

УДК 577.23:620.95

НАНО- И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ПОРОШКИ КРЕМНИЯ В СИНТЕЗЕ ВОДОРОДА

А.С. СТРОГОВА, Н.С. СТРОГОВА, А.А. КОВАЛЕВСКИЙ,
А.А. ШЕВЧЁНОК, В.А. ЛАБУНОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 15 декабря 2008

Рассмотрены особенности синтеза водорода с использованием микро- и наноструктурных порошков кремния. Для реализации такого синтеза проведены исследования насыщения водой различных по размеру порошков кремния. Показано, что порошки кремния прошедшие химическую полировку в различных по составу химических реактивах по особому адсорбируют воду и водород. Установлено, что уплотненные порошки кремния в результате прессования теряют свою поглощательную способность.

Ключевые слова: нано- и микроструктурные порошки кремния, водород, вода, гидроксид, размер кристаллитов.

Введение

Одной из наиболее важных проблем современного общества является поиск альтернативных источников энергии. Наиболее перспективным вторичным видом топлива представляется водород — экологически чистый энергоноситель, к тому же практически неисчерпаемый. В связи с катастрофическим ухудшением экологического состояния планеты и истощением ресурсов углеводородного сырья наиболее предпочтительно безвредное топливо. В современном производстве водорода в основном используют электролиз воды и его разновидности [1–7]. Такой процесс требует больших затрат энергии при получении водорода. Проблему уменьшения затрат энергии на получение водорода из воды решают многие лаборатории мира, но существенных результатов достичь пока не удалось. В современном производстве водорода наметилось несколько направлений, которые по-своему решают проблему его получения [2–4].

Особый интерес представляет реакция воды с микро- и наноструктурными порошками кремния (МНС ПК) [8–11]. Большой интерес к нано- и микроструктурным материалам устойчиво заметен уже в течение нескольких последних лет благодаря замечательным свойствам, характерным для микро- и наноструктурного состояния [12–16].

Размерные эффекты, определяющие высокий уровень свойств, наиболее ярко проявляются в интервале примерно до 100 нм и обусловленные, по крайней мере, следующими четырьмя обстоятельствами:

- с уменьшением размеров частиц существенно возрастает роль поверхностей раздела;
- характеристики поверхностей и их состав в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических и крупноразмерных объектов;
- размер частиц по мере их уменьшения может становиться соизмеримым с характерными размерами для некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса);
- размер кристаллитов оказывается соизмеримым с длиной волны де Бройля — появляются квантовые эффекты.

Отмеченное выше оказывает влияние на возможный немонотонный ход изменения свойств в нанометровом интервале и появление на зависимостях свойства — размер частиц особых точек, предсказать наличие которых удастся далеко не всегда. Применение наноматериалов расширяется, хотя проблема реализации оптимальных наноструктур с точки зрения обеспечения оптимальных свойств и их стабильности находится в стадии разрешения. В связи с этим представляется интересным рассмотреть особенности синтеза и хранения водорода с использованием МНС ПК.

В последние годы микро- и наноструктурные порошки определенных типов материалов привлекают к себе пристальное внимание различных групп исследователей [1–3], что связано с перспективностью использования их в синтезе и хранении водорода [8–11, 17–22]. Их также используют в качестве адсорбента, на поверхности которого адсорбируются вещества, понижающие поверхностное натяжение его относительно окружающей среды. Учитывая тот факт, что кремний по запасам в земной коре занимает второе место, а в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем накопилось и постоянно возобновляется большое количество отходов кремния, утилизация которых представляет большую проблему, мы пытаемся использовать его для синтеза и накопления водорода.

В данной работе исследуются особенности получения водорода с использованием МНС ПК.

Методика эксперимента

Наноструктурные порошки кремния с размером частиц (кристаллитов) от 20 до 70 нм получали в результате разложения моносилана (SiH_4) в ВЧ-плазме в объеме камеры при давлении 20–40 Па в модернизированной плазменной установке "Плазма-600". Микроструктурные порошки кремния с размером частиц от 70 до 6000 нм получали в результате помола отходов монокристаллического кремния в вихревой струйной акустической мельнице ВИМ-8. Размеры частиц и их количественное распределение по размерам определяли с помощью фотографий со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan). Также средние размеры наночастиц определялись посредством дифракции рентгеновских лучей на кристаллическом ядре частицы. Насыщение порошка кремния как водой, так и водородом осуществлялось в графитовых (МПП-8) карбидизированных кюветах с объемом отдельной ячейки 1 см^3 . Насыщение водородом осуществлялось в установке эпитаксиального наращивания УНЭС-2П-КА при температуре от 297 до 723 К. Использовался водород с точкой росы 198–208 К. Количественное содержание водорода оценивалось по разнице веса кюветы до и после насыщения. Взвешивание проводилось как на кварцевых, так и на аналитических весах SETRAL-200S с точностью 10^{-6} .

