синтеза 1100°C .

На основании полученных данных можно предположить, что существенное завышение параметра решетки a , характерное для образца $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$, полученного как при 1000°C , так и при 1100°C (при фактическом совпадении с расчет-

ным параметром c), вероятно, связано с разупорядоченностью в слоях M_2C . В пользу этого вывода говорят также данные теоретической работы [63], в которой систему $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{V}_2\text{AlC}$ отнесли к группе систем, для которых переход из неупоря-

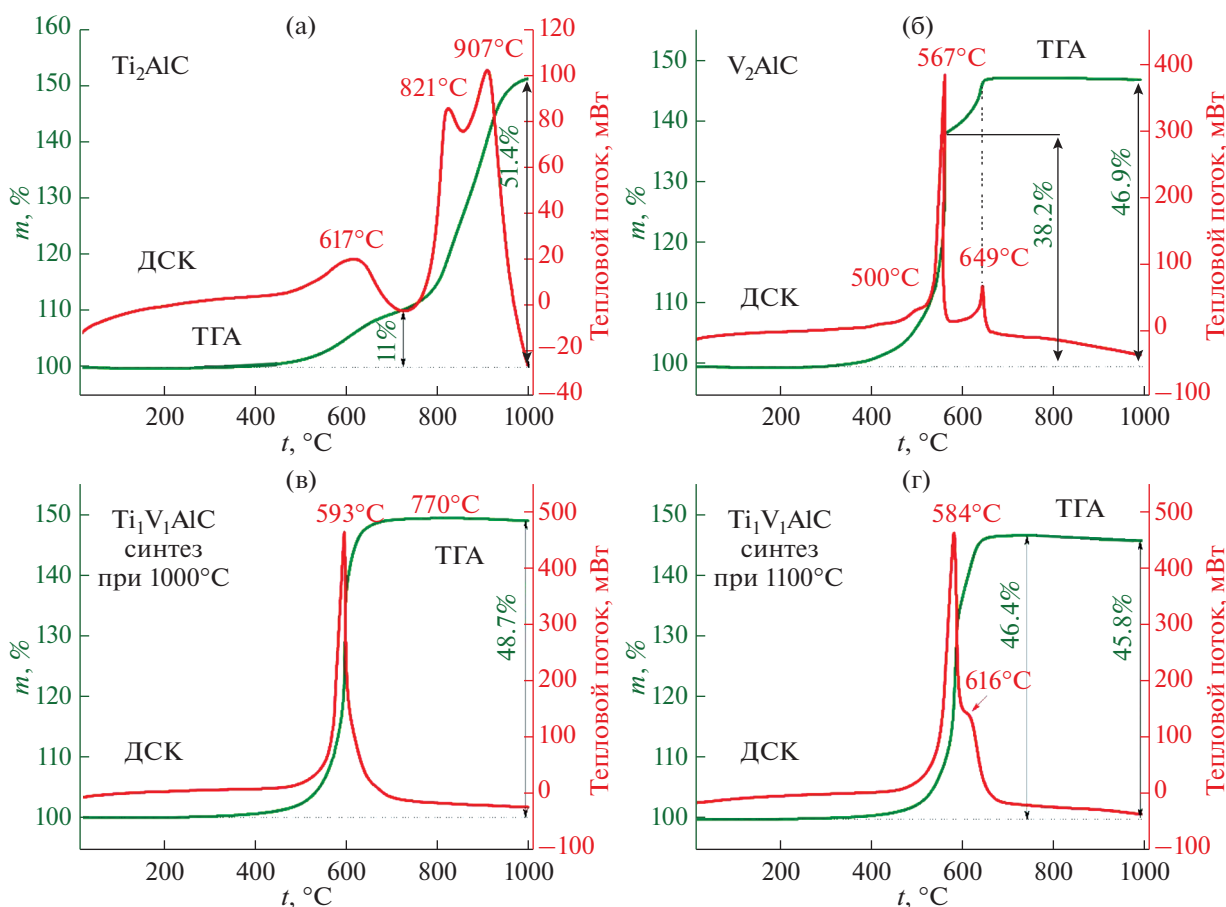


Рис. 5. Кривые ДСК и ТГА образцов Ti_2AlC (а), V_2AlC (б) и $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$ (в) в токе воздуха, синтезированных при температуре 1000°C , а также образца $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$ (г), синтезированного при 1100°C .

