

На правах рукописи

Николаев Никита Сергеевич

**Способ синтеза и устройство для получения частиц со структурой
ядро-оболочка и исследование их свойств**

Специальность 1.3.2

Приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск - 2022

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН).

Научный руководитель: **Чурилов Григорий Николаевич**

доктор технических наук, профессор, заведующий
лаборатории АМИВ, ИФ СО РАН

Актуальность темы диссертационного исследования.

Крупномасштабное использование водородной энергетики в первую очередь требует создания новых сорбентов для безопасного хранения водорода. Перспективными материалами в данной области являются порошки со структурой частиц ядро-оболочка. Однако наиболее распространённые химические методы синтеза не позволяют реализовать синтез частиц ядро-оболочка с такими свойствами, которые позволяют проводить исследования проблем устойчивости порошков к циклическому гидрированию/дегидрированию. Причиной этому является фундаментальное ограничение химических методов, связанное с неравномерным распределением потенциала поверхности покрываемых частиц. Решить эту проблему могут плазменные методы синтеза – благодаря тому, что частицы порошка в плазме имеют сродство к электрону и приобретают равномерный поверхностный заряд. Однако для реализации данного преимущества необходимо осуществить стабилизацию в пространстве и времени переходного слоя плазма-газ. В этом слое плазменного объёма происходит закалка продуктов реакции, определяющая конечные свойства синтезируемых частиц. Следовательно, актуальным становится разработка плазменного метода синтеза частиц ядро-оболочка и генератора плазмы, позволяющего получать стабильные диффузные плазменные потоки с протяжённой переходной зоной плазма-газ, для реализации нового метода синтеза.

В связи с этим была поставлена цель работы и сформулированы задачи для её достижения.

Цель работы: Разработка генератора плазмы с вихревой и магнитной стабилизацией разряда, а также способа синтеза частиц со структурой ядро-оболочка с конденсацией в переходном слое плазма-газ и исследование свойств полученных порошков.

Задачи:

1. Разработать методику стабилизации переменного дугового разряда тока 44 кГц и 66 кГц на основе дополнительно тангенциально подаваемого

термоизолирующего инертного газа, и осевого переменного магнитного поля синфазного с током разряда, позволяющую получать стабильный диффузный поток низкотемпературной плазмы.

2. Разработать и изготовить генератор для получения стабильных потоков низкотемпературной плазмы, использующий систему стабилизации на основе разработанной методики.

3. Методами эмиссионной спектроскопии и применения метода Абеля исследовать распределение температуры и электронной концентрации в разрядном промежутке генератора плазмы, использующего разработанную систему стабилизации, а также установить зависимость радиальной протяженности переходного слоя плазма-газ от величины магнитного поля, расходов плазмообразующего и стабилизирующего газов.

4. Разработать способ синтеза частиц на основе стабилизированного потока плазмы дугового разряда переменного тока (66 кГц) с использованием конденсации оболочки в переходном слое плазма-газ для получения частиц со структурой ядро-оболочка.

5. Используя разработанные методики и генератор для получения стабильных потоков низкотемпературной плазмы синтезировать и исследовать частицы, ядро-оболочка Mg@C и $(\text{Mg@C})@\text{Pd}$ и возможности их применения для решения проблем водородной энергетики.

Научная новизна

1. Разработана уникальная система стабилизации плазменного потока, позволяющая получать стабильный диффузный объём плазмы. Данная методика реализована с использованием переменного магнитного поля синфазного переменному току дуги с частотой кГц-диапазона. В её основу легли ранее не исследованные эффекты взаимодействия потока плазмы и магнитного поля в диапазоне 40-80 кГц.

2. Впервые дополнительный поток вещества введён в переходный слой плазма-газ дугового разряда кГц-диапазона. С помощью химических

соединений разлагающихся на поверхности частиц формируются тонкие металлические оболочки. Благодаря тому, что методика реализуется в переходном слое с относительно высокой радиальной протяженностью переходного слоя плазма-газ, материал ядра и материал оболочки при закалке переходят в термодинамически устойчивые фазы.

3. Из-за описанных особенностей синтеза становится возможным создание гетерогенных оболочек. Так были синтезированы частицы $(\text{Mg}@\text{C})@\text{Pd}$ при последовательном нанесении на ядра Mg оболочек из C и Pd. Наличие защитной оболочки на частицах сорбента позволяет предотвратить пассивацию поверхности магния при контакте с атмосферным воздухом, что положительно сказывается на максимальной сорбционной ёмкости и стойкости сорбента к рециклированию.

Практическая значимость

1. Разработан и изготовлен генератор плазмы на основе ВЧ дугового разряда кГц-диапазона тока, использующий систему стабилизации на основе магнитного поля и газового вихревого потока, позволяющий получать высокостабильные плазменные потоки, локализованные вдали от стенок стабилизирующей камеры. Разработанная система стабилизации позволяет менять величину переходного слоя плазма-газ изменением объёмного расхода стабилизирующего газа.

2. На основе введения ацетилацетонатов металлов с вихревым стабилизирующим потоком, который в данном случае выполняет еще и роль транспортного, разработана и апробирована методика плазмохимического синтеза частиц ядро-оболочка, позволяющая получать как сплошную оболочку, так и декорированную путем управления процессом конденсации и толщиной приграничной диффузной области плазма-газ.

3. Показано, что при наибольшей радиальной протяженности переходного слоя можно достигнуть максимальной плотности покрытия: 43 %

для дисперсной системы технический алмаз-никель (C@Ni); 34,79 вес.% для дисперсных систем Mg@Ni; 78,37 вес.% для дисперсной системы Mg@Pd. Разработанный способ синтеза частиц ядро-оболочка является универсальным: позволяет использовать в качестве ядра различные порошки металлов, оксидов и полупроводников, как микро- так и нанодисперсных, а также и частиц с оболочкой различного химического и морфологического состава.

4. На основе разработанных методик и с применением изготовленного лабораторного варианта установки были получены частицы для решения задач водородной энергетики: Mg@Pd и (Mg@C)@Pd. Показано, что наилучшим результатам соответствует (Mg@)@Pd. Максимальное содержание водорода составляет величину 6,9 вес.% и сохраняется в течение 5 циклов гидрирования/дегидрирования с последующей деградацией в течение еще пяти циклов и становится 2-3 вес.%.

Положения, выносимые на защиту:

1. Стабилизация потока низкотемпературной плазмы, генерируемого дуговым разрядом переменного тока 44 кГц и 66 кГц, осуществлена на основе аксиального магнитного поля синфазно изменяющегося с током дуги, и газового вихревого потока стабилизирующего газа, тангенциально закрученного вдоль потока плазмы.

2. Конструкция генератора плазмы с предложенной системой стабилизации применима для плазмохимического синтеза частиц со структурой ядро-оболочка.

3. Полученные методами эмиссионной спектроскопии результаты измерения температуры и электронной концентрации плазмы в разработанном плазменном генераторе, характеризующие изменение этих параметров в переходном слое плазма-газ, а также показывающие зависимость радиальной протяжённости этого слоя, от режимов генерации разряда.

4. Способ синтеза частиц на основе стабилизированного потока плазмы разряда тока (66 кГц) с использованием конденсации оболочки в переходном слое плазма-газ позволяет получать частицы со структурой ядро-оболочка.

5. Результаты исследования устойчивости частиц Mg@C и $(\text{Mg@C})@\text{Pd}$ при 10-ти кратном циклическом гидрировании/дегидрировании показывают повышение устойчивости сорбентов водорода к циклической работе за счёт защиты от «отравляющего» воздействия примесей при нанесении оболочек из C и Pd на частицы сорбента.

6. Анализ результатов электронной микроскопии показал, что потеря устойчивости сорбционных характеристик связана с разрушением частиц сорбента.

Личный вклад автора

Все представленные в работе результаты получены лично автором или при непосредственном его участии: автором вместе с соавторами опубликованных работ была разработана и исследована конструкция генератора плазмы, а также разработан и исследован на практике новый способ синтеза частиц ядро-оболочка. Автор диссертации не только самостоятельно освоил методы эмиссионной спектроскопии применительно к его установке, но и самостоятельно провел большое количество экспериментов, которые самостоятельно обработал по модифицированной им самим программе с привлечением метода Абеля. Автором, совместно с научным руководителем, была сформулирована тема диссертации, поставлены цели и задачи исследования, проведена интерпретация экспериментальных данных. Также автор проделал обработку полного набора полученных экспериментальных данных и их анализ. Аттестация полученных веществ методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии проведены на оборудовании и при поддержке ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН. Автор

выражает благодарность Осиповой И.В., Немцеву И.В., Волочаеву М.Н., Томашевичу Е.В., Михлину Ю.Л. за помощь в аттестации образцов.

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждались на международных и российских конференциях. Также материалы диссертационного исследования легли в основу научных публикаций в ведущих зарубежных и российских журналах.

Публикации по теме

Основные результаты по теме диссертации изложены в 17 печатных изданиях, 17 из которых изданы в журналах рекомендованных ВАК, 6 — в периодических научных журналах, индексируемых «Web of Science» и «Scopus», а также получен 1 патент. Одна из работ была опубликована в международном журнале «International Journal of Hydrogen Energy» с квартилем «Q1» в категории «Condensed Matter Physics».

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность и значимость исследования новых методов синтеза частиц ядро-оболочка для целей водородной энергетики. Сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен литературный обзор современного состояния методов синтеза частиц ядро-оболочка, а также генераторов плазмы кГц-диапазона. Обзор показывает интерес исследователей к дисперсным системам со структурой частиц ядро-оболочка решающим задачи крупномасштабного синтеза для новой энергетики. Однако наиболее распространённые химические методы синтеза не позволяют реализовать синтез частиц ядро-оболочка с такими свойствами, которые позволяют проводить исследования проблем устойчивости порошков к циклическому гидрированию/дегидрированию. Причиной этому является фундаментальное ограничение химических методов, связанное с неравномерным

распределением потенциала поверхности покрываемых частиц. Решить эту проблему могут плазменные методы синтеза. Таким образом, становится актуальным разработка плазменного метода синтеза частиц ядро-оболочка, а также генератора плазмы позволяющего получать стабильные диффузные плазменные потоки с протяжённой переходной зоной плазма-газ.

Во второй главе описан метод стабилизации дугового разряда кГц-диапазона для одноструйного генератора плазмы, разработанного для решения поставленных задач диссертационного исследования. В основу было положено одновременное воздействие на плазму магнитного поля и вихревого потока газа, выполняющего роль стабилизирующего и транспортного вещества оболочки синтезируемых частиц.

Конструкция ОГП-МВ представлена на рисунке 1.