Результаты и обсуждение

С целью исследования процесса разложения воды на микро- и наноструктурных порошках на первой стадии исследований проводилось изучение поглощения порошками кремния воды, т.е. насыщение их водой. В этом случае нами исследовано влияние условий прессования (в вакууме, на воздухе, с использованием поливинилового спирта и без него и различной дисперсности порошка) при температуре 250–1200°C на предмет насыщения порошков водой до и после обработки их в $\text{HNO}_3:\text{HF}=1:4$ и KOH , NaOH , а также введение дополнительных сильных кислот в состав раствора ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ как 2:7:2) (рис. 1, 2).

Установлено, что прессование микроструктурных порошков на воздухе и пропитка их поливиниловым спиртом вызывают подавление их поглощательной способности. После такого прессования при температуре 250°C микроструктурные порошки кремния с дисперсностью от 70 до 6000 нм до обработки в кислотах и гидрооксидах поглощают воды не более 18%, а после их обработки в смеси азотной и фтористоводородной кислот, выбранных в соотношении 1:4 до 24%, а в KOH (NaOH) до 40%.

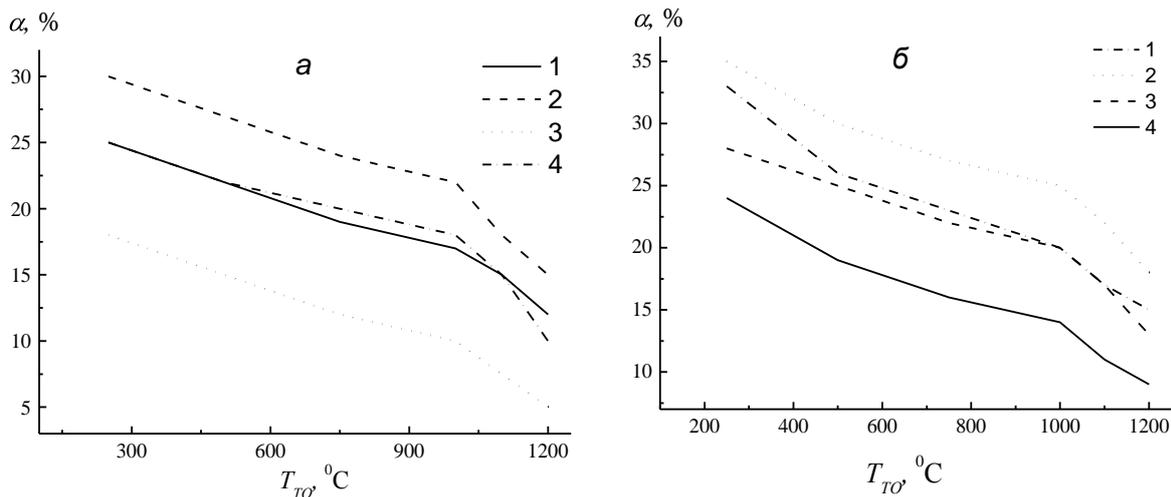


Рис. 1. Закономерности изменения поглощательной способности МНС ПК с температурой их термообработки при различных условиях прессования (а, б) и прошедших дополнительную обработку в $\text{HNO}_3\text{-HF}$ (б): 1 — вакуум с ПВС; 2 — вакуум без ПВС; 3 — на воздухе с ПВС, 4 — на воздухе без ПВС