доченного в упорядоченное состояние требует повышенной температуры ($\sim 1500^\circ\text{C}$). Стоит упомянуть, что в имеющейся литературе твердые растворы вышеуказанной системы получали при температурах $1450\text{--}1600^\circ\text{C}$. В настоящей работе установлено, что применение методики синтеза с защитным расплавом солей позволяет получать твердые растворы МАХ-фаз в данной системе (за исключением состава $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$) уже при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$.

Для крайних точек — МАХ-фаз Ti_2AlC и V_2AlC , а также для образцов $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$ — изучена стойкость к окислению в токе воздуха (рис. 5). Для всех изученных образцов с повышением температуры наблюдается исключительно рост массы, связанный с окислением полученных гексагональных карбидов и имеющихся в них некоторых примесей. Как видно из рис. 5а, 5б, окислительная устойчивость фазы Ti_2AlC существенно превышает таковую для V_2AlC : видимый прирост массы для Ti_2AlC начинается при температуре $\sim 480^\circ\text{C}$ по сравнению с $\sim 400^\circ\text{C}$ для V_2AlC . При этом для образца Ti_2AlC процесс окисления явля-

ется ступенчатым, и наибольшее его развитие наблюдается при температурах $>800^\circ\text{C}$ (чему соответствуют экзотермические эффекты с максимумами при 821 и 907°C). В то же время для V_2AlC также можно выделить две четкие ступени окисления, но при гораздо меньших температурах: в интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ и при температурах $600\text{--}650^\circ\text{C}$. Следует отметить, что при 700°C прироста массы для образца V_2AlC более не происходит.

Для образцов $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$, полученных при температурах 1000 и 1100°C (рис. 5в, 5г соответственно), выделить ярко выраженные ступени окисления на кривых ДСК и ТГА затруднительно. Для обоих образцов прирост массы начинается в интервале температур $440\text{--}450^\circ\text{C}$, что является промежуточным значением по сравнению с образцами Ti_2AlC и V_2AlC . Резкий рост массы происходит в интервале температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$, чему соответствует экзотермический эффект с максимумом при 593°C (для образца, полученного при 1000°C). Для образца $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$, синтезированного при температуре 1100°C , максимум данного пика смещается в низкотемпературную область до

