

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-32-37>

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ (III), (V) И АЛЮМИНАТА ЛИТИЯ

© **Валерия Алексеевна Бродская, Оксана Александровна Молькова,
Кира Борисовна Жогова*, Инга Владимировна Астахова**

Российский федеральный ядерный центр — ВНИИ экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ), Россия, 607190, Нижегородская обл., г. Саров, ул. Мира 37; *e-mail: otd4@expd.vniief.ru

*Статья поступила 31 мая 2019 г. Поступила после доработки 20 ноября 2019 г.
Принята к публикации 25 ноября 2019 г.*

Порошковые материалы широко применяются при изготовлении электрохимических элементов тепловых химических источников тока. Электрохимические свойства порошков зависят от формы и размеров их частиц. Представлены результаты исследования микроструктуры и частиц порошков оксидов ванадия (III), (V) и алюмината лития методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгенодифракционного и газодсорбционного анализов. Установлено, что диапазоны распределения частиц по размерам составляют, нм: 70 – 600 — для оксида ванадия (III) и 40 – 350 — для оксида ванадия (V). Размер областей когерентного рассеяния находится на нижней границе диапазонов. Это можно объяснить тем, что частицы порошков состоят из более мелких структурных элементов (кристаллитов). Средний объемно-поверхностный диаметр, рассчитанный по величине удельной площади поверхности, напротив, близок к верхней границе, что, вероятно, связано с частичной агломерацией частиц, а также их спеканием в процессе синтеза. В отличие от оксидов ванадия для алюмината лития диапазон распределения частиц по размерам более узкий — 50 – 110 нм. При этом размер кристаллитов и средний объемно-поверхностный диаметр близки к максимуму распределения частиц по размерам. Микроструктурный анализ показал, что частицы в образцах оксидов ванадия имеют округлую (V_2O_3) или удлинненную (V_2O_5) форму, в порошке алюмината лития — пластинчатую. Частицы образуют поликристаллические агломераты. Вместе с тем для разных партий одного и того же материала гранулометрический состав сходен, что говорит о воспроизводимости технологий их изготовления. Полученные данные можно использовать для контроля постоянства гранулометрического состава порошковых материалов.

Ключевые слова: порошковые материалы; размер частиц; просвечивающая электронная микроскопия; атомно-силовая микроскопия; рентгенодифракционный анализ; газодсорбционный метод; оксид ванадия (III), оксид ванадия (V), алюминат лития.

STUDY OF THE MICROSTRUCTURE AND PARTICLES OF VANADIUM (III) OXIDE, VANADIUM (V) OXIDE AND LITHIUM ALUMINATE POWDERS

© **Valeria A. Brodskaya, Oksana A. Molkova,
Kira B. Zhogova*, Inga V. Astakhova**

Russian Federal Nuclear Center — All-Russia Research Institute of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF); 37, ul. Mira, Sarov, Nizhegorodskaya obl., 607190, Russia; *e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Received May 31, 2019. Revised November 20, 2019. Accepted November 25, 2019.

Powder materials are widely used in the manufacture of electrochemical elements of thermal chemical sources of current. Electrochemical behavior of the powders depends on the shape and size of their particles. The results of the study of the microstructure and particles of the powders of vanadium (III), (V) oxides and lithium aluminate obtained by transmission electron and atomic force microscopy, X-ray diffraction and gas adsorption analyses are presented. It is found that the sizes of vanadium (III) and vanadium (V) oxide particles range within 70 – 600 and 40 – 350 nm, respectively. The size of the coherent-scattering regions of the vanadium oxide particles lies in the lower range limit which can be attributed to small size of the structural elements (crystallites). An average volumetric-surface diameter calculated on the basis of the surface specific area is close to the upper range limit which can be explained by the partial agglomeration of the powder particles. Unlike the vanadium oxide particles, the range of the particle size distribution of the lithium aluminate powder is narrower — 50 – 110 nm. The values of crystallite sizes are close to the maximum of the particle size distribution. Microstructural analysis showed that the particles in the samples of vanadium oxides have a rounded (V_2O_3) or elongated (V_2O_5) shape; whereas the particles of lithium aluminate powder exhibit lamellar structure. At the same time, for different batches of the same

material, the particle size distribution is similar, which indicates the reproducibility of the technologies for their manufacture. The data obtained can be used to control the constancy of the particle size distribution of powder materials.