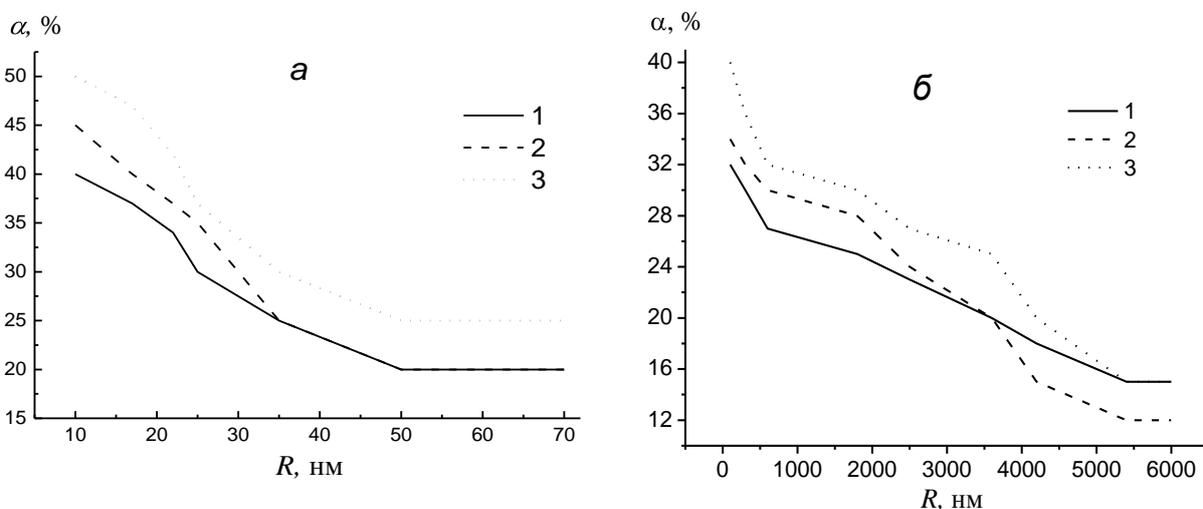


Рис. 2. Закономерности изменения поглощательной способности МНС ПК с размером наноструктурных (а) и микроструктурных (б) частиц. Для наноструктурных частиц (а): 1 — $\text{HNO}_3\text{:HF}$ (1:4), 2 — $\text{HNO}_3\text{:HF:CH}_3\text{COOH}$ (2:7:2), 3 — $\text{KOH:H}_2\text{O}$ (1:3). Для микроструктурных частиц (б): 1 — $\text{HNO}_3\text{:HF}$ (1:4), 2 — $\text{HNO}_3\text{:HF:CH}_3\text{COOH}$ (2:7:2), 3 — $\text{KOH:H}_2\text{O}$ = 1:3

Спрессованные МНС ПК при этой же температуре в вакууме без поливинилового спирта уже поглощают воду до 30%. Однако повышение температуры термообработки в процессе прессования приводит к резкому падению их сорбционной способности и при температуре прессования 1200°C не превышает 5 и 10% соответственно. Это обусловлено воздействием кислорода и углерода поливинилового спирта на поверхностные свойства МНС ПК. Воздух как источник кислорода приводит к подкислению МНС ПК. На поверхности образуется диоксид кремния, который влияет на процесс травления МНС ПК в кислотных травителях, поскольку, образующийся диоксид кремния выступает в качестве маскирующего покрытия от воздействия кислот и гидроксидов. В случае развала поливинилового спирта образуется углерод, который способен с МНС ПК образовывать карбид кремния, также влияющий на процесс травления. Выступая в качестве маски, как и диоксид кремния так и карбид кремния, сдерживают под-

травливание отдельных кристаллитов МНС ПК и тем самым в малой степени влияют на изменение его микро- и наноструктуры в результате химической обработки. Дополнительное введение в состав раствора сильных кислот ледяной уксусной кислоты при соотношении компонентов $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ как 2:7:2 способствует увеличению сорбционной способности МНС ПК за счет повышения эффективности протравливания поверхности отдельных кристаллитов (зерен) до чистого кремния.

При этом следует отметить, что наибольшая сорбционная способность порошка кремния наблюдается на образцах, спрессованных в вакууме с самым минимальным содержанием поливинилового спирта. Напротив, МНС ПК, спрессованные на воздухе, отличаются значительно меньшей сорбционной способностью.

Поскольку после спекания на воздухе в МНС ПК основными фазами являются кремний и диоксид кремния (Si_xO_y), они сильно влияют на сорбционную способность порошков в целом.

Известно [23–25], что диоксид кремния существует при атмосферном давлении в семи модификациях: α -кварц, β -кварц, γ -тридимит, β -тридимит, α -тридимит, β -кristобалит, α -кristобалит и двух аморфных: кварцевое стекло или лешательерит и гель SiO_2 . Все формы SiO_2 относятся к решетчатым структурам, хотя формально структура SiO_2 одинакова со структурой ортосиликата кремния $\text{Si}[\text{SiO}_4]$. Решетка SiO_2 более или менее закрытая. Она образована бесконечно продолжающимися кольцами тетраэдров SiO_4 . Кольца в различных модификаторах SiO_2 различаются числом связанных тетраэдров и формой. Различают две формы колец. Одна из них характеризуется наличием только шестичленных колец, а другой одновременно с шестичленными и восьмичленными кольцами. Кольца образуют спирали с шагом, равным вектору Бюргерса. Полиморфные формы различаются также по значению угла связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и по длине связи $\text{Si}-\text{O}$. В экстремальных условиях SiO_2 имеет несколько десятков модификаций, в том числе: волокнистый кремнезем W, кремнезем O, стишовит, коэсит, кинит и др. Такое структурное несовершенство влияет на гидрофобность (гидрофильность) нано- и микроструктурного порошка.