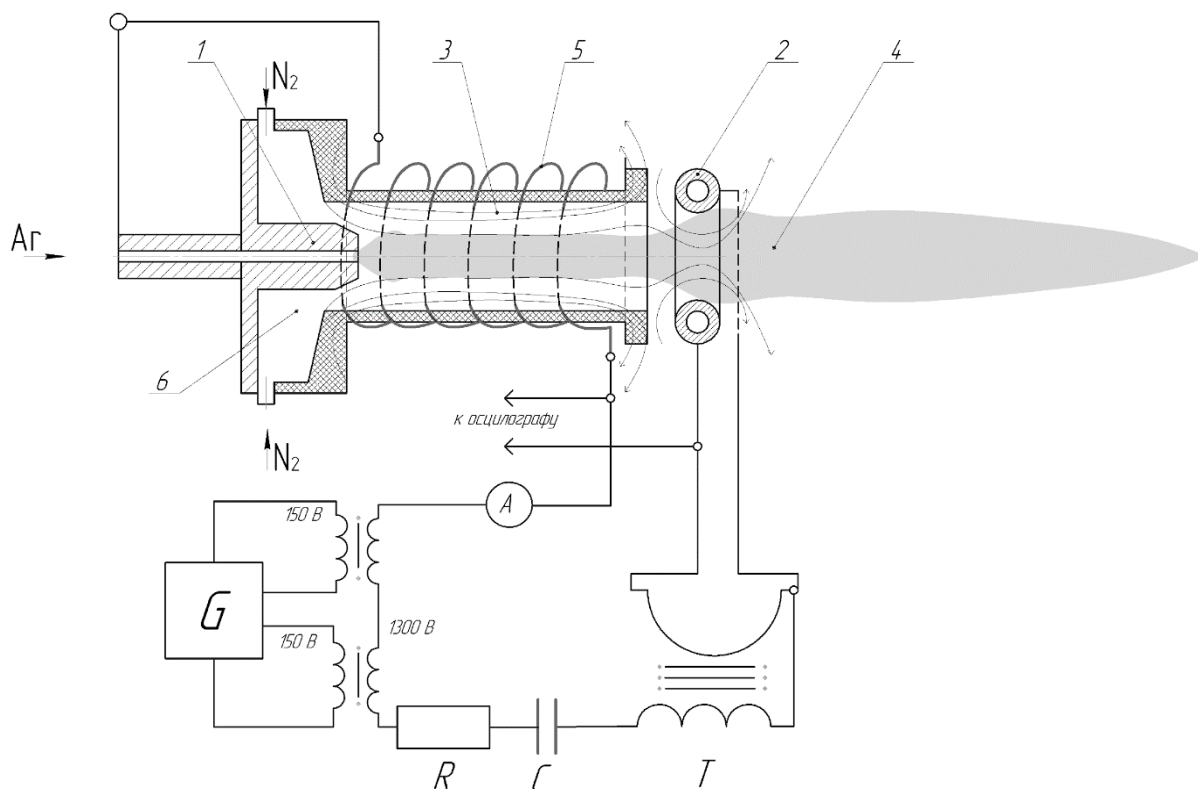


Рис. 1. Электрическая схема генератора плазмы: 1 — торцевой электрод, 2 — электрод-индуктор, 3 — канал стабилизации, 4 — плазменный поток, 5 — стабилизирующая катушка, 6 — камера закрутки изолирующего газа.

Торцевой электрод (1), охлаждаемый водой, выполнен из медного стержня с осевым отверстием, через которое подается плазмообразующий газ. Электрод-индуктор (2) выполнен в виде кольца из медной трубки. Кольцо имело разрез и создает магнитное поле в соответствии с текущим по нему током. Дуговой разряд осуществляется между электродами в канале стабилизации (3). Плазменный поток (4), возникающий в результате горения дугового разряда, подвергается воздействию магнитного поля стабилизирующей катушки (5). Газ вводится в камеру закрутки (6) тангенциально к стенкам для создания вихревого потока, изолирующего плазменный поток.

Для исследования влияния стабилизации на параметры плазмы проводились исследования температуры в разрядном промежутке. Температура разряда измерялась методом относительных интенсивностей линий Cu I 510,5 нм, Cu I 521,8 нм. Измерение спектральных характеристик было выполнено на спектрографе PGS-2 с цифровой системой регистрации спектров ФЭК-9.

Интегральная интенсивность спектральной линии, соответствующей переходу атома с k -го уровня на уровень i для однородного излучающего слоя плазмы длиной l , определяется соотношением:

$$I_{ki} = \int I_\nu d\nu = l \frac{1}{4\pi} A_{ki} n_k h\nu_{ki} \quad (2.1)$$

где I_ν - спектральная интенсивность, A_{ki} - вероятность перехода (коэффициент Эйнштейна) для спонтанного перехода, ν_{ki} - частота излучения. При выполнении Больцмановского распределения получаем:

$$I_{ki} = l \frac{1}{4\pi} A_{ki} n_k h\nu_{ki} n_0 \frac{g_k}{g_0} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Известно, что E_k и g_k - параметры верхнего уровня.

Для двух линий I_{ki} и I_{im} получим:

$$\frac{I_{ki}}{I_{im}} = \frac{A_{ki}g_k v_{ki}}{A_{im}g_l v_{im}} \exp\left(-\frac{E_k - E_l}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Погрешность измерения температуры в этом случае зависит от разности верхних уровней двух линий: чем больше разность, тем меньше ошибка измерений.

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{kT}{E_k - E_l} \cdot \frac{\Delta(I_{ki}/I_{im})}{I_{ki}/I_{im}} \quad (2.4)$$

Для неоднородной оптически тонкой плазмы в наблюдаемую интенсивность вносят вклад различные слои плазмы, каждый из которых имеет свою излучательную способность и свою толщину (рис. 2).

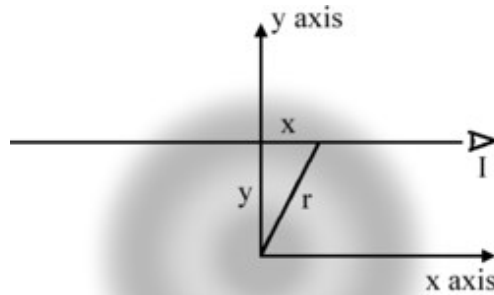


Рис. 2. Геометрическая интерпретация преобразования Абеля в двумерном случае.

Наблюдатель (I) смотрит вдоль линии, параллельной оси x на расстоянии от r центра. Наблюдатель видит проекцию (интеграл) осесимметричной функции вдоль направления наблюдения. Функция изображена при помощи серого цвета. В общем случае предполагается, что наблюдатель находится так далеко от центра, что пределы интегрирования бесконечны.

В случае неоднородности излучающего объёма с аксиальной симметрией измеряемая интенсивность излучения $I(y)$ связана с излучательной способностью $Q(r)$ соотношением [2]:

$$I(y) = \int_{-\sqrt{R^2-y^2}}^{\sqrt{R^2-y^2}} Q\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) dx, \quad (2.5)$$

где $(x^2+y^2)^{1/2} = r$, $0 \leq r \leq R$, $Q(r \geq R) = 0$, $I(y \geq R) = 0$, R - радиус границы плазменной струи.

В методе относительных интенсивностей температурное распределение определяется по формуле [3]:

$$T(r) = \frac{E_2 - E_1}{k \left(\ln \frac{A_2 g_2 \lambda_1}{A_1 g_1 \lambda_2} + \ln \frac{Q_1(r)}{Q_2(r)} \right)}, \quad (2.6)$$

Здесь индекс 1 относится к первой линии, а 2 - ко второй.

Для нахождения локальных излучательных способностей $Q(r)$ используется инверсия Абеля. Преобразование Абеля дает распределение $Q(r)$ в виде:

$$Q(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{I'(y)}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy, \quad (2.7)$$

где $I'(y)$ - производная по y .

Измерения обеспечивают только дискретный набор значений $I(y)$, соответствующих различным положениям регистрации излучения плазменной струи, вследствие чего уравнение (2.7) может быть решено только приближенно. Среди множества методов и алгоритмов реализации преобразования Абеля [4] выбран численный метод Нестора–Олсена [5]. Метод применим для $(2N + 1)$ дискретных распределений интенсивностей $I(y_i)$ с аксиальной симметрией, измеренных в направлении хорд через равные

промежутки Δy , $y_i = i \cdot \Delta y$, $i = -N, \dots, 0, \dots, N$ и позволяет получить $(N + 1)$ значений распределения $Q(r_j)$, соответствующих r_j зоне разбиения, $r_j = j \cdot \Delta r$, $\Delta r = \Delta y$, $j = 0, \dots, N$. Причем $r_0 = y_0 = 0$ и $r_N = y_N = R$.

В результате дискретизации уравнение (7) преобразуется к сумме:

$$Q(r_j) = -\frac{1}{\pi} \sum_{i=j}^{N-1} \frac{I(y_{i+1}) - I(y_i)}{\sqrt{(y_i + (\Delta y / 2))^2 - r_j^2}}. \quad (2.8)$$

Результаты проведённых измерений для разрядного промежутка ОГП-МВ с выходным диаметром канала стабилизации 11 мм представлен на рисунке 3.

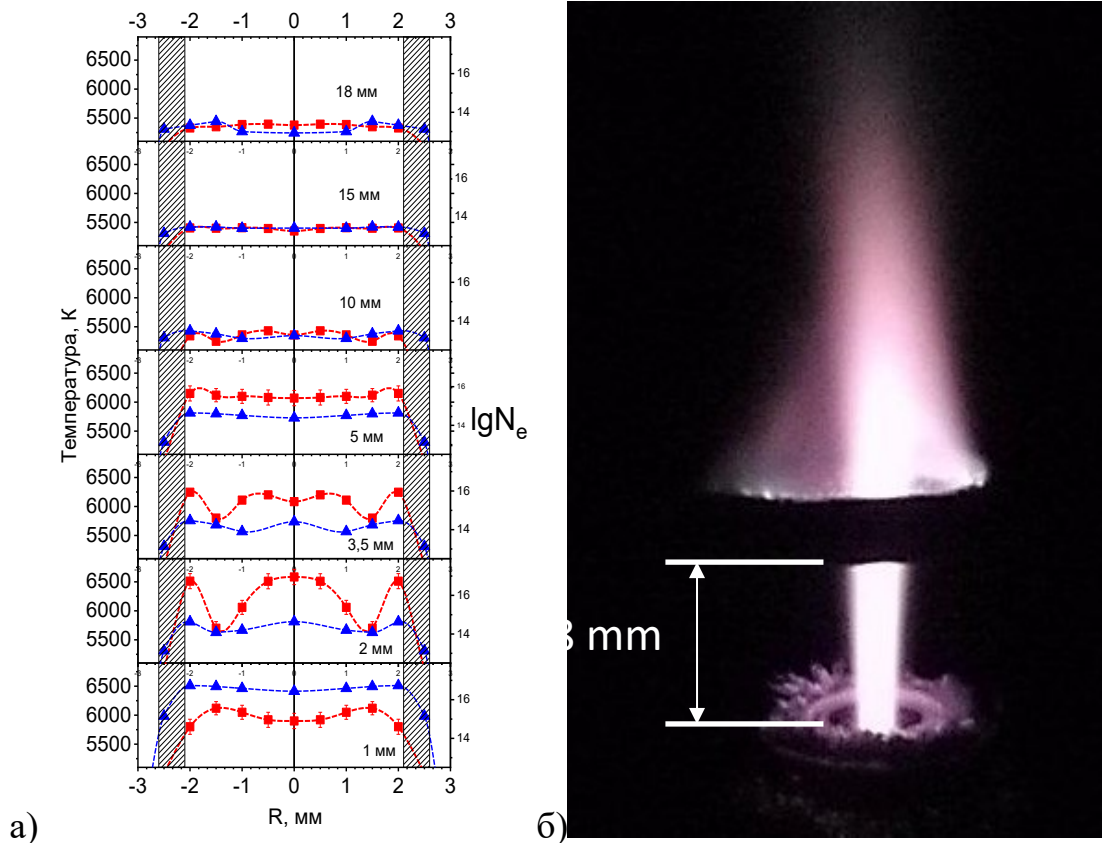


Рис. 3. а) Распределение температуры и электронной концентрации по разрядному промежутку: красным – температура, синим – электронная концентрация.

б) Фотография разряда плазматрона с магнитно-вихревой стабилизацией, отмечена измеряемая часть разрядного промежутка.

Были получены распределения температуры и электронной концентрации (рис. 3 а) по радиусу плазменного столба начиная от начала возможного наблюдения разрядного промежутка (рис. 3 б).