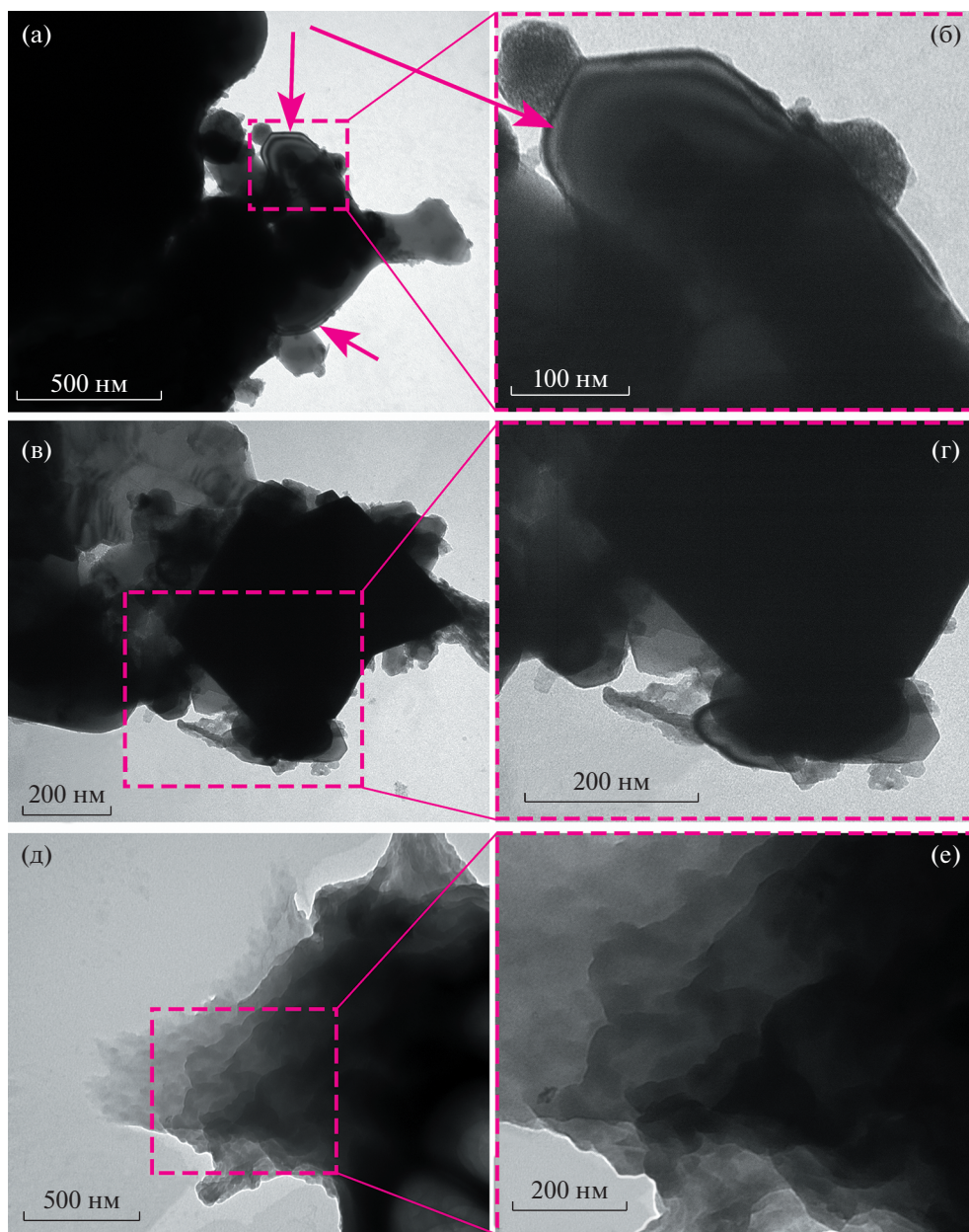


Рис. 6. Микроструктура порошка V_2AlC по данным ПЭМ, стрелки указывают на участки с муаровым узором.

584°C, однако появляется плечо при температуре 616°C. Таким образом, можно констатировать, что по мере замещения в фазе Ti_2AlC атомов титана на ванадий происходит систематическое уменьшение стойкости к окислению.

Исследование микроструктуры порошка V_2AlC методом ПЭМ (рис. 6) показало, что он представляет собой прочные сростки частиц (диаметром от 400 нм), для которых зачастую проявляется гексагональное ограничение. Поскольку благодаря своей структуре соединение имеет склонность к расслаиванию, на фотографиях присутствуют участки различной толщины,

а на рис. 6д, 6е зафиксирован расслоившийся скол частицы, на котором рельефно заметны ступени плоскостей. Кроме того, стрелками показаны участки частиц, на которых проявился муаровый узор, характерный для слоистых структур.

Аналогичные выводы можно сделать и для образца Ti_2AlC (рис. 7). На микрофотографиях ПЭМ видно, что порошок состоит из сросшихся агрегатов частиц размером от 200–300 нм, муаровые узоры на которых указывают на их слоистую структуру. Кроме того, на рис. 7д, 7е наблюдается пакет расслоившихся плоских частиц, также покрытых муаровым узором.