Keywords: powder materials; particle size; transmission electron microscopy; atomic-force microscopy; X-ray diffraction analysis; gas-adsorption method; vanadium (III) oxide; vanadium (V) oxide; lithium aluminate.

Введение

Порошковые материалы широко применяют в химических источниках тока (ХИТ), например, для изготовления электродов или в качестве загустителя электролита. При этом электрохимические свойства порошков зависят от формы и размера их частиц [1 – 7].

Для определения размеров частиц используют ситовой и седиментационный анализы, микроскопию, методы, основанные на взаимодействии частиц с различными видами излучений, и др. [8 – 16]. В последнее время большую популярность приобрели методы лазерной дифракции и рассеяния лазерного луча. Они применяются для анализа размера частиц микронного уровня, но мало пригодны для определения размеров отдельных частиц, поскольку дают информацию скорее о размере агломератов [17].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет определять не только геометрические размеры частиц, но и особенности их формы, структуры и строения поверхности. Недостаток метода — его чрезвычайная трудоемкость (сложная пробоподготовка, необходимость большого количества ПЭМ-изображений для получения надежных результатов по гранулометрическому составу). Случайные и систематические погрешности, связанные с непредставительностью выборки, недостаточностью статистических данных по размеру частиц, неправильной идентификацией размера частиц, приводят к различным результатам при анализе одного и того же материала. Кроме того, если рассчитывать массовое распределение, то отклонения в результатах еще более возрастают [9, 10].

Исследование высокодисперсных частиц методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) дает возможность определять размеры и форму первичных частиц и агломератов, а также топографические особенности их поверхности. АСМ используют для анализа непроводящих образцов, с ее помощью можно проводить исследования в вакууме, в воздушной атмосфере и даже в жидкой среде [12]. Основная сложность — в процессе получения изображения в результате взаимодействия с зондом прибора частицы передвигаются. Поэтому для каждого конкретного образца требуется разработка методики его подготовки для АСМ-исследования. Необходимо также учиты-

вать, что при измерении размеров частиц нанодиапазона возникает погрешность, вызванная влиянием ширины зонда.

Среди косвенных методов определения размера частиц наиболее часто применяют рентгенодифракционный анализ (РДА) [14]. Порошковую дифрактограмму регистрируют с достаточным количеством кристаллитов, поэтому информация об образце носит интегральный характер. Размер кристаллитов оценивают на основании анализа ширины и формы профилей дифракционных линий [13].

В качестве достаточно простого метода определения размера частиц применяют измерение удельной площади поверхности частиц методом низкотемпературной адсорбции газа [18, 19].

Методы определения размеров частиц основаны на измерении тех или иных характеристик частицы (диаметра, площади поверхности и др.), поэтому конечные результаты могут различаться. Так, при использовании электронной микроскопии для получения среднего диаметра сумму размеров частиц делят на их количество. Однако система обработки изображений позволяет определять площадь каждой частицы. В этом случае средний диаметр вычисляют как диаметр круга, площадь которого соответствует площади изображения проекции частицы. Методами рентгеновской дифракции определяют усредненные по объему или поверхности размеры области когерентного рассеяния (ОКР), которые могут не совпадать с размером частиц в порошке. С помощью газoadсорбционного метода средний объемно-поверхностный диаметр находят по площади поверхности частиц, полагая, что частицы имеют правильную геометрическую форму.

При производстве элементов тепловых ХИТ необходимо, чтобы их электрохимические характеристики строго воспроизводились. Однако при изготовлении элементов из одного и того же порошкового материала разных производителей зачастую характеристики различаются, что связано с использованием порошков с существенно различными размерами частиц [20].

Цель работы — исследование микроструктуры и определение размеров частиц в порошках оксидов ванадия (III), (V) и алюмината лития методами ПЭМ, РДА, АСМ и газoadсорбционным методом.