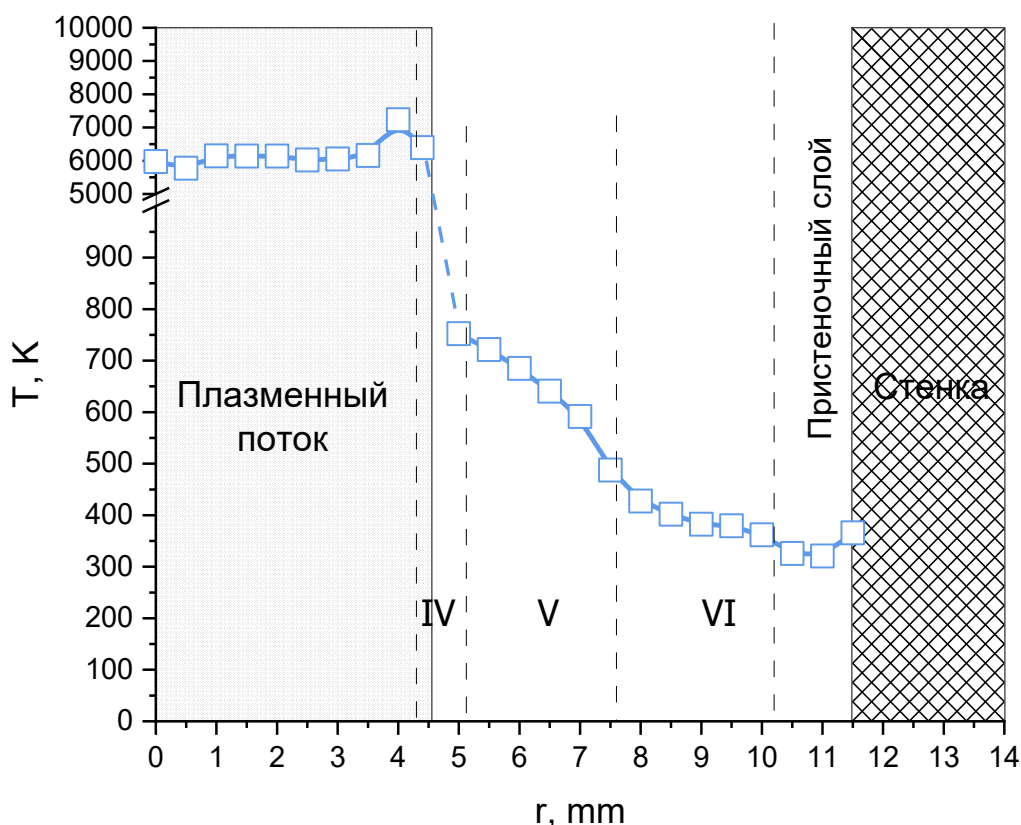


Рис. 4. Температурный профиль вблизи выходного отверстия ОГП-МВ для стабилизирующей камеры 23 мм

Как видно из приведенных зависимостей (рис. 4) вдоль плазменного потока движется поток изолирующего газа, температура в котором убывает. Измерения температуры и электронной концентрации показали наличие трёх коаксиальных слоёв в плазменном потоке с различной температурой: для центральной осевой области (I) характерная температура составляет 5500-6000 К, электронная концентрация – $(4,25 \pm 0,07) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$; для промежуточной области (II) характерная температура составляет 5000-5500 К, электронная

концентрация – $(2,69 \pm 0,05) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$; для краевой области (III) характерная температура составляет 6000-6500 К, электронная концентрация – $(5,37 \pm 0,08) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Также в соответствии с проведенными измерениями можно выделить наличие ещё трёх температурных областей в потоке буферного газа: область (IV) соответствующая переходному слою плазма-газ, где температура убывает от 6500 К до 650 К и наблюдается электронная концентрация $(1,42 \pm 0,02) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$; область (V) – вихревой слой обдува, где температура убывает с 650 К до 400 К и наблюдается диссипация теплового потока; область (VI) слой стабилизирующего газа, где температура убывает с 400 К до 300 К, а теплопроводность соответствует газу в нормальных условиях.

Установлено, что радиальная протяжённость обнаруженных температурных слоёв меняется при изменении диаметра разряда. Это позволяет управлять радиальной протяжённостью переходного слоя плазма-газ, за счёт изменения объёмного расхода изолирующего газа.

В третьей главе было рассмотрено влияние радиальной протяжённости переходного слоя плазма-газ в плазмохимическом реакторе на основе ОГП-МВ, на конверсионные показатели получаемых продуктов синтеза, таких как характерная площадь покрытия, содержание частиц ядро-оболочка и характерное содержание материала электрода. Полученные экспериментальные данные легли в основу разработки оригинального высокоэффективного способа синтеза частиц ядро-оболочка, принципиальная схема которого рассматривается в следующей главе.

Для дисперсной системы технический алмаз–никель были проведены измерения распределения частиц по размерам. В качестве основы использовались технические алмазы ГОСТ 9206-80, марки АСМ 20/14, со средним размером 16 мкм.

С помощью программного алгоритма микрофотографии анализировались с точки зрения контрастности. Программное обеспечение позволило выделить на каждой фотографии пятна высокой контрастности (т.е.

отделить их друг от друга по тёмной границе), определить площадь каждого пятна и рассчитать их характерный размер. Далее с помощью статистических преобразований было рассчитано распределение площадей по размерам. Затем рассчитывалась плотность покрытия.

Плотность покрытия (Po) — это площадь частицы, соответствующая максимуму распределения по размерам (S_m), делённая на среднюю площадь исходных частиц (S_n), согласно формуле (3.1):

$$Po = \frac{S_m}{S_n}. \quad (3.1)$$

Отношение площадей, приходящееся на максимум распределения, бралось как характерная плотность покрытия для данного образца, а содержание, соответствующее единице, бралось как содержание частиц ядро-оболочка (рис. 5а).

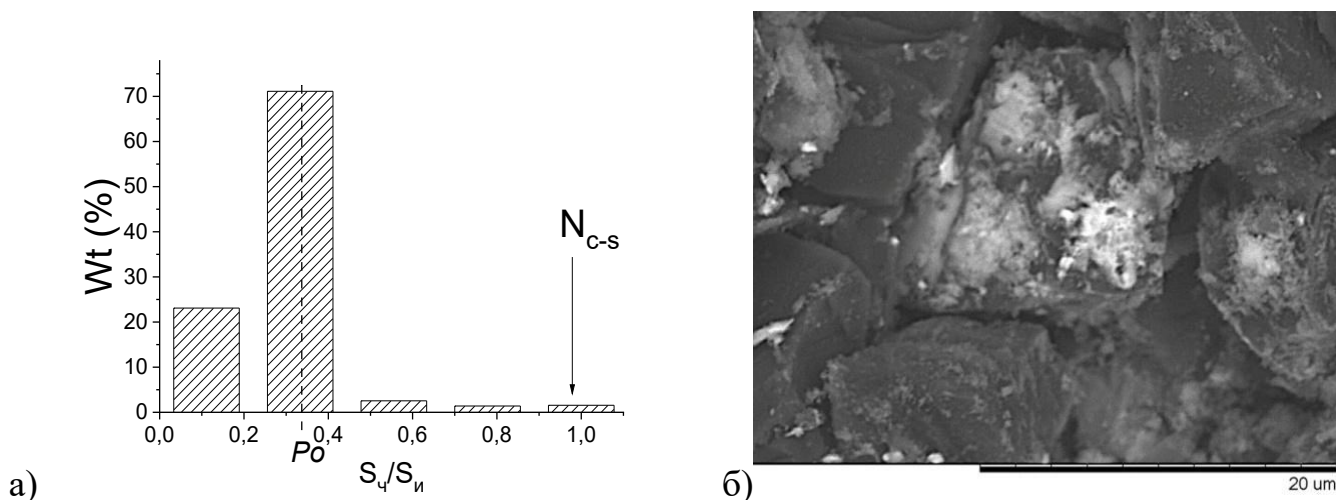


Рис. 5 а) характерное распределение отношения площадей покрытия к площади частиц; Po — отношения площадей соответствующее максимальной площади покрытия, N_{c-s} — содержание частиц ядро-оболочка, соответствующее отношению площадей, равному единице;
б) характерный вид модельной системы

Используя данный подход, были проведены оценки плотности покрытия получаемых образцов в зависимости от радиальной протяжности переходного слоя плазма-газ - L_r . График зависимости приведён на рисунке 6.

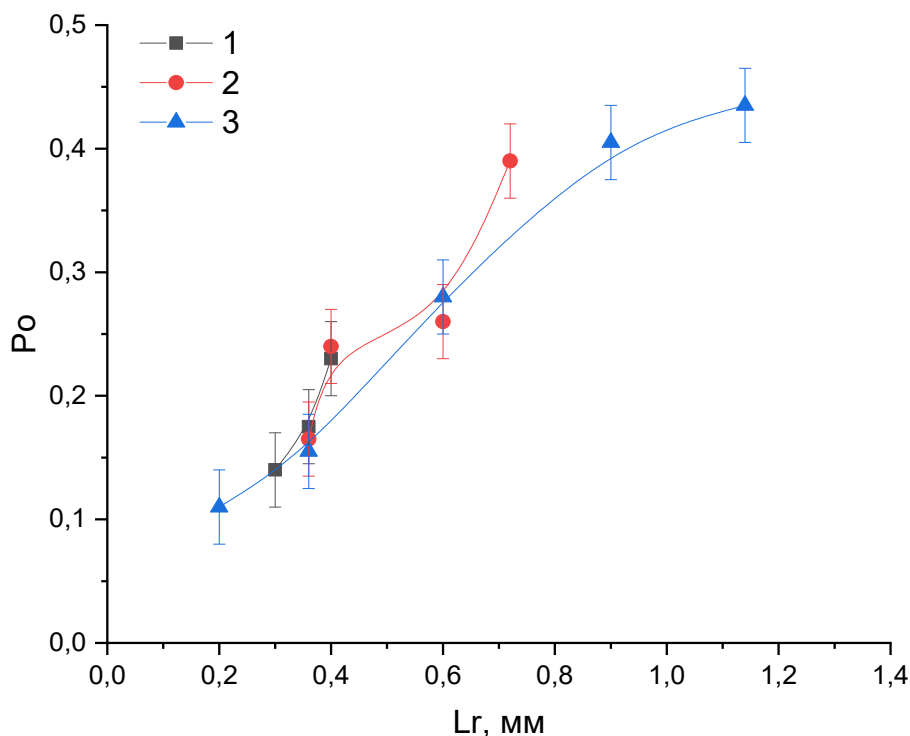


Рис. 6. Зависимость плотности покрытия от толщины приграничного слоя для различных диаметров стабилизирующей камеры: 1 - 11 мм, 2 - 18 мм, 3 - 23 мм.

Таким образом, с использованием дисперсной системы алмаз-никель были получены следующие выводы:

- от радиальной протяжённости переходного слоя плазма-газ зависит плотность покрытия, содержание вещества электрода и количество частиц ядро-оболочка в полученных образцах;
- плотность покрытия не зависит (в исследованных пределах) от массового расхода исходного порошка, но изменяется при увеличении скорости продува порошка.

Было обнаружено, что весовое содержание частиц ядро-оболочка в нанодисперсной системе Mg@Ni слабо меняется с увеличением радиальной протяжённости переходного слоя плазма-газ и не превышает 1,5 % (рис. 7, кривая 1). Для обоснования данного факта была выдвинута гипотеза о том, что в процессе синтеза большая часть исходного вещества продолжает двигаться с потоком плазмообразующего газа. Находясь в этом потоке частицы легкоплавкого металла перегреваются, переходя в состояние ионизированного пара, что, естественно, предотвращает формирование частиц ядро-оболочка. Для подтверждения этой гипотезы на выходе из камеры стабилизации поток плазмы и поток изолирующего газа были разделены.