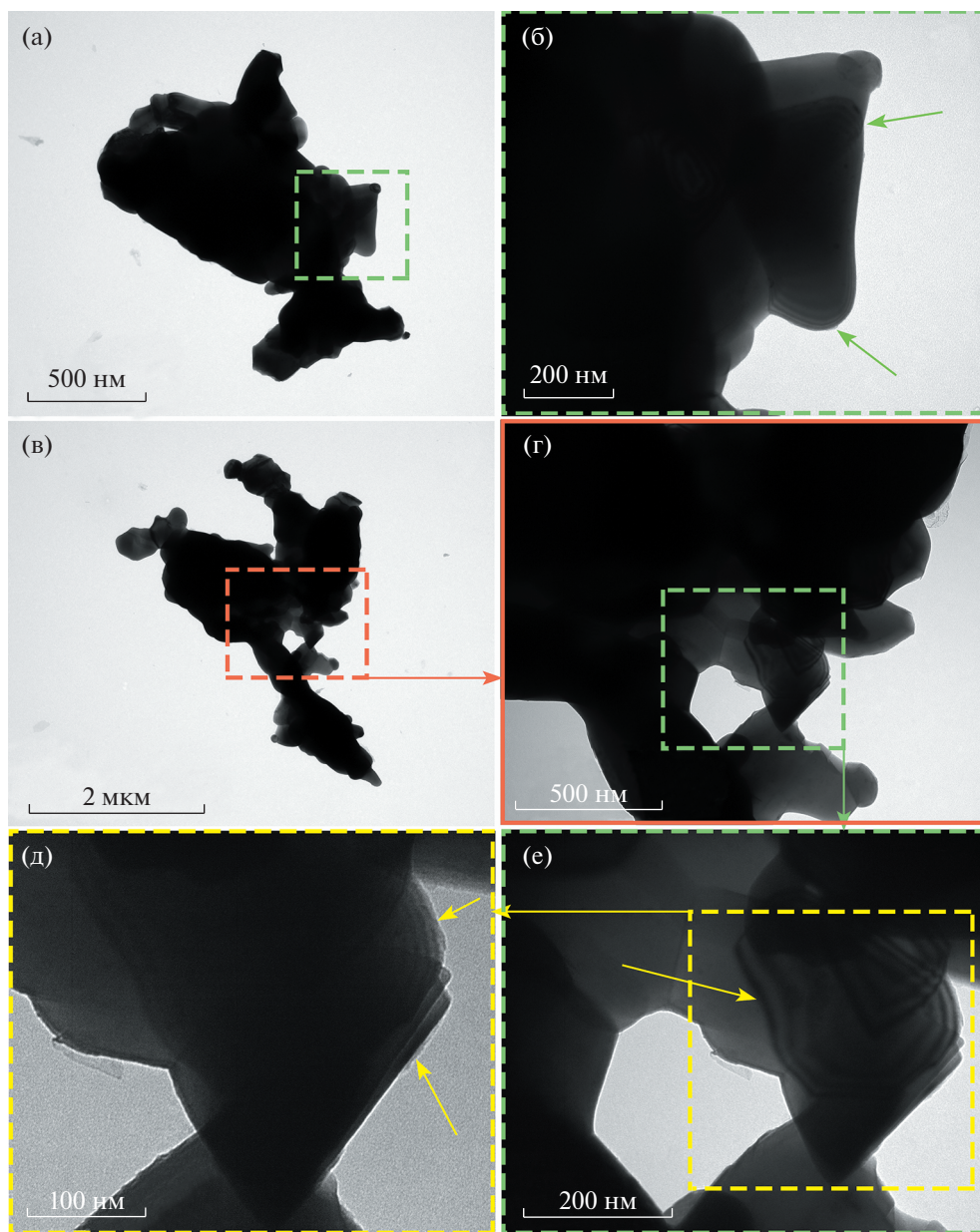


Рис. 7. Микроструктура порошка Ti_2AlC по данным ПЭМ, стрелки указывают на участки с муаровым узором.

Растровая электронная микроскопия (рис. 8) подтвердила, что образец Ti_2AlC состоит из слоистых частиц. На рис. 8а показан скол такого образования и свойственный для МАХ-фаз характер распространения трещины с отклонением на отдельных слоях. При этом съемка в режиме контраста по среднему атомному номеру (рис. 8б) свидетельствует о том, что в продукте отсутствуют крупные частицы примесей, возможно их преимущественное распределение на границах зерен и между ними. Энергодисперсионный анализ показал, что мольное отношение $n(\text{Ti}) : n(\text{C})$ практически соответствует заданному. Содержание алюминия несколько превышает стехиометриче-

ское соотношение Ti_2AlC , однако его меньше, чем было введено в реакцию, вероятно, вследствие его потерь в ходе синтеза, в том числе в результате окисления при нагреве до формирования защитного слоя расплава бромида калия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности относительно низкотемпературного синтеза (при температурах 1000 и 1100°C) под защитным расплавом солей твердых растворов МАХ-фаз в системе $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{V}_2\text{AlC}$.