Материалы, методы, оборудование

Исследовали порошки V_2O_5 (ТУ 6-09-02-295–88), V_2O_3 (получали восстановлением оксида ванадия (V) в среде водорода) и $LiAlO_2$ (получали из гидроксидов лития и алюминия методом высокотемпературного твердофазного синтеза). Использовали дифрактометр «ДРОН-7» (CuK α -излучение, сила тока — 30 мА, напряжение — 30 кВ, диапазон углов 2θ — 10 – 164°, шаг сканирования — 0,02°, экспозиция в точке — 10 с). Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы полнопрофильного анализа Jана 2006 [13]. Инструментальное уширение рассчитывали методом фундаментальных параметров, основанным на определении вклада в уширение каждого оптического элемента дифрактометра. Средний размер кристаллитов и среднеквадратичную деформацию оценивали по параметрам профиля дифракционных пиков [21 – 23].

ПЭМ-фотографии порошков получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа «ЭММА-2» (ускоряющее напряжение — 75 кВ, пространственное разрешение — 7 Å). Образцы для ПЭМ готовили в виде реплик (тонкой пленки, воспроизводящей рельеф поверхности и прозрачной для электронов), для чего суспензию порошка в изоамиловом эфире с добавлением коллодия подвергали ультразвуковому диспергированию, затем каплю суспензии помещали на стекло и высушивали. В напылительной установке «ВУП-2К» способом термического испарения в вакууме на стекло с частицами наносили пленку из углерода с палладием толщиной ~30 нм. Для отделения пленки поверхность стекла травили в плавиковой кислоте, затем частицы порошка растворяли в растворителе, готовую реплику промывали водой. Часть пленки после осаждения ее на специальную медную сетку высушивали и помещали в электронный микроскоп для исследования.

Образцы для АСМ готовили способом холодного прессования, которое осуществляли на ручном прессе Perkin-Elmer. Спрессованные порошки анализировали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47H-PRO (NT-MDT) на воздухе в полуконтактном режиме. Для сканирования использовали зондовые датчики марки NGS10 (NT-MDT) (характерный радиус кривизны зонда — менее 10 нм, среднее значение силовой константы — 11,5 Н/м).

Удельную площадь поверхности порошков определяли методом термодесорбции аргона с использованием газового хроматографа «ЦВЕТ-800», включающего детектор по теплопроводности и программу сбора и обработки данных «ЦВЕТ-АНАЛИТИК». Значение удельной

площади получали путем сравнения количества газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым и стандартным образцами, с известным значением удельной площади. Для этого предварительно устанавливали градуировочную функцию между количеством десорбированного аргона (площадь десорбционного пика аргона на хроматограмме) и площадью поверхности стандартного образца (аттестованное значение — 1,29 м²/г, относительная погрешность при доверительной вероятности 0,95 — ± 2 %).

По величине удельной площади поверхности рассчитывали средний объемно-поверхностный диаметр частиц по формуле

$$d = K/(S_{уд}\rho),$$

где K — коэффициент формы; $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности; ρ — плотность вещества.

Для частиц стержневидных и цилиндрических $K = 4$, для пластинчатых — $K = 2$, в случае сферических и кубических частиц $K = 6$ [18, 19]. Коэффициент формы для расчета подбирали с использованием результатов ПЭМ, значения плотности — по справочным данным.

Обсуждение результатов

Анализировали по три образца порошков оксидов ванадия и два образца алюмината лития из разных партий. Для всех образцов получали изображения микроструктуры, АСМ-изображения и дифрактограммы. На основе АСМ-изображений строили гистограммы распределения частиц по размерам. Среднеобъемный размер ОКР и объемно-поверхностный диаметр рассчитывали по данным адсорбционного анализа.

На рис. 1 представлены типичные микроструктура, АСМ-изображение и фрагмент дифрактограммы, на рис. 2 — гистограммы распределений частиц по размерам ($\langle D \rangle_V$ — среднеобъемный размер ОКР, l — объемно-поверхностный диаметр частиц), в таблице — результаты определения формы и размера частиц. Оценочная максимальная относительная погрешность измерений не превышала 15 %.