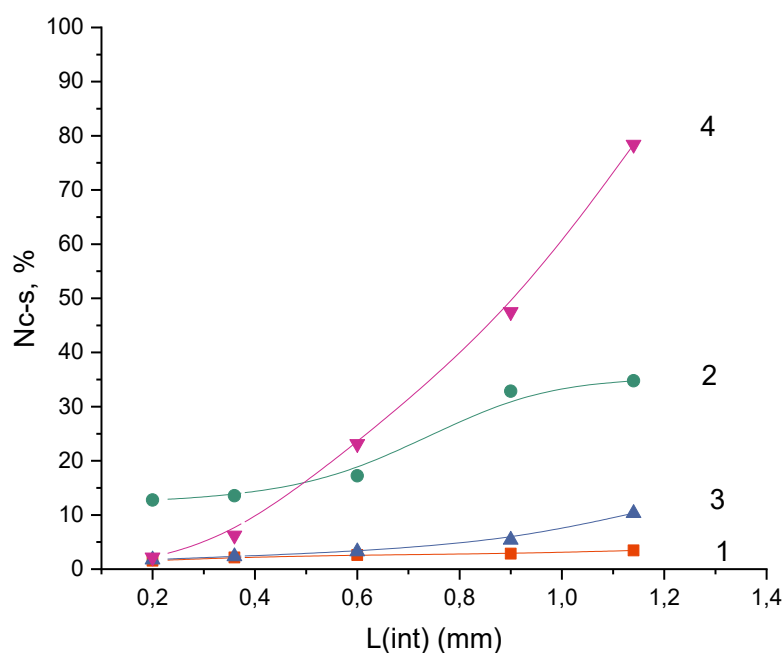


Рис. 7. Количественное содержание частиц ядро-оболочка в зависимости от радиальной протяжённости переходного слоя плазма-газ, в различных дисперсных системах: 1 – магний-никель, без разделения потоков; 2 – магний-никель с разделением потоков; 3 – магний-палладий с разделением потоков; 4 – магний-палладий с разделением потоков и введением $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ с потоком стабилизирующего газа.

Разделение потоков позволило добиться повышения содержания частиц ядро-оболочка в полученном продукте до 35 % (рис. 7, кривая 2). При этом наблюдался явный рост с увеличением радиальной протяжённости переходного слоя. Однако для дисперсной системы Mg@Pd разделение потоков не привело к значительному росту количества частиц ядро-оболочка, которое при максимальном значении радиальной протяжённости переходного слоя плазма-газ не превышало 10%.

Различие в содержании материала электрода для систем Mg@Ni и Mg@Pd , при одинаковых технических параметрах синтеза, связано с тем, что при использовании никелевого электрода эрозия выше за счёт более высокого давления насыщенных паров. Для решения этой проблемы был предложен метод, при котором пары палладия вводятся непосредственно в переходный слой плазма-газ. Для этого был использован термически нестабильный металлоорганический комплекс – ацетилацетонат палладия (II) $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Для его введения в зону реакции, в качестве транспортного газа, использовался поток изолирующего газа. На основе этой идеи был разработан оригинальный способ синтеза частиц ядро-оболочка.

Способ основан на взаимодействии вещества, вводимого посредством транспортного газа в разрядный промежуток, с материалом эрозии электрода, т.е. был организован встречный поток материала оболочки. Использованный метод представляет собой модифицированный метод испарения и конденсации на основе потока плазмы создаваемой током кГц-диапазона.

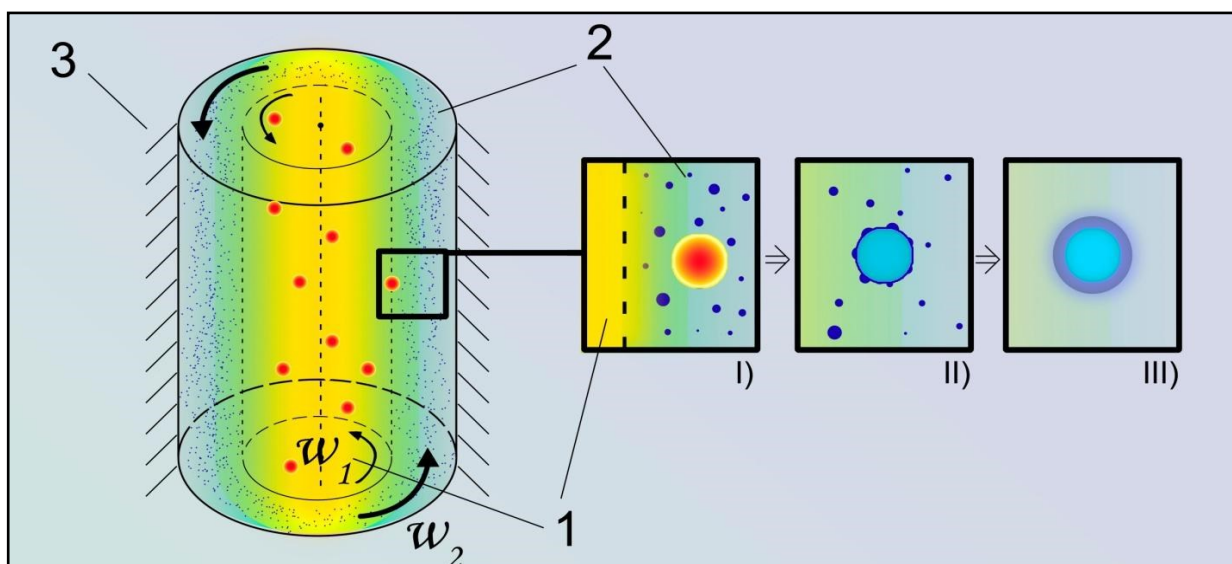
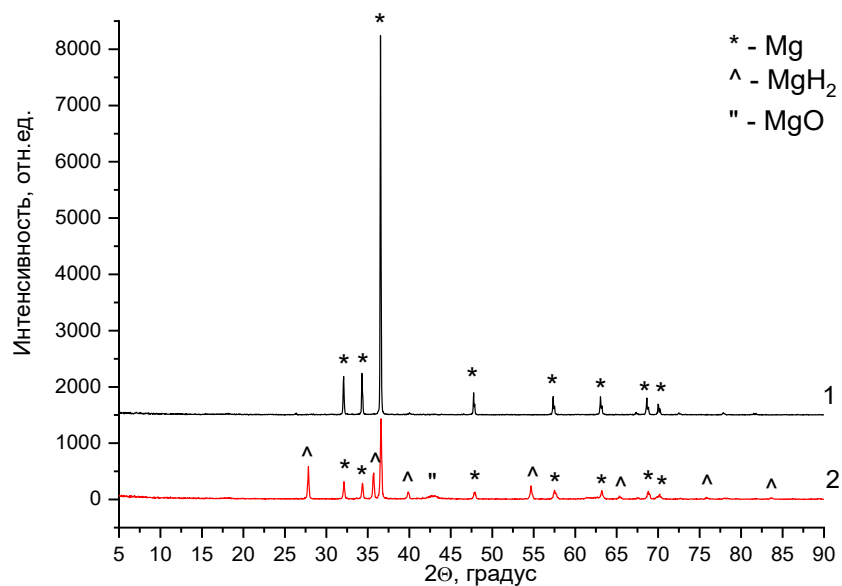


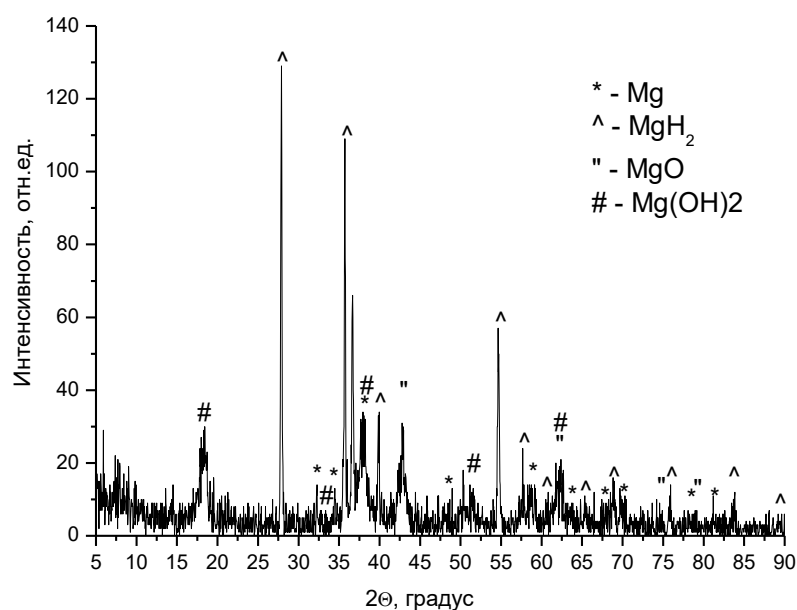
Рис. 8. Иллюстрация схемы методики синтеза частиц ядро-оболочка с использованием термически нестабильных металлоорганических комплексов.

Синтез частиц ядро-оболочка осуществляется согласно схеме на рис. 8. Частицы материала ядра поступают в плазменный поток с потоком плазмообразующего газа (1) вращающегося с частотой ω_1 . Далее под действием центробежной силы они попадают в поток стабилизирующего газа (2), который имеет частоту вращения ω_2 (большую, чем ω_1). За счёт действия системы стабилизации плазменный поток не касается стенок реакционной камеры (3). Нагретые частицы исходного порошка попадают в изолирующий поток, насыщенный парами нестабильных металлокомплексов (I). Попадая на нагретую поверхность частицы (ядра) нестабильные металлокомплексы разлагаются (II). На поверхности частиц формируется оболочка из металла (III).

В четвертой главе используя полученный ранее порошок магния, были синтезированы и исследованы следующие образцы: исходный порошок Mg (образец ОС-1); Mg@C (образец ОС-2) и (Mg@C)@Pd (образец ОС-3).



а)



б)

Рис. 9. а) РФА, до (1) и после (2) гидрирования; б) РФА после 10-ти циклов гидрирования/дегидрирования.

Как видно из рисунка 9, после гидрирования ОС-1 интенсивность рефлексов от фазы металлического магния снижается, и появляются дополнительные фазы гидроксида и оксида магния. Появление оксидов магния связано с тем, что для реакций был использован технический чистый водород,

содержащий не более 0,005 вес.% примесей, поскольку данные условия наиболее близки к реальному бортовому применению сорбента.

На рисунке 10 приведён график изменения весового содержания водорода в течение 10 циклов гидрирования/дегидрирования.