Одним из возможных методов повышения качества спрессованных микропорошков наряду с высокоэнергетическим нагружением является использование порошковых смесей с полимодальным распределением частиц по размерам. При этом крупные поры между более крупными матричными частицами в объеме спрессованного материала должны заполняться наноструктурными частицами ПК, что увеличивает контактность, а значит, скорость протекания и интенсивность диффузионных процессов при термообработке, способствуя росту плотности спеченных МНС ПК и улучшению их физико-химических характеристик [26–28]. Реальные порошковые смеси и спрессованные порошки из них имеют существенную неоднородность по форме и размерам частиц, а их структура зачастую кардинально отличается от модельной.

Как выяснилось, в процессе многочисленных исследований максимальное насыщение как водой, так и водой с этиловым спиртом наблюдается непосредственно для порошков, синтезированных в процессе разложения моносилана и прошедших обработку в смеси азотной, плавиковой и уксусной кислот, выбранных в соотношении 2:7:2 или в KOH и NaOH. Оно достигает 45–50% от веса исходной навески. Микроструктурные порошки, полученные путем помола монокристаллического кремния, поглощают до 34 мас.% воды, т.е. несколько меньше чем микропорошки, полученные в результате разложения моносилана (рис. 2).

Проведенные исследования по оценке влияния температуры термической обработки на насыщение МНС ПК различной дисперсности показали, насколько в условиях прессования температура влияет на насыщение спрессованного порошка кремния водой (рис. 1).

Повышение температуры при прессовании от 250 до 1200°C наноструктурных порошков кремния, полученных в процессе разложения моносилана, приводит к снижению поглощательной способности спрессованных образцов от 18 до 5%.

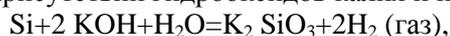
В свою очередь, повышение температуры термообработки от 250 до 1200°C при прессовании МНС ПК, созданных в результате помола отходов монокристаллического кремния, приводит к снижению их поглощательной способности с 24 до 10%. Обработка как тех, так и других образцов спрессованного порошка кремния в кислотах и гидрооксидах дает возможность в области низких (250–500°C) температур прессования обеспечить сорбционную способность на уровне 24–34%. Повышение температуры термообработки в процессе прессования от

500 до 1200°C приводит соответственно к снижению сорбционной способности спрессованного материала до 9–10%. Такое поведение спрессованных порошков с температурой прессования можно объяснить закономерностями изменения размеров кристаллитов с температурой. Таким образом, среда прессования, температура термообработки в его процессе, наличие смачивателя и дисперсность МНС ПК и последующая их обработка в кислотах и гидрооксидах являются основополагающими факторами, влияющими на закономерности насыщения их водой.

С учетом полученных результатов исследования нами предпринята попытка использовать их при синтезе водорода в результате разложения воды на МНС ПК. Особенности теплового режима процесса взаимодействия наноструктурного порошка кремния с водой приводят к появлению новых эффектов, которые не были известны для реакции с участием крупных частиц кремния. В первую очередь — это саморазогрев наночастиц до температур, превышающих температуру воды на сотни градусов. Скорость выделения водорода при взаимодействии воды с МНС ПК при комнатной температуре составляет $0,1\text{--}0,3 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Следующим преимуществом использования наноструктурных порошков кремния в данной реакции является то, что степень превращения кремния составляет 95–100% в зависимости от степени (полноты) смачиваемости. Более того, введение в дистиллированную воду незначительных количеств гидрооксидов калия или натрия приводит к значительному возрастанию скорости реакции. Полученные данные свидетельствуют в пользу МНС ПК от компактного материала при взаимодействии их с водой. При их использовании они взаимодействуют с водой с большой скоростью и степень превращения $\sim 100\%$ и именно их применение позволит получать водород с достаточной скоростью при обычных условиях. Реакция кремния с водой является экзотермической. В этом случае в ходе взаимодействия выделяется теплота, и подвода энергии извне не требуется.

Процесс химического разложения воды на микро- и наноструктурных порошках кремния в присутствии гидрооксидов калия и натрия представляется реакциями:



Материальный баланс реакции показывает, например, что из 28 г кремния, 112 г гидроксида калия и 18 г воды образуется $44,8 \text{ дм}^3$ (литров) водорода. Отсюда следует, что если взять 1 дм^3 воды и в соответствующих пропорциях кремний и гидроксид калия или натрия, то образуется 2450 дм^3 водорода. Такое количество образующегося водорода, несомненно, представляет интерес в случае использования стационарных мало- и среднегабаритных установок по его синтезу.