Микроструктурные исследования показали, что частицы образуют поликристаллические агломераты. В образцах V_2O_3 частицы имеют округлую форму, V_2O_5 — удлиненную, $LiAlO_2$ — пластинчатую. Вместе с тем порошки оксидов ванадия характеризуются широким диапазоном распределения частиц по размерам. Так, размеры частиц в V_2O_3 находятся в пределах 70 – 600, V_2O_5 — 40 – 350 нм. При этом более 30 % из них имеют размеры 100 – 150 нм. Полученные методом РДА среднеобъемные размеры ОКР лежат ближе к нижней границе диапазонов. Это можно

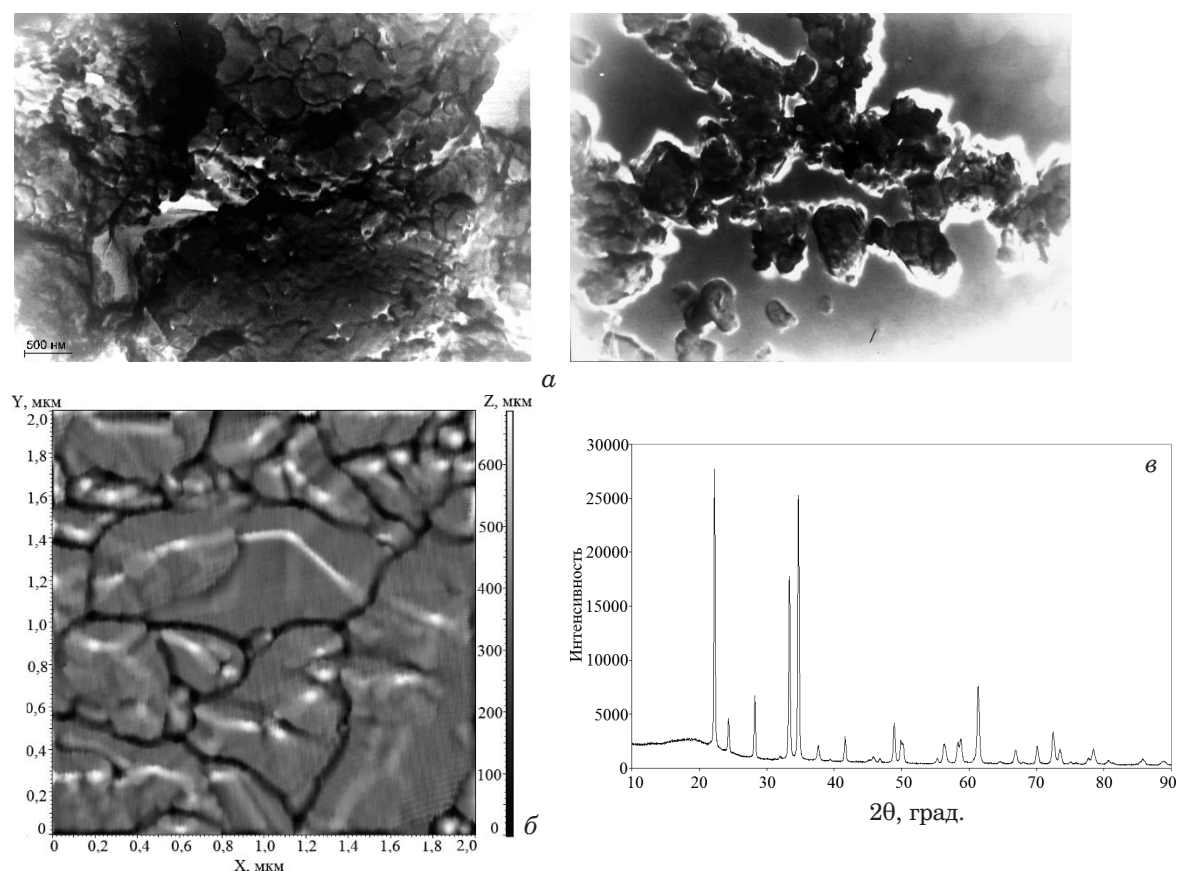


Рис. 1. Микроструктура (а), АСМ-изображение (б) и дифрактограмма (в) образца LiAlO_2
Fig. 1. Microstructure (a), AFM-image (b) and diffraction pattern fragment (c) of LiAlO_2 sample

объяснить тем, что частицы фрагментированы на более мелкие структурные элементы, разделенные протяженными дефектами. Это косвенно подтверждает и наличие микродеформаций (величина среднеквадратичной деформации, рассчитанная по уширению дифракционных пиков, составляет, %: 0,08 – 0,09 — для V_2O_3 и 0,11 – 0,14 — для V_2O_5). Объемно-поверхностный диаметр, определенный по удельной площади поверхности в приближении сферической (V_2O_3)

или цилиндрической (V_2O_5) формы частиц, находится на верхней границе диапазонов, что, вероятно, связано, с частичной агломерацией частиц, а также их спеканием в процессе синтеза.