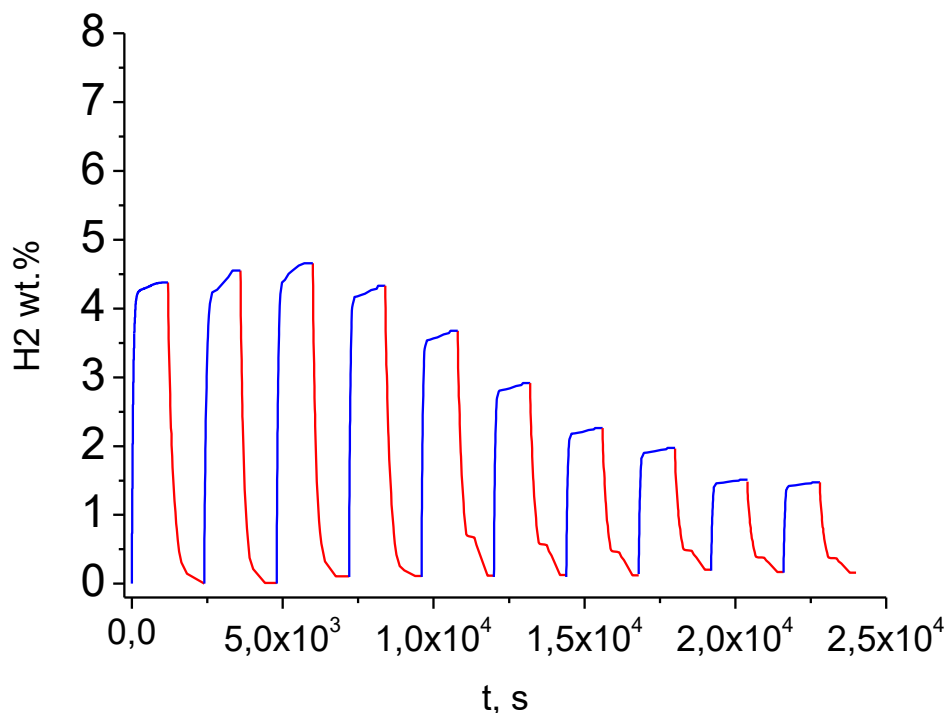
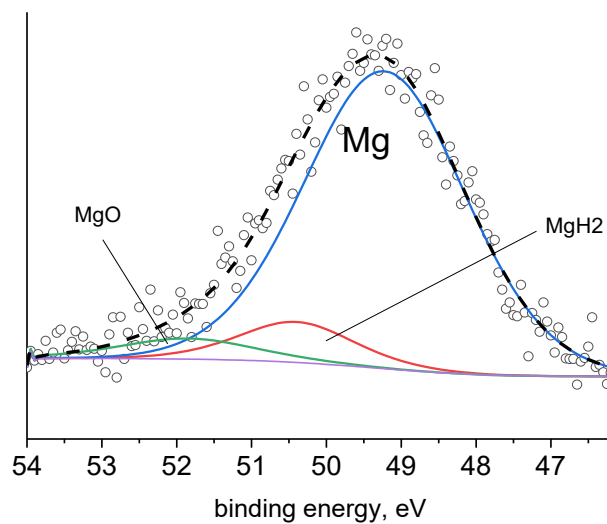


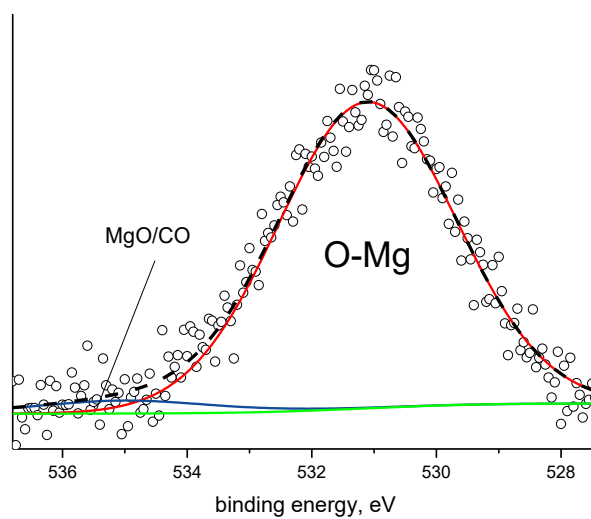
Рис. 10. График весового содержания водорода в ОС-1. Кривая роста весового содержания водорода при гидрировании окрашена синим цветом, а кривая падения весового содержания водорода при дегидрировании — красным.

Максимальное содержание водорода составило 4,65 вес.%. При последовательном циклическом осуществлении реакции гидрирования/дегидрирования сорбционная ёмкость снижалась уже после 3-го цикла.

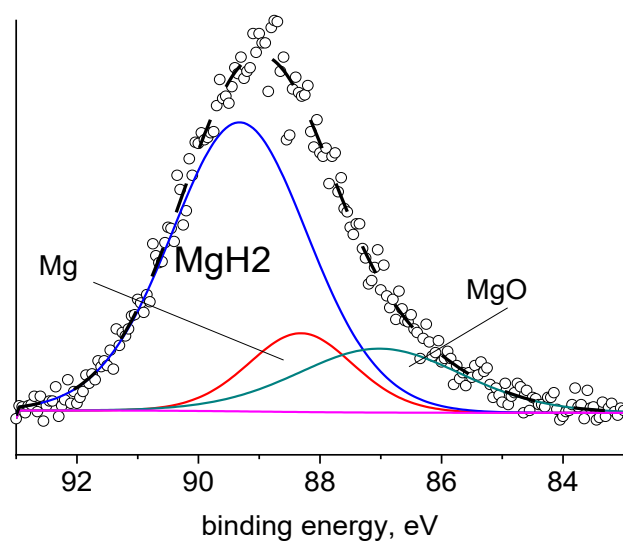
На рис. 11 представлены спектры РФЭС для ОС-1 до и после гидрирования, а также после падения ёмкости.



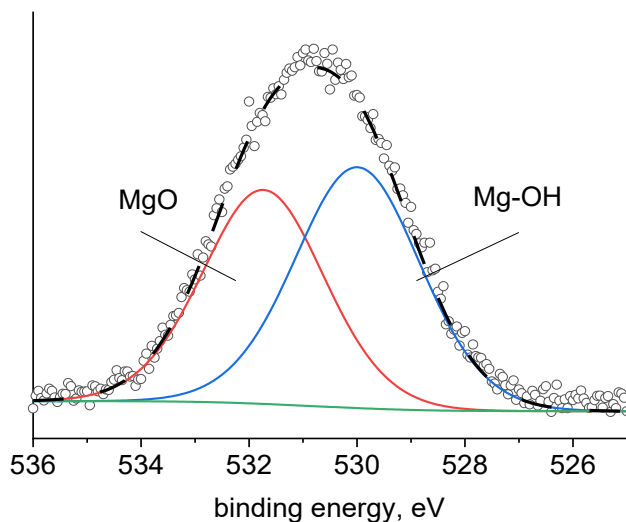
a)



b)



B)



г)

Рис. 11. РФЭС для ОС-1: а) линия $Mg2p$ до гидрирования;

б) линия $O1s$ до гидрирования;

в) линия магния $Mg2s$ после гидрирования;

г) линия $O1s$ после 10-ти циклов гидрирования/дегидрирования.

Непосредственно после синтеза в ОС-1 по линии $Mg2p$ энергия связи 49,2 эВ отвечает концентрации 86,21 ат.% металлического магния, а на гидрид и оксид магния приходится 8,62 ат.% и 5,17 ат.%, соответственно.

Наличие гидрида магния после предварительного цикла десорбции облегчает гидрирование, создавая пути и разрывы в плёнке из оксида магния на поверхности частиц. Это подтверждается тем фактом, что гидрирование происходит не полностью. На рис. 11 в) изображена линия $Mg2s$ РФЭС спектра для образца после гидрирования до максимальной ёмкости. После проведения математического разложения спектра по отношению полос было определено, что гидрида магния в образце – 67,95 ат.%. В то же время на металлический магний и оксид магния приходится 14,15 и 17,90 ат.%, соответственно.

Анализируя линию $O1s$ РФЭС спектра, (рис.11 б) и г)) наблюдаем, что для исходного образца 95,80 ат.% кислорода в образце соответствует стехиометрической формуле MgO . После падения ёмкости поглощенный

образом кислород распределяется между MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (531,73 и 529,98 эВ) с концентрацией 46,26 ат.% и 53,74 ат.%, соответственно.

Таким образом, снижение сорбционной ёмкости сорбентов на основе нанодисперсного магния происходит за счёт образования окислов и гидроокислов магния. На основе этого было установлено, что процесс работы сорбента может быть схематично описан следующим образом (рис. 12).

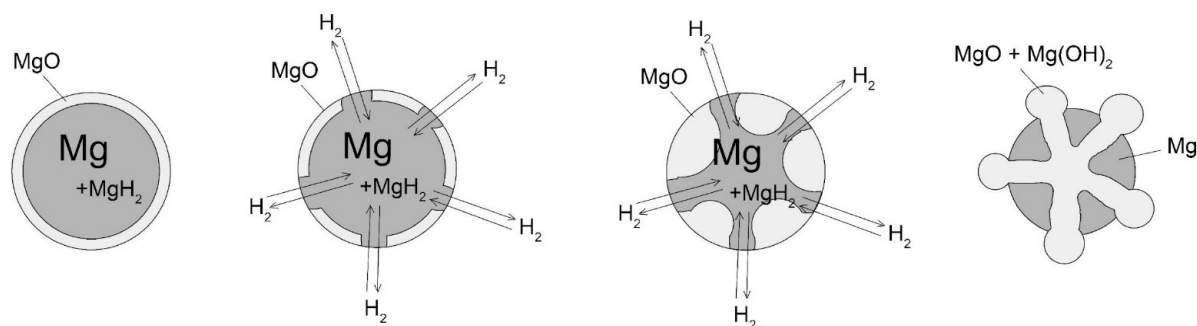


Рис. 12. Схематичное изображение процессов, протекающих при гидрировании/дегидрировании сорбента ОС-1.

При нулевом цикле дегидрирования происходит разрыв оксидной плёнки (неизбежно появляющийся в результате попадания образца в воздушную среду после окончания синтеза) и формирование каналов для движения водорода внутрь частицы. Последующие циклы гидрирования/дегидрирования увеличивают количество каналов. Однако вместе с этим вдоль стенок канала растут фазы окисла и гидроокисла магния в результате примесей кислорода и водяных паров присутствующих в технически чистом водороде.

Синтез частиц $\text{Mg}@C$ был проведён с использованием ОГП-МВ с горячим графитовым электродом. Порошок нанодисперсного магния, полученный с помощью распыления расплава магния в ВЧ дуге, подавался с потоком плазмообразующего газа Ar в разрядный промежуток, где покрывался углеродной оболочкой в потоке аргон-углеродной плазмы. Таким образом, был получен образец сорбента 2 (ОС-2).

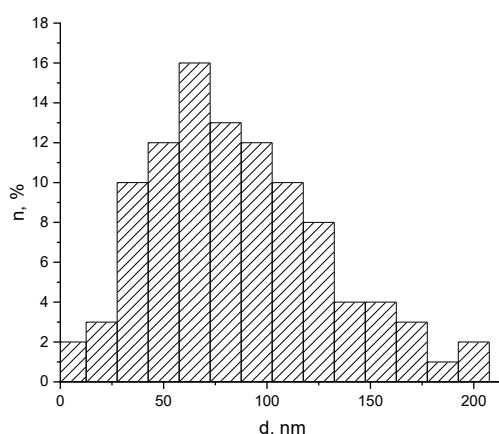
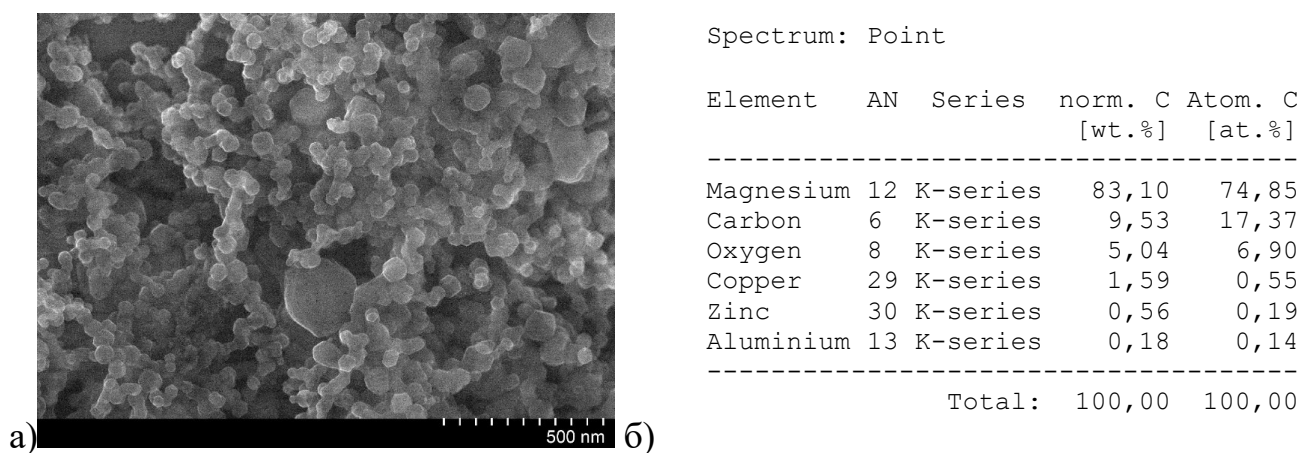


Рис. 13. Характеристика ОС-2: а) СЭМ-изображение; б) элементный состав;
в) дисперсный состав

На рисунке 13 представлена микрофотография ОС-2 и его элементный состав. Частицы с характерным размером 65 нм, имеют округлую форму в результате оплавления в потоке плазмы.