Важной характеристикой процесса химического синтеза является скорость образования водорода. В основе реакции, как уже указывалось выше, лежит взаимодействие трех компонентов. При этом реакция экзотермическая и протекает с выделением тепловой энергии в количестве 196 кДж/моль и не требует предварительного подогрева компонентов реакции. Реакция протекает при комнатной температуре. Скорость ее зависит от дисперсности порошка кремния (рис. 3), видно, что при использовании как наноструктурных, так и микроструктурных порошков кремния с увеличением размера частиц наблюдается повышение скорости образования водорода.

Очень важно отметить, что для наноструктурных порошков наблюдается совершенно отличный характер изменения скорости образования водорода по сравнению с микроструктурными порошками. Увеличение размера наноструктурных частиц кремния от 30 до 70 нм приводит к росту скорости образования водорода с $0,1$ до $0,3 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как переход на микроуровень 100–5000 нм приводит к незначительному росту скорости образования водорода с $0,30$ до $0,40 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, более того, с выходом на плато при размере частиц 3000 нм. В области наноразмеров частиц порошка кремния $r=30\text{--}70 \text{ нм}$ скорость образования водорода связана с размером частиц нелинейной функцией, описываемой вогнутой кривой (рис. 3,а), а в случае микроструктурных частиц порошка кремния с $r=100\text{--}5000 \text{ нм}$ изменение скорости образования описывается зеркально перевернутой нелинейной функцией с незначительным изменением выходного параметра.

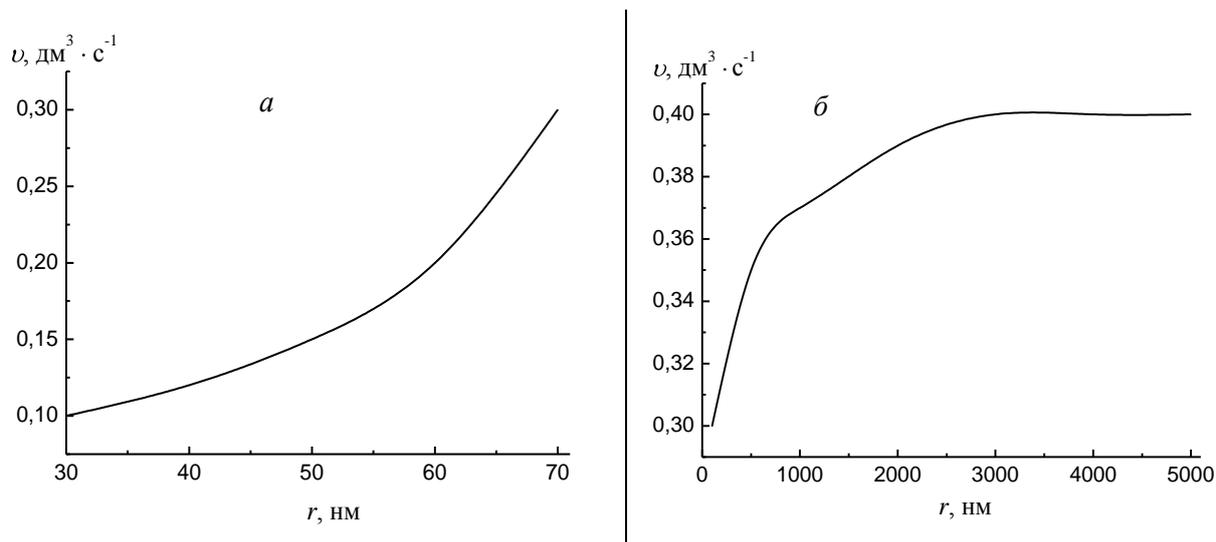


Рис. 3. Зависимость скорости образования водорода v от дисперсности порошков кремния r : а — наноструктурные порошки; б — микроструктурные порошки. v , $\text{dm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$; r , nm

По всей видимости, размер nano- и микроструктурных частиц регулирует подвод воды и гидроксида калия (натрия) в объем порошка и соответственно отвод водорода из объема в целом. Можно предположить, что при использовании наноструктурных частиц наблюдается значительное увеличение плотности микропорошка, в результате чего создается более плотный массив фрагментов-конгломератов, сдерживающих интенсивное проникновение через них основных компонентов реакции в объем слоя порошка. В этом случае скорость образования и отвод водорода снижаются. Уменьшение размера nano- и микрочастиц приводит к значительному уменьшению объема единицы насыпного веса порошка.