В случае алюмината лития диапазон распределения частиц по размерам более узкий, поэтому согласование между разными методами лучше. Так, размеры частиц лежат в диапазоне 50 – 110 нм, причем основная доля — в интервале 60 – 80 нм. Размер кристаллитов составил 68 – 79, а объемно-поверхностный диаметр, расчи-

Результаты определения формы и размеров частиц, нм
 The results of particle shape and size determination, nm

Образец			Форма частиц	Метод		
				ПЭМ	АСМ	РДА
V ₂ O ₃	1	Округлая	70 – 600	80 – 600	119	480
	2				95	420
	3				112	390
V ₂ O ₅	1	Удлиненная	40 – 350	50 – 350	57	285
	2				48	265
	3				57	275
LiAlO ₂	1	Пластинчатая	50 – 110	50 – 110	68	77
	2				79	92

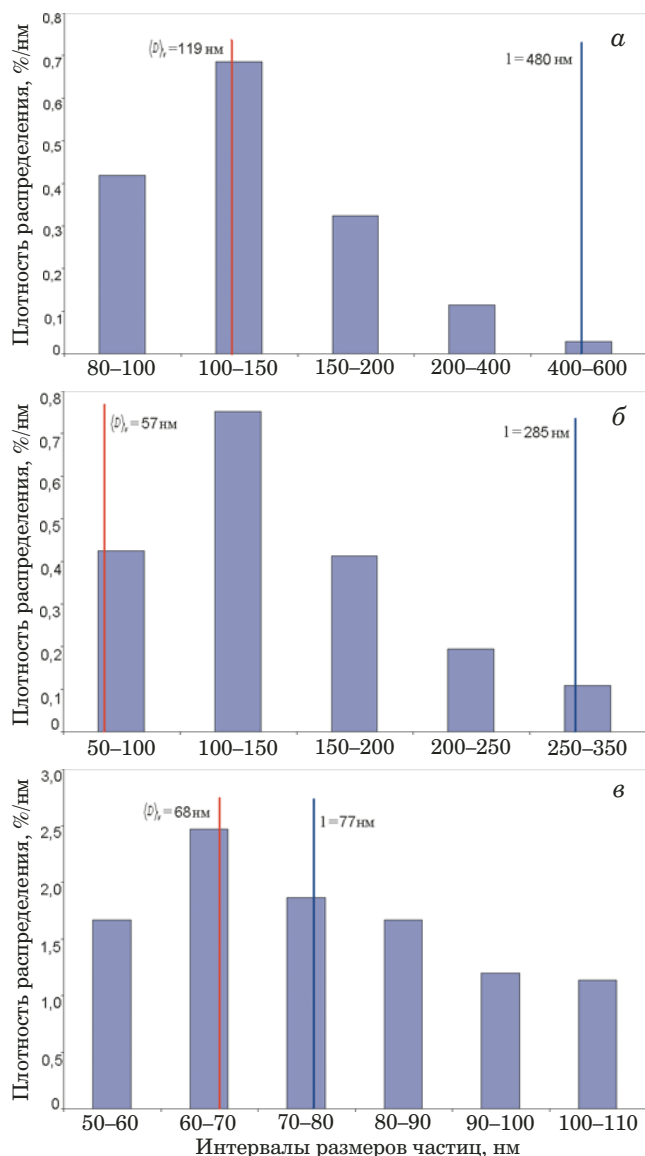


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам в образцах V₂O₃ (а), V₂O₅ (б), LiAlO₂ (в)

Fig. 2. Histograms of the particle size distribution in V₂O₃ (a), V₂O₅ (b), LiAlO₂ (c) powders

танный в приближении пластинчатой формы частиц, — 77–92 нм. Пластинчатость формы подтверждает значительное по сравнению со стандартным образцом (JCPDS N 38–1464 [24]) увеличение интенсивности рефлекса (200) (см. рис. 1). Можно предположить, что основная часть зерен — отдельные кристаллиты, которые слабо связаны в агрегатах. В процессе твердофазного синтеза, который подразумевает размол и нагревание исходных порошковых материалов, частицы алюмината лития испытывают напряжения, о чем свидетельствует наличие микродеформаций в исследуемых образцах (величина среднеквадратичной деформации — 0,18 %).