Для ОС-2 была проведена последовательная реакция гидрирования/дегидрирования в течение 10-ти циклов. Гидрирование проводилась при температуре 400 °С и давлении 100 атм. Реакция дегидрирования осуществлялась при нагреве до 450 °С и атмосферном давлении водорода в измерительной ячейке. Было установлено, что ОС-2 поглощает максимально возможное количество водорода за время не более 1200 сек. Десорбция ОС-2 также укладывается в данное время. Максимальное

весовое содержание водорода ОС-2 – 5,12 вес.%. Изменение фазового состава ОС-2, при гидрировании/дегидрировании, показано на рисунке 14.

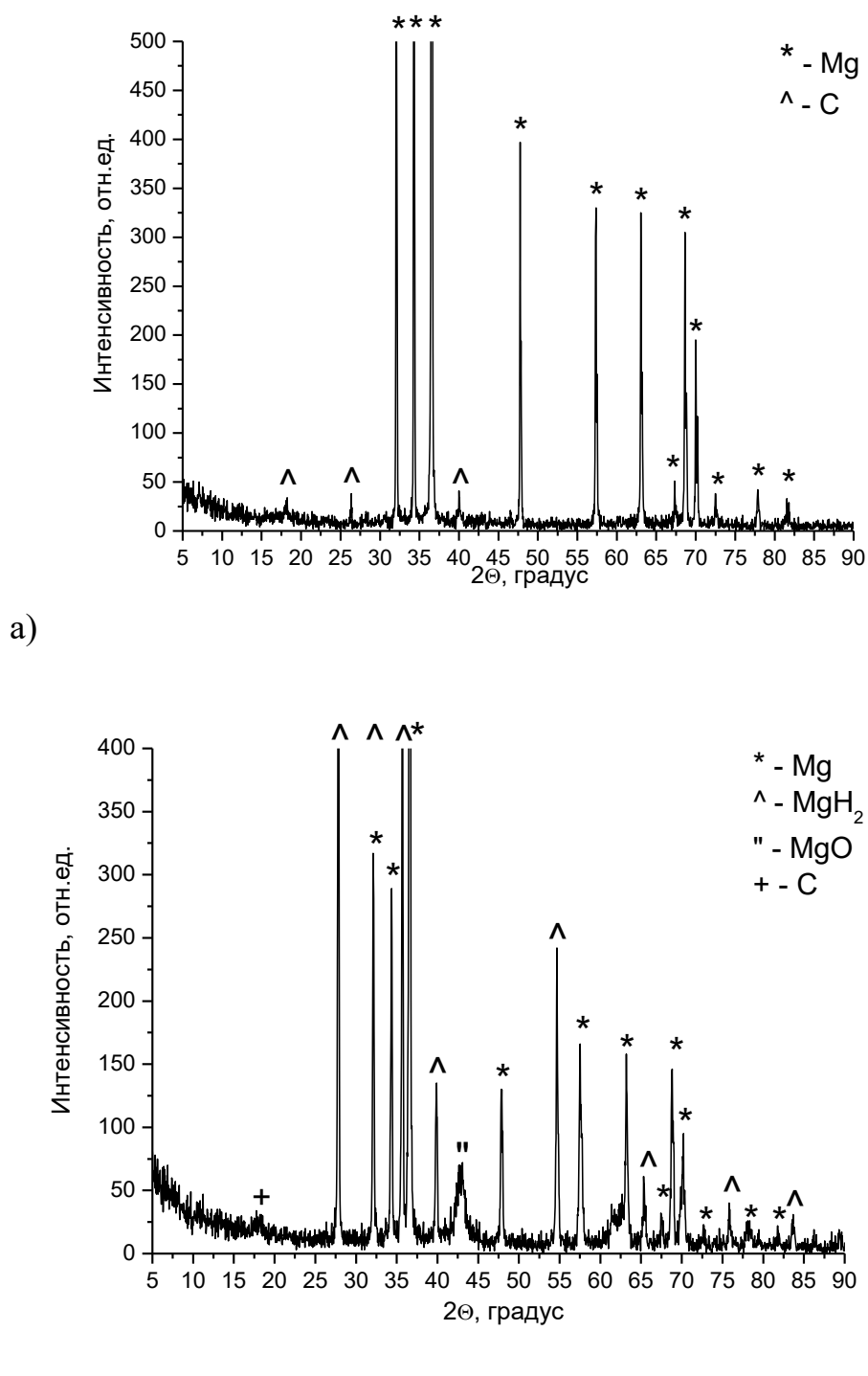
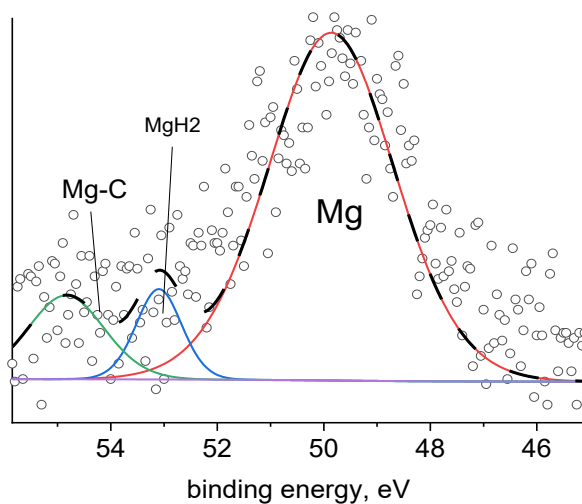


Рис. 14. РФА анализ ОС-2: а) до начала гидрирования;
б) после гидрирования.

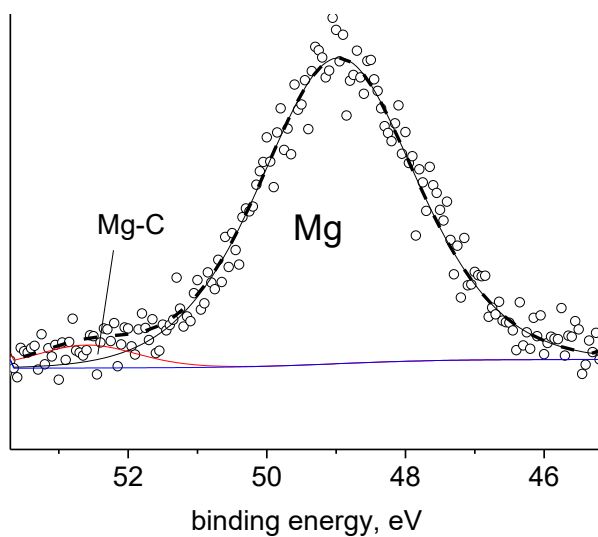
Судя по данным РФА изменение фазового состава после гидрирования ОС-2 сходно с ОС-1. Отличным является наличие фазы графита, до и после

гидрирования, более сильное аморфное гало, а также наличие более уширенных рефлексов для фазы MgO.

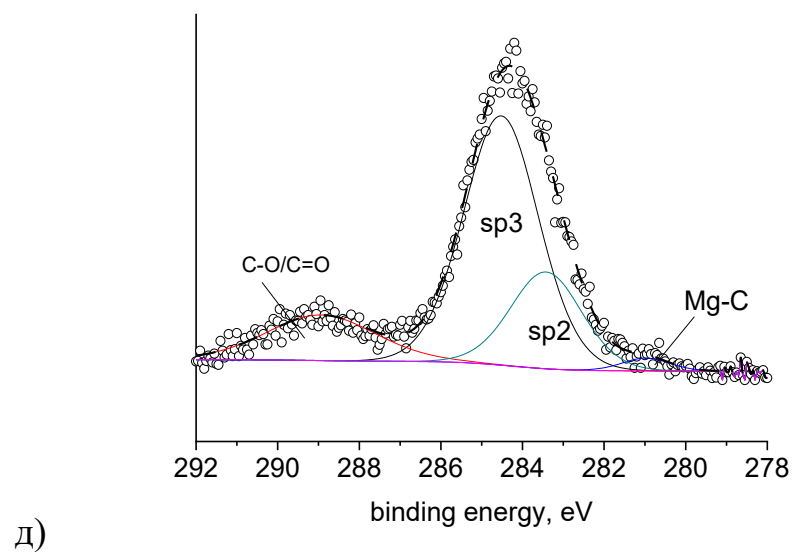
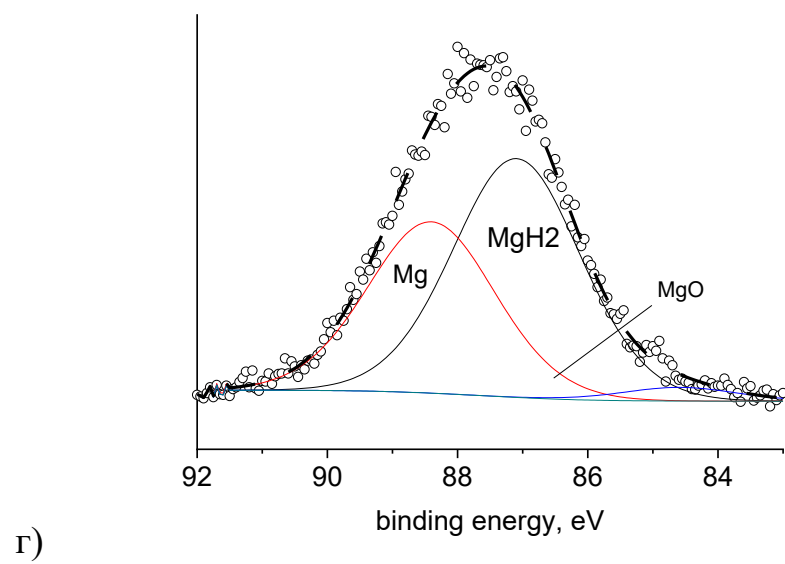
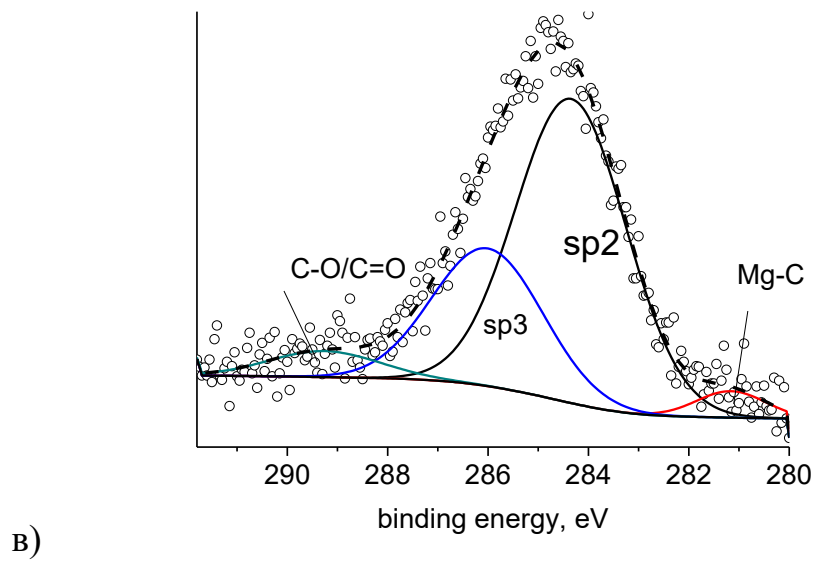
Для оценки химического состава ОС-2 был проанализирован методом РФЭС.