Конечное состояние порошка определяется средним размером пустот между наноструктурными частицами, по которым поступают компоненты реакции в объем порошкового материала. Увеличение размера частиц, образующих слой nano- и микроструктурного порошка, приводит к созданию меньшего числа nano-, микроструктурных частиц и уменьшению площади межфазных границ с избыточной энергией, которые способствуют проникновению жидкости в объем слоя и улучшению проникающей способности для компонентов реакции. В результате сорбционная способность порошков усиливается, следовательно, интенсифицируется процесс образования и отвода водорода. Микрометровые размеры частиц порошка кремния $\geq 3000 \text{ nm}$ приводят к стабилизации процесса образования водорода. Влияние размера nano-, микроструктурных частиц при размерах более 3000 nm несущественны.

В этом случае можно сделать вывод, что для малых наноструктурных частиц $< 70 \text{ nm}$ основную роль играет вклад площади поверхности, а в случае микрочастиц $> 100 \text{ nm}$ — вклад объема. Наиболее плотноорганизованные наноструктурные порошки кремния получаются из наиболее малых и нанодисперсных частиц. Таким образом, для увеличения длительности процесса образования водорода в системе порошок кремния–вода–гидроксид целесообразнее использовать наноструктурные $\leq 70 \text{ nm}$ порошки кремния, которые позволяют более целенаправленно управлять реакцией синтеза водорода химическим методом, а для ее снижения наноструктурные частицы необходимо держать во взвешенном состоянии.

На рис. 4 приведены фотографии, где показаны водородные факелы при различной скорости (потока) образующегося водорода: длина ламинарного факела увеличивается с ростом скорости образования водорода. Как видно, интенсивность процессов горения водорода, образующегося в процессе химической реакции взаимодействия МНС ПК с водой и гидроксидом калия, выбранных в соотношении 3,0 г порошка кремния, 11,5 г гидроксида калия и 2,0 г воды в зависимости от скорости образования водорода (размера частиц) принципиально различаются.