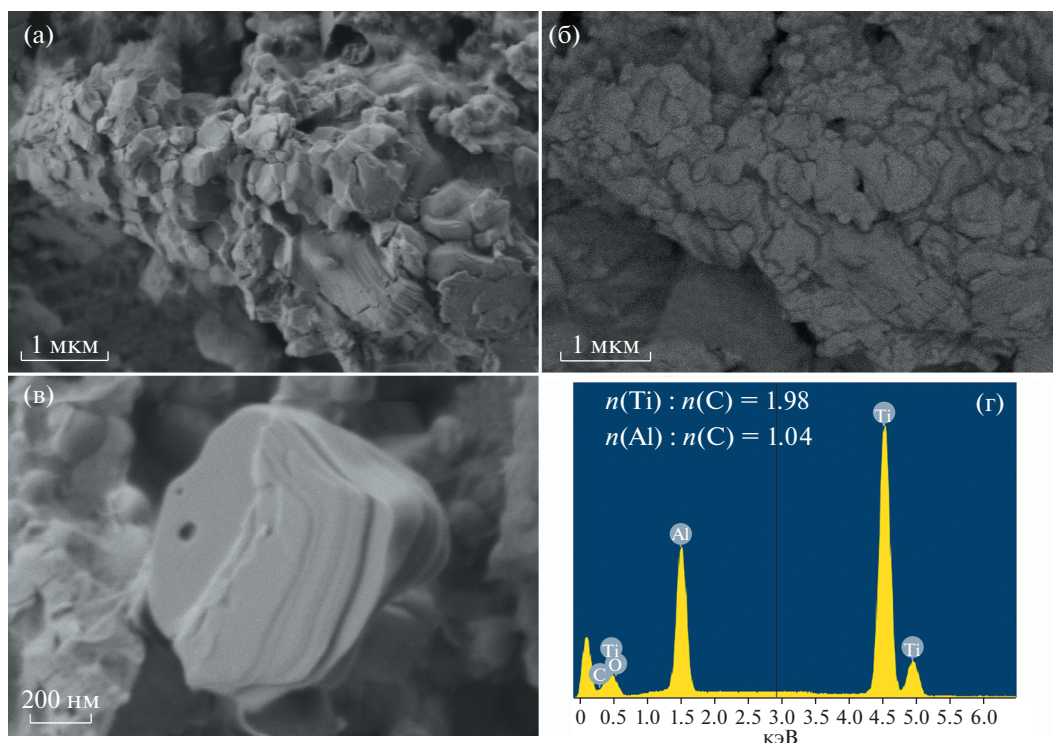


Рис. 8. Микроструктура образца Ti_2AlC (а–в) и данные энергодисперсионного анализа его поверхности (г).

Установлено, что разработанная методика позволяет получать целевые фазы, содержание которых в продукте превышает 82–86%, а также избежать образования большого количества трудноудаляемых в процессе дальнейшего получения максенов примесей, прежде всего высокодисперсных монокарбидов титана и ванадия (их содержание не превышает 1.6–4%). Кроме того, ни для одного полученного образца не наблюдалось примесей других МАХ-фаз, например M_3AlC_2 , как это отмечалось для сложных МАХ-фаз в данной системе в некоторых литературных источниках.