Из таблицы видно, что для разных партий одного и того же материала гранулометрический

состав сходен. Это говорит о воспроизводимости технологий их изготовления. Поскольку косвенные методы исследования размеров частиц — РДА и газоадсорбционный — дают информацию интегрального характера (усредненную по образцу), то их целесообразно использовать для контроля дисперсности порошковых материалов, изготовленных разными производителями, а также производственного контроля технологических партий.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что порошки оксидов ванадия (III) и (V) характеризуются широким диапазоном распределения частиц по размерам, алюмината лития — более узким. Размеры частиц, определенные с помощью разных методов, различаются между собой. Так, значения, полученные методом РДА, лежат ближе к нижней границе диапазона размеров частиц, установленного для каждого из порошков, поскольку частицы состоят из более мелких структурных элементов. Объемно-поверхностный диаметр, рассчитанный по величине удельной площади поверхности, находится ближе к верхней границе, что, вероятно, связано с частичной агломерацией частиц. Полученные данные могут быть использованы для контроля постоянства гранулометрического состава порошковых материалов, используемых в технологии изготовления элементов тепловых ХИТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yan Yan, Bing Li, Wei Guo, Huan Pang, Huaiguo Xue. Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors / *J. Power Sources*. 2016. Vol. 329. P. 148 – 169.
2. Cheng Y., Shao Y., Raju V., et al. Molecular storage of Mg ions with vanadium oxide nanoclusters / *Advanced Functional Materials*. 2016. N 26(20). P. 3446 – 3453.
3. Deng X., Xu Y., An Q., et al. Manganese ion pre-intercalated hydrated vanadium oxide as a high-performance cathode for magnesium ion batteries / *J. Materials Chemistry A*. 2019. N 7(17). P. 10644 – 10650.
4. Masset P., Schoeffert S., Poinso J.-Y., Poignet J.-C. Retained molten salt electrolytes in thermal batteries / *J. Power Sources*. 2005. Vol. 139. P. 356 – 365.
5. Кропачев А. Н., Калабский И. С., Абдели А. А. Новые тенденции в использовании алюминатов лития (обзор) / *Технология металлов*. 2019. № 8. С. 2 – 8.
6. Kinoshita K., Sim J., Ackerman J. Preparation and characterization of lithium aluminate / *Mat. Res. Bull.* 1978. Vol. 13. P. 445 – 455.
7. Takizawa K., Hagiwara A. The transformation of LiAlO₂ crystal structure in molten Li/K carbonate. / *J. Power Sources*. 2002. Vol. 109. P. 127 – 135.
8. Воробьева В. Н., Астафьев Г. В. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, присадок, катализаторов, адсорбентов. — М.: Химия, 1967. — 430 с.
9. Гаврилова Н. В., Назаров В. В., Яровая О. В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. — М.: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2012. — 52 с.

10. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. — М.: Химия, 1979. — 232 с.
11. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. — М.: РАН, 1960. — 272 с.
12. Ларичев Т. А., Титов Ф. В., Бодак К. А. и др. Атомно-силовая микроскопия в исследовании наноразмерных частиц / Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 77 – 80.
13. Чижов П., Левин Э. Исследование нанообъектов методами рентгеновской дифракции, рентгеновской рефлектометрии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. — Долгопрудный: МФТИ, 2011. — 93 с.
14. Гусев А. И., Курлов А. С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) / Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679 – 694.
15. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. — М.: Наука, 1967. — 336 с.
16. Тимошук Е. И., Самойлов В. М., Тимошук Е. В., Смирнов В. К. Применение лазерной дифракции для определения размеров частиц наполнителей и пресс-порошков в производстве тонкозернистых графитов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 5. С. 26 – 29.
17. Масуо Хосокава, Кийоши Ноги, Макио Найто, Тойоказу Йокояма. Справочник по технологии наночастиц. — М.: Научный мир, 2013. — 729 с.
18. Паничкина В. В., Уварова И. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. — Киев: Наукова думка, 1973. — 168 с.
19. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 306 с.
20. Крушенко Г. Г. К вопросу о точности определения размеров наночастиц порошков / Нанотехника. 2011. № 1. С. 13 – 16.
21. Coelho A., Cheary R. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting / J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. P. 109 – 121.
22. Coelho A., Cheary R. Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer. I. Theoretical foundations / J. Appl. Cryst. 1998. Vol. 31. P. 851 – 861.
23. Coelho A., Cheary R. Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer. II. Realization and evaluation in a fundamental-parameter profile fitting procedure / J. Appl. Cryst. 1998. Vol. 31. P. 862 – 868.
24. JCPDS. Search Manual Hanawalt Method. Inorganic. — Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1982.
5. Kropachev A. N., Kalabskii I. S., Abdeli A. A. New trends in lithium aluminates application / Tekhnol. Metallov. 2019. N 8. P. 2 – 8 [in Russian].
6. Kinoshita K., Sim J., Ackerman J. Preparation and characterization of lithium aluminate / Mat. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 445 – 455.
7. Takizawa K., Hagiwara A. The transformation of LiAlO₂ crystal structure in molten Li/K carbonate. / J. Power Sources. 2002. Vol. 109. P. 127 – 135.
8. Vorobieva V. N., Astafiev G. V. Methods of analysis of oil, oil products, additives, catalysts, adsorbents. — Moscow: Khimiya, 1967. — 430 p. [in Russian].
9. Gavrilova N. V., Nazarov V. V., Yarovaya O. V. Microscopic methods of disperse materials particle size determination. — Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2012. — 52 p. [in Russian].
10. Gradus L. Ya. A guide for the dispersion analysis by means of microscopy. — Moscow: Khimiya, 1979. — 232 p. [in Russian].
11. Lukiyanovich V. M. Electron microscopy in physical-chemical analysis. — Moscow: Izd. RAN, 1960. — 272 p. [in Russian].
12. Larichev T. A., Titov F. V., Bodak K. A., et al. Atomic-force microscopy in nanosized particles analysis / Polzunovsky vestnik. 2010. N 3. P. 77 – 80 [in Russian].
13. Chizhov P., Levin E. The investigation of nanoobjects using X-ray diffraction, X-ray reflectometry, small-angle X-ray scattering methods. — Dolgoprudny: MFTI, 2011. — 93 p. [in Russian].
14. Gusev A. I., Kurlov A. S. Characterization of nanocrystalline materials by the size of particles (grains) / Metallofizika i noveishie tekhnologii. 2008. Vol. 30. N 5. P. 679 – 694 [in Russian].
15. Krivoglaz M. A. The theory of X-ray and thermal-neutron scattering by real crystals. — Moscow: Nauka, 1967. — 336 p. [in Russian].
16. Tymoshchuk E. I., Samoilov V. M., Tymoshchuk E. V., Smirnov V. K. Application of laser diffraction to determination of the particle size in fillers and molding powders in fine-grained graphite production / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 5. P. 26 – 29 [in Russian].
17. Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama. Nanoparticle technology handbook. — Moscow: Nauchnyi mir, 2013. — 729 p. [Russian translation].
18. Panichkina V. V., Uvarova I. V. Dispersity and specific surface testing methods of metal powders. — Kiev: Naukova Dumka, 1973. — 168 p. [in Russian].
19. Gregg S. J., Sing K. S. Adsorption, surface area and porosity. — Moscow: Mir, 1984. — 306 p. [in Russian].
20. Krushenko G. G. To a question of detection the sizes of nanopowders particles / Nanotekhnika. 2011. N 1. P. 13 – 16 [in Russian].
21. Coelho A., Cheary R. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting / J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. P. 109 – 121.
22. Coelho A., Cheary R. Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer. I. Theoretical foundations / J. Appl. Cryst. 1998. Vol. 31. P. 851 – 861.
23. Coelho A., Cheary R. Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer. II. Realization and evaluation in a fundamental-parameter profile fitting procedure / J. Appl. Cryst. 1998. Vol. 31. P. 862 – 868.
24. JCPDS. Search Manual Hanawalt Method. Inorganic. — Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1982.

REFERENCES