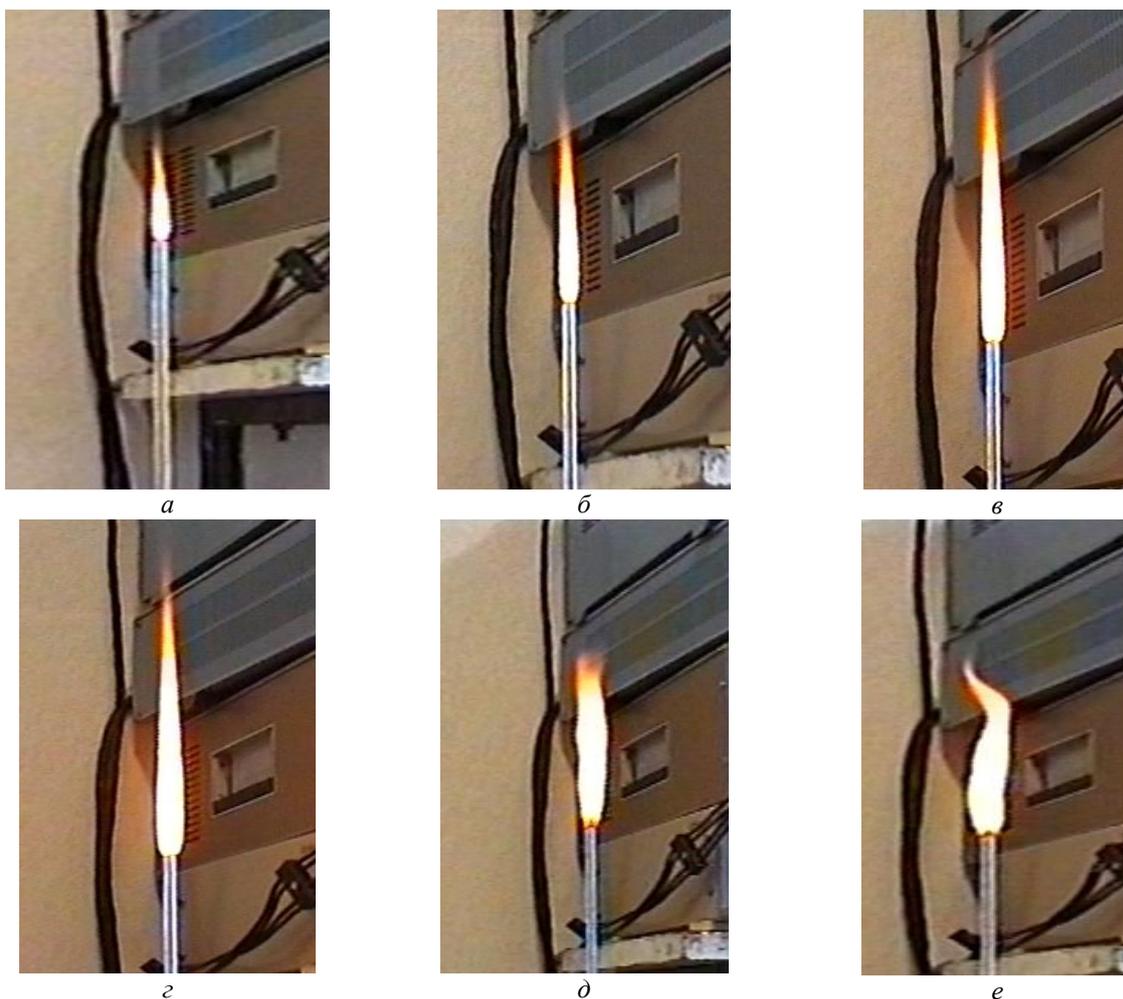


Рис. 4. Зависимость длины ламинарного факела горения водорода от скорости его образования:
 а — $v=0,1 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; б — $v=0,2 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; в — $v=0,26 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$;
 г — $v=0,30 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; д — $v=0,35 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; е — $v=0,40 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

При скорости образования водорода $0,15 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (размер частиц до 50 нм) образуется небольшой пикообразный факел (рис. 4,а), длительность его горения 240 с, объем выделяемого водорода 5 дм^3 . Увеличение скорости образования водорода до $0,3 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (наноструктурные частицы $\leq 70 \text{ нм}$) приводит к увеличению пикообразного факела и сокращению длительности его горения до 180 с. При скорости образования водорода $0,3 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (переходной размер частиц от нано к микро 70–100 нм) факел приобретает форму длинной острой пики.

Горение водорода идет достаточно быстро: от начала возгорания до окончания горения процесс протекает в течение 120 с и сопровождается интенсивным звуком. В пике своего горения пламя отрывается от трубки и достигает своей максимальной величины по интенсивности, а затем начинает уменьшаться вплоть до исчезновения. Последнее является подтверждением того, что исходные продукты реакции закончились и реакция прекратилась. При скорости образования водорода $0,37\text{--}0,40 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (размер частиц 100–5000 нм) факел горения водорода изменяет форму: он приобретает утолщенную форму либо цилиндра, либо изогнутой пики (рис. 4,д,е). Процесс горения протекает в течение 60–90 с. Свечение яркое, как и во всех предыдущих случаях. Это позволяет предположить, что во всех случаях образуется "чистый" водород.

Преждевременный поджиг выделяющегося водорода сразу же приводит к взрыву с сильной ударной волной и громким звуком. В этом случае пламя засасывается во внутренний объем выводной трубки, а факел становится "бегающим". Если трубка выбрасывается из головного сосуда сила ударной волны, как и звука, ослабляется. В противном случае сосуд превращается в "бомбу". В этом случае сила ударной волны и звука достигает максимальной величины и раздается взрыв огромной силы при объеме образующего водорода всего лишь около 5 дм^3 . Интенсивное горение водорода начинается после полного смачивания микро- и нанопо-

рошков кремния водой и гидроксидом калия (натрия) и прекращается при полном израсходовании исходных продуктов реакции. В осадке остается силикат калия (натрия), который может использоваться как жидкое стекло.

Таким образом, процессы горения водорода при различной скорости его образования (различном размере нано- и микроструктурных порошков) дополнительно свидетельствуют в пользу достаточно высокой эффективности процесса химического синтеза водорода как альтернативного источника тепловой энергии [8].

Заключение

В результате многочисленных экспериментов установлено, что увеличение объема и насыпной массы МНС ПК и приводит к увеличению водо- и водородосорбционной емкости порошков. Химическая обработка МНС ПК в смеси кислот или концентрированных гидроксидов (щелочах) способствует повышению их водо- и водородосорбционной емкости. Максимальная водо- и водородосорбционная емкость порошков кремния достигается при их плотности $0,8-1,0 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, при температуре гидрирования $373-673 \text{ К}$ и давлении водорода в проточной системе $0,1-1,0 \text{ МПа}$. В этом случае она приближается к 4 мас. %. Порошки измельченного кремния с размером частиц $500-6000 \text{ нм}$ и прошедшие химическую "шлифовку" ("полировку") в смеси кислот или гидроксидов являются хорошими сорбентами для водорода.