Установлено, что в случае синтеза при температуре 1000°C в образцах составов $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$, $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{AlC}$ и $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$, несмотря на формирование МАХ-фаз и систематическое смещение положения рефлекса (002) по мере замены в составе атомов титана на ванадий, присутствуют очень значительные примеси Al_2O_3 и ванадия (рефлексы частично перекрываются). Полнопрофильный анализ показал, что для состава $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$ параметр решетки a превышает таковой даже для индивидуального Ti_2AlC . Увеличение температуры синтеза до 1100°C позволило существенно сократить количество примесей, параметр a также уменьшился, однако все так же сильно превышает расчетные и литературные данные [50] (при соответствии с ними параметра c). Вероятно, такая ситуация связана не с соотношением $n(\text{Ti}) : n(\text{V})$ в

условной плоскости M_2C , а с неупорядоченностью, которую можно нивелировать путем более высокотемпературной обработки [63].

С помощью термического анализа в интервале температур $20-1000^\circ\text{C}$ на примере составов Ti_2AlC , $\text{Ti}_1\text{V}_1\text{AlC}$ и V_2AlC показано, что по мере замены в составе МАХ-фазы атомов титана на ванадий происходит уменьшение стойкости к окислению.

С применением ПЭМ и РЭМ исследованы особенности микроструктуры полученных фаз Ti_2AlC и V_2AlC .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10251, <https://rscf.ru/project/21-73-10251/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1963. V. 94. № 4. P. 672. <https://doi.org/10.1007/BF00913068>

2. *Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F.* // *Monatsh. Chem.* 1964. V. 95. № 2. P. 431.
<https://doi.org/10.1007/BF00901306>
3. *Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F.* // *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.* 1963. V. 94. № 6. P. 1198.
<https://doi.org/10.1007/BF00905710>
4. *Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F.* // *Monatsh. Chem.* 1964. V. 95. № 1. P. 156.
<https://doi.org/10.1007/BF00909261>
5. *Nowotny H., Jeitschko W., Benesovsky F.* // *Planseeberichte fuer Pulvermetallurgie.* 1964. V. 12. № 1. P. 31.
6. *Zhou A., Liu Y., Li S. et al.* // *J. Adv. Ceram.* 2021. V. 10. № 6. P. 1194.
<https://doi.org/10.1007/s40145-021-0535-5>
7. *Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. № 9. P. 6010.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01526>
8. *Gonzalez-Julian J.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. № 2. P. 659.
<https://doi.org/10.1111/jace.17544>
9. *Lyu J., Kashkarov E.B., Travitzky N. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56. № 3. P. 1980.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05359-y>
10. *Lei X., Lin N.* // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2021. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1966384>
11. *Fu L., Xia W.* // *Adv. Eng. Mater.* 2021. V. 23. № 4. P. 2001191.
<https://doi.org/10.1002/adem.202001191>
12. *Dash A., Malzbender J., Rasinski M. et al.* // *Materialia.* 2022. V. 21. P. 101295.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101295>
13. *Mayer G.* // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2004. V. 83. № 6. P. E5/1.
14. *Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A.* // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 19. P. 5887.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77>
15. *Kane K.A., Pint B.A., Mitchell D. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 13. P. 6130.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.055>
16. *Guo Q., Juvencio Da Silva C., Bourgeois B. et al.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2018. V. 126. № 1. P. 16.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.17027>
17. *Guo Q., da Silva C.V.J., Bourgeois B.B. et al.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 16. P. 13047.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.149>
18. *Silvestroni L., Melandri C., Gonzalez-Julian J.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 12. P. 6064.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.029>
19. *Shahedi Asl M., Nayeibi B., Akhlaghi M. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 1. P. 817.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.193>
20. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 2. P. 1088.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
21. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.020>
22. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1405.
<https://doi.org/10.1134/S003602362109014X>
23. *Kemp J.W., Diaz A.A., Malek E.C. et al.* // *Addit. Manuf.* 2021. V. 44. P. 102049.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102049>
24. *Thimmappa S.K., Golla B.R., Pitchuka S.B. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 15. P. 22184.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.241>
25. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 10. P. 1596.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100198>
26. *Huo X., Zhong J., Yang Z. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 46. P. 55112.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c16706>
27. *Lu B., Zhu Z., Ma B. et al.* // *Small.* 2021. V. 17. № 46. P. 2100946.
<https://doi.org/10.1002/sml.202100946>
28. *Li S.-S., Cui X.-H., Li X.-H. et al.* // *Vacuum.* 2022. V. 196. P. 110774.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110774>
29. *Zhang M., Yang Y., Wang Y. et al.* // *Food Control.* 2022. V. 132. P. 108532.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108532>
30. *Xu Q., Zong B., Li Q. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 424. P. 127492.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127492>
31. *Pazniak H., Plugin I.A., Loes M.J. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. № 4. P. 3195.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02223>
32. *Pazniak H., Varezchnikov A.S., Kolosov D.A. et al.* // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. № 52. P. 2104878.
<https://doi.org/10.1002/adma.202104878>
33. *Michael J., Qifeng Z., Danling W.* // *Nanomater. Nanotechnol.* 2019. V. 9.
<https://doi.org/10.1177/1847980418824470>
34. *Zheng X.* // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 899. P. 163275.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163275>
35. *Liu C., Zhou J., Li X. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 431. P. 133838.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133838>
36. *Najam T., Shah S.S.A., Peng L. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 454. P. 214339.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214339>
37. *Cao Y., Guo Y., Chen Z. et al.* // *Nano Energy.* 2022. V. 92. P. 106689.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106689>
38. *Li G., Zhong X., Wang X. et al.* // *Bioact. Mater.* 2022. V. 8. P. 409.
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.021>
39. *He Q., Hu H., Han J. et al.* // *Mater. Lett.* 2022. V. 308. P. 131100.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131100>
40. *Bao W., Wang X.-G., Ding H. et al.* // *Scripta Mater.* 2020. V. 183. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.015>
41. *Chen X.H., Zhai H.X., Li S.B. et al.* // *Adv. Mater. Res.* 2010. V. 105–106. P. 83.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.105-106.83>