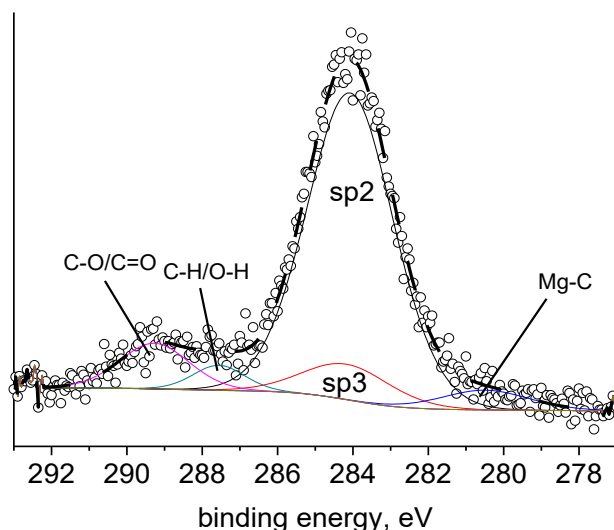


a)



б)





е)

Рис. 15. РФЭС ОС-2: а) линия $Mg2p$ до гидрирования образца;
 б) линия $Mg2p$ после травления поверхности ионами аргона;
 в) линия $C1s$ до гидрирования; г) линия $Mg2s$ после гидрирования;
 д) линия $C1s$ после гидрирования; е) линия $C1s$ гидрированного образца
 после травления поверхности ионами аргона.

На рисунке 15 представлены спектры РФЭС для ОС-2 до и после гидрирования. Непосредственно после синтеза в ОС-2 по линии $Mg2p$ энергия связи 49,85 эВ отвечает концентрации 80,72 ат.% металлического магния, пик 54,83 эВ соответствует связи углерода и магния с концентрацией 11,73 ат.%. После травления концентрация магния возрастает до 95,54 ат.%, а количество атомов магния связанных с углеродом уменьшается до 4,46 ат.%. Следовательно, связь углерода с магнием осуществляется вблизи поверхности частиц и соответствует интерфейсному слою между ядром Mg и оболочкой C .

Анализ линии $C1s$ для ОС-2 показывает наличие углерода в sp^2 и sp^3 гибридизации в соотношении 62,81 ат.% и 28,42 ат.%, соответственно. Математическое разложение полосы позволило выявить пики, соответствующие связи $Mg-C$ с энергией 281,15 эВ и концентрацией 3,42 ат.%, а также полосу, которая соответствует связям $C-O/C=O$ с энергией связи 289,2 эВ и концентрацией 5,35 ат.%.

После гидрирования ОС-2 по линии $Mg2s$ наблюдаем наличие пиков, соответствующих MgH_2 , Mg , и MgO с концентрациями 56,56 ат.%, 40,56 ат.% и 2,88 ат.%, соответственно. При этом, доля атомов металлического магния с увеличением циклов снижается, а доля гидроксида возрастает. После 3-го цикла MgH_2 и Mg имеют концентрацию 85,35 ат.% и 12,21 ат.%, после 7-го цикла – 95,30 ат.% и 2,13 ат.%, соответственно.

По линии $C1s$ после гидрирования 60,05 ат.% приходится на углерод в sp^2 -гибридизации и 22,09 ат.% на углерод в sp^3 -гибридизации. При этом на связь $Mg-C$ приходится 1,96 ат.%, а на группу $C-O/C=O$ – 15,90 ат.%. После травления ионами аргона на углерод в sp^2 -гибридизации приходится 74,22 ат.%, в sp^3 -гибридизации – 8,56 ат.%, для связи $Mg-C$ концентрация соответствует 4,78 ат.%, а для группы $C-O/C=O$ – 8,83 ат.%. Кроме того, в разложении обнаружен пик с энергией 287,55 эВ, соответствующий группе $C-O/O-H$ с концентрацией 3,60 ат.%.

На рис. 16 приведён график изменения весового содержания водорода в ОС-2 при 10-ти кратном циклическом гидрировании/дегидрировании.

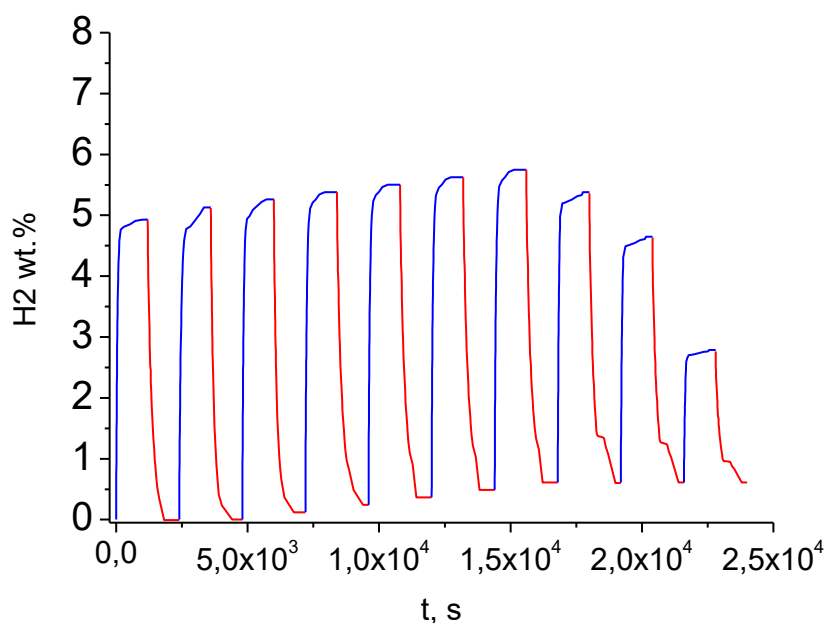


Рис. 16. График весового содержания водорода в ОС-2. Кривая роста весового содержания водорода при гидрировании отмечена синим цветом,

кривая падения весового содержания водорода при дегидрировании – красным.

Максимальная сорбционная ёмкость образца по водороду – 5,12 вес.% достигается уже на втором цикле. Как видно из рисунка 16, после 3-го цикла сорбции образец не полностью выделяет поглощенный водород. При этом при дальнейшем гидрировании наблюдается увеличение веса поглощенного водорода, а выделенного остается на прежнем уровне, включительно по 7-ой цикл.

На рисунке 17 представлено схематичное изображение процессов происходящих в ОС-2.

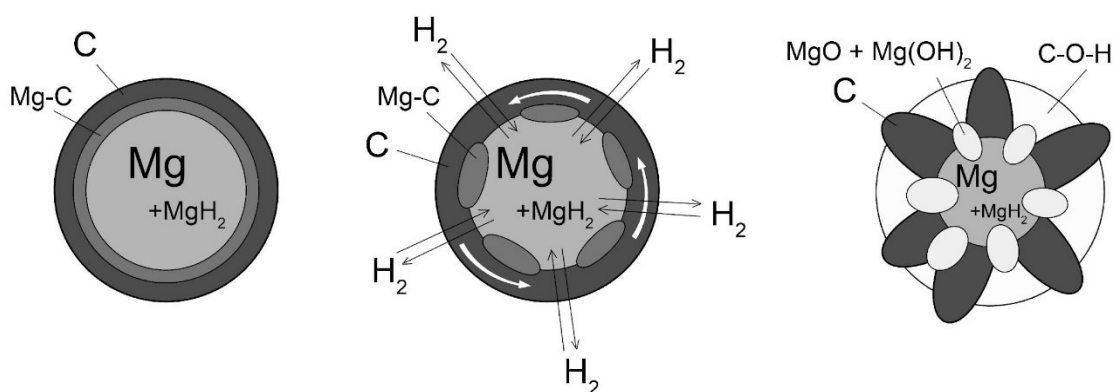


Рис. 17. Схематичное изображение процессов, протекающих при гидрировании/дегидрировании сорбента ОС-2.

При нулевом цикле дегидрирования формируются каналы для выхода водорода. Водород диффундирует через углеродную оболочку, находя новые каналы для проникновения магния внутрь ядра, при этом накапливаясь в интерфейсном слое и уменьшая контактную фазу Mg-C. В результате на каждом цикле гидрирования/дегидрирования система задерживает часть водорода, но при этом на следующем цикле берёт немного больше водорода за счёт более полного гидрирования магния. При этом углеродная оболочка задерживает примеси кислорода и воды, накапливая дефекты структуры.

После выхода в насыщении дефектности оболочки происходит процесс деградации углеродной оболочки под действием водорода с образованием окислов и гидроокислов, а также карбонильноподобных групп (C-O-H), что наблюдается как резкое падение сорбционной ёмкости с 8 по 10 цикл.

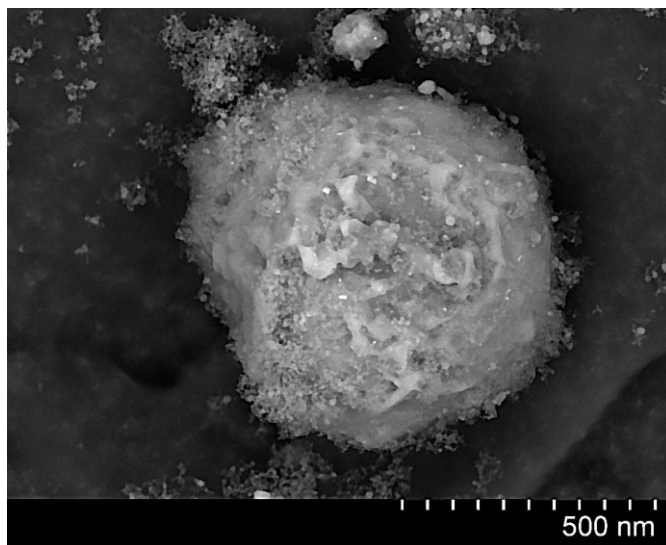


Рис. 18. СЭМ-изображение сорбента (ОС-2) после падения ёмкости в результате последовательного рециклирования гидрирования/дегидрирования.

На рисунке 18 приведено изображение частицы сорбента ОС-2 после падения ёмкости. Из рисунка видно, что его морфология отличается от исходного образца наличием большого числа дефектов оболочки.

Далее был синтезирован образец ОС-3 – порошок с частицами (Mg@C)@Pd. На рисунке 19 приведены изображения образца магния и его элементный состав сразу после его получения в установке.

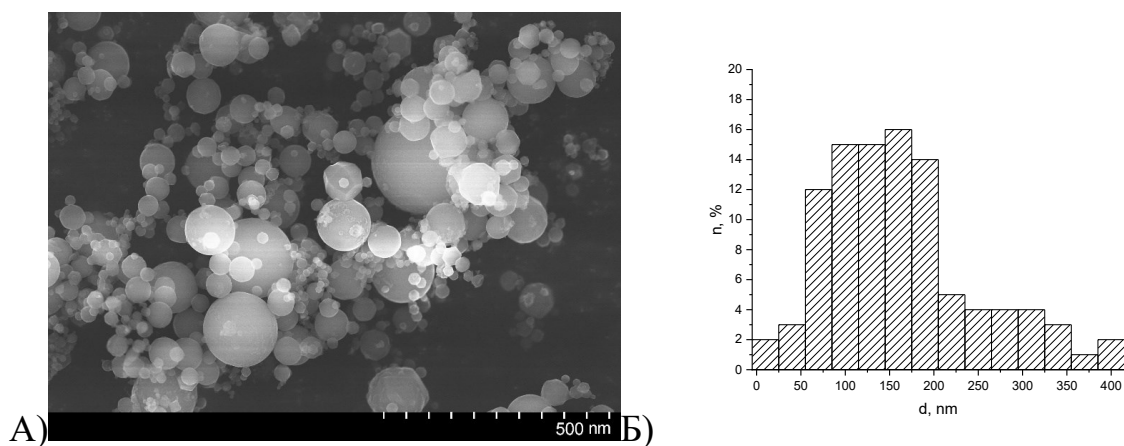


Рис. 19. Характеристика ОС-3: а) СЭМ-изображение; б) дисперсный состав.

Как видно из рисунка 19 частицы сорбента ОС-3 имеют в основном ярко выраженную сферическую форму. Был проведён фазовый анализ ОС-3 до и после гидрирования.

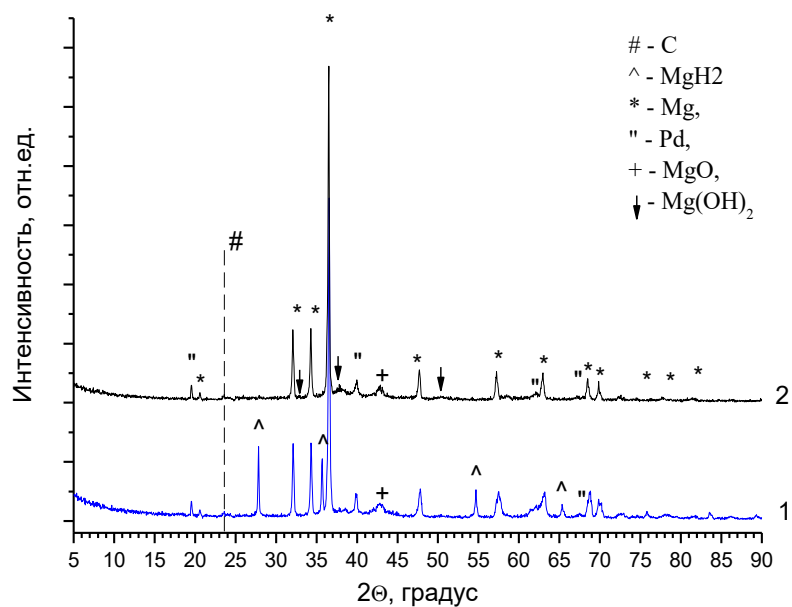
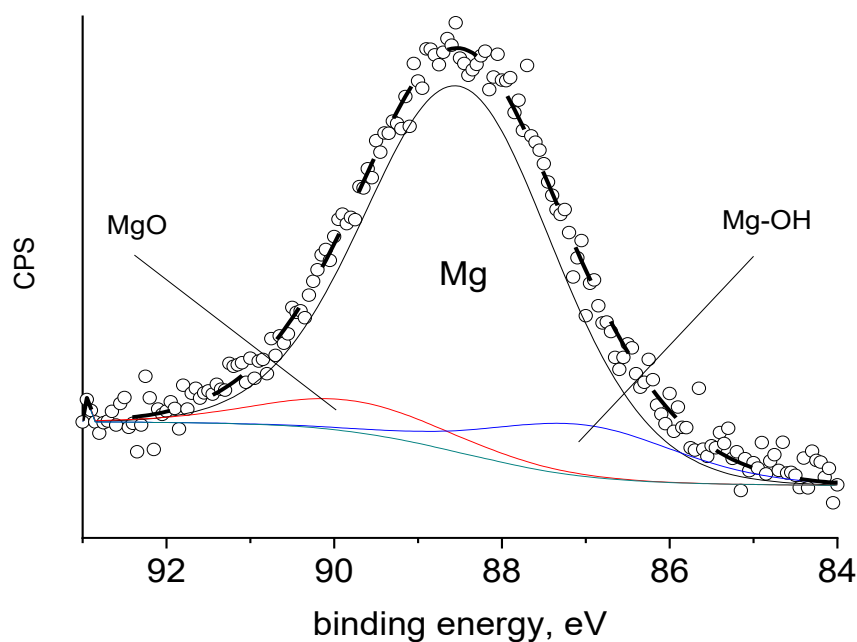
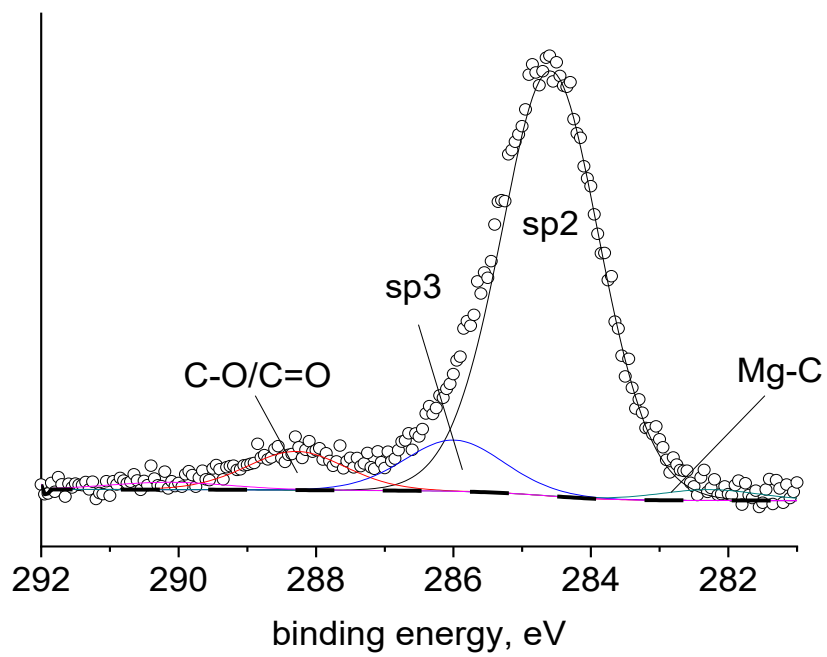


Рис. 20. РФА после 1 цикла гидрирования (1) и после 10-го цикла дегидрирования (2).

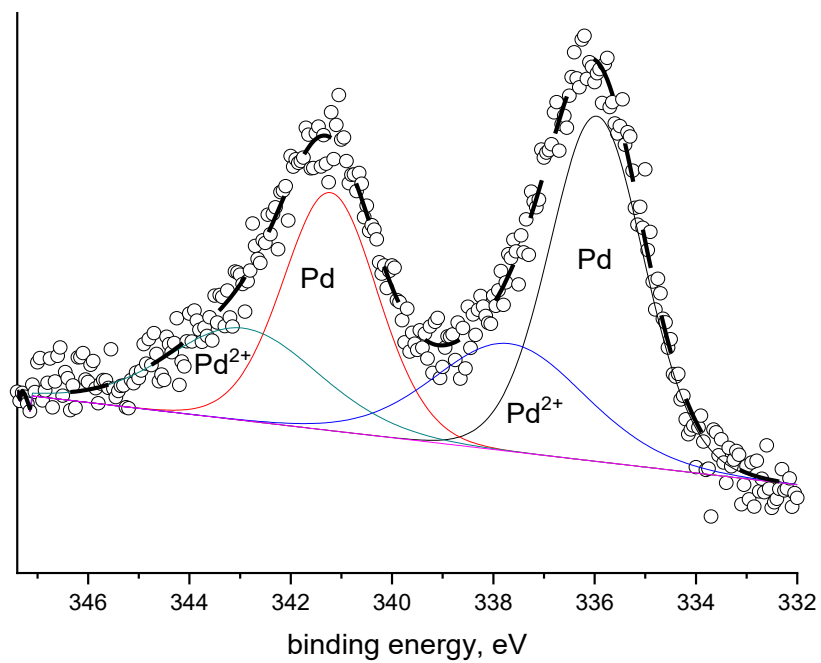
Как видно из рисунка 20, в результате гидрирования в сорбенте обнаруживаются фазы Pd, Mg, MgH_2 , MgO, а также наблюдается рефлекс $23,6^\circ$, идентифицируемый как отражение от плоскости графита. После 10-го цикла дегидрирования в образце наблюдается усиление линий соответствующих MgO, и линий соответствующих дополнительной фазы $\text{Mg}(\text{OH})_2$. С использованием метода РФЭС было проведено исследование состава частиц ОС-3. Результаты представлены на рис. 21.



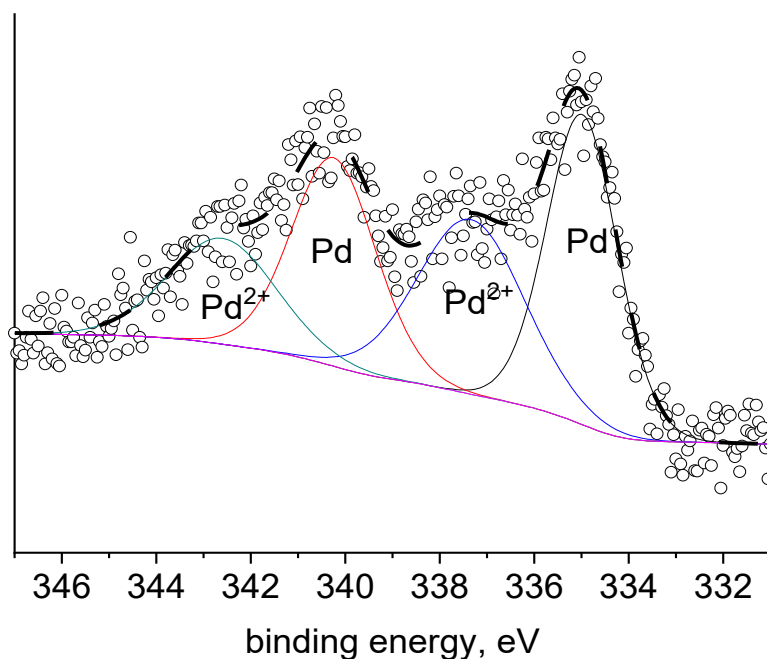
a)



6)



B)



г)

Рис. 21. РФЭС ОС-3: а) линия Mg2s до гидрирования;
 б) линия C1s до гидрирования; в) линия Pd3d3/2 до гидрирования;
 г) линия Pd3d3/2 до гидрирования после травления ионами аргона.

Математическое разложение линии Mg2s показывает наличие пиков Mg, MgO и Mg(OH)₂ с концентрациями 81,58 ат.%; 6,94 ат.% и 11,48 ат.%, соответственно. По линии Pd3d3/2 имеется дуплет линий, математическое разложение которых показывает наличие Pd⁰ и Pd²⁺ с концентрациями 64,74 ат.% и 35,27 ат.%, соответственно. Энергия связи 337,34 эВ показывает увеличение концентрации атомов Pd²⁺ при травлении образца. Это говорит о том, что химически связанные атомы палладия имеют большую концентрацию ближе к ядру частицы.

На рисунке 22 приведён график изменения весового содержания водорода в ОС-3 при 10-ти кратном циклическом гидрировании/дегидрировании.