Комплексное использование продуктов взаимодействия МНС ПК с водой, утилизация тепла и эффективное функционирование энергетического цикла на основе наноструктурного порошка кремния — это реальная технология газообразного водорода для водородной энергетики совсем недалекого будущего. Применение МНС ПК дает неоспоримые преимущества: простая без затрат энергии извне технология получения водорода в результате разложения воды: исчезает необходимость в хранении и транспортировке газообразного водорода, что существенно повышает пожаро- и взрывобезопасность этого фрагмента водородной энергетики. При промышленном производстве нанопорошков кремния, в том числе и для других направлений его применения, себестоимость снизится в несколько раз.

NANO- AND MICROSTRUCTURAL SILICON POWDERS IN THE SYNTHESIS OF HYDROGEN

A.S. STROGOVA, N.S. STROGOVA, A.A. KOVALEVSKII,
A.A. SHEVSHONOK, V.A. LABUNOV

Abstract

The peculiarities of hydrogen synthesis with the use of micro- and nanostructural silicon powders are examined. With aim if realization of such synthesis the study of water saturation of differing by size silicon powders is executed. It is shown that silicon powders subjected to chemical polishing in different by composition chemical reagent adsorb water and hydrogen in a specific way. It is determined that compacted silicone powders lose their absorption abilities in the result of compacting.

Литература

1. Пономарев-Степной Н.Н., Пахомов В. // В мире науки. 2006. № 7. С. 3–7.
2. Апресян Л. А., Власов Д.В., Власова Т.В. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 9. С. 140–142.
3. Виноградов Д.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. № 1. С. 153–155.
4. Miller E.L., Rocheleau R.E., Deng X.M. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2003. № 28. P. 615–623.
5. Rocheleau R.E., Miller E.L. // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. № 8. P. 771–782.
6. Тарасов Б.П., Фокин В.П., Борисов Д.Н. и др. // Int. Scientific J. for Alternative Energy and Ecology. 2004. Vol. 15. № 1. P. 47–52.
7. Гойдин В.В., Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 11. С. 1328–1332.

8. Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Долбик А.В., Сауров А.Н., Басаев А.С., Строгова А.С. // ИФЖ. 2008. Т. 81. № 3. С.587-591.
9. Ковалевский А.А., Долбик А.В., Строгова А.С. // Микросистемная техника. 2007. Т. 10 (86). С. 19–22.
10. Ковалевский А.А., Строгова А.С. // 18-я Международная крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии". 8–12 сентября 2008, Севастополь, Украина. С. 608–609.
11. Ковалевский А.А., Долбик А.В., Строгова А.С. // Материалы. Технологии. Инструменты, 2008, Т. 13, № 1. С. 35–37.
12. Klanchar M., Hughes T.G. // U.S. Patent № 5.634.341 (3.07.1997) and № 5.867.978 (9.02.1999).
13. Bogdanović B., Brand R.A., Marjanović A., et al. // J. of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 302. № 1–2. P. 36–58.
14. Zaluska A., Zaluska L., Strom-Olsen O.L. // J. of Alloys and Compounds. 1999. № 288. P. 217–225.
15. Малышенко С.П. // Российский химический журнал. 1997. Т. XLI. № 6. С.112.
16. Андриевский Р.А. // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 7. С. 721–735.
17. Копситанчук И. Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 1. С.75.
18. Антонова М.М. // Киев. ИПМ. 1993.
19. Schwarz R.B. // MRS Bulletin. 1999. Vol. 24, № 11. P. 40.
20. Verbetsky V.N., Klymkin S.N. // Pergamon: Hydrogen Energy Progress. VII. 1998. V.2. P.1319.
21. Григорьев Т.Ф., Баранова А.П., Ляхов Н.З. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 1. С. 52.
22. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. // Журнал прикладной химии. 1995. С. 68. № 1. С.537.
23. Коровский Ш.Я. // Новые материалы электрорадиотехники и автоматики. Рига. 1980.
24. Пасынков В.В., Сорокин В.С. // Материалы электронной техники. С.-Петербург. 2001.
25. Ковалевский А.А., Шевченко А.А., Строгова А.С. // Неорганические материалы, 2008, Т. 44, С. 519–523.
26. Ковалевский А.А., Шевченко А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С. // Нано- и микросистемная техника. 2008. Т. 4 (93). С. 13–16.
27. Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Шевченко А.А., Строгова А.С. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2008. Т. 13, № 2. С. 58–61.
28. Стрелов К.К., Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М., 1985.