42. Bowden D., Ward J., Middleburgh S. *et al.* // *Acta Mater.* 2020. V. 183. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.049>
43. Dash A., Vaßen R., Guillon O. *et al.* // *Nat. Mater.* 2019. V. 18. № 5. P. 465.
<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0328-1>
44. Liu A., Yang Q., Ren X. *et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 5. P. 6934.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008>
45. Luo W., Liu Y., Wang C. *et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. № 24. P. 7697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
46. Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 3. P. 923.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020>
47. Wang B., Zhou A., Hu Q. *et al.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2017. V. 14. № 5. P. 873.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12723>
48. Badie S., Dash A., Sohn Y.J. *et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. № 4. P. 1669.
<https://doi.org/10.1111/jace.17582>
49. Gupta S., Barsoum M.W. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. № 2. P. D24.
50. Manoun B., Zhang F., Saxena S.K. *et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. № 24. P. 246215.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/24/246215>
51. Zou H., Li X., Zhang C. *et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 6. P. 8338.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.196>
52. Zou H., Li X., Zhang C. *et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 20. P. 28288.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.245>
53. Yazdanparast S., Soltanmohammad S., Fash-White A. *et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 17. P. 20129.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c03181>
54. Wang Y., Zheng W., Zhang P. *et al.* // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 18. P. 11991.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03756-6>
55. Bärmann P., Haneke L., Wrogemann J.M. *et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 22. P. 26074.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c05889>
56. Sridharan S., Nowotny H., Wayne S.F. // *Monatshefte für Chemie Chem. Mon.* 1983. V. 114. № 2. P. 127.
<https://doi.org/10.1007/BF00798317>
57. Schuster J.C., Nowotny H. // *Z. Metallkd.* 1980. V. 71. № 6. P. 341. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:11558060
58. Herlinger E. // *Z. Angew. Chem.* 1929. V. 42. № 30. P. 797.
<https://doi.org/10.1002/ange.19290423015>
59. Wyckoff R.W.G. // *Structure of Crystals.* Second edition., The Chemical Catalog Company. INC. New York, 1931.
60. Wyckoff R.W.G. // *Cryst. Struct.* 1963. V. 1. P. 85.
61. Novoselova T., Malinov S., Sha W. *et al.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 371. № 1–2. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.015>
62. Hull A.W. // *Phys. Rev.* 1922. V. 20. P. 113.
63. Dahlqvist M., Rosen J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 47. P. 31810.
<https://doi.org/10.1039/C5CP06021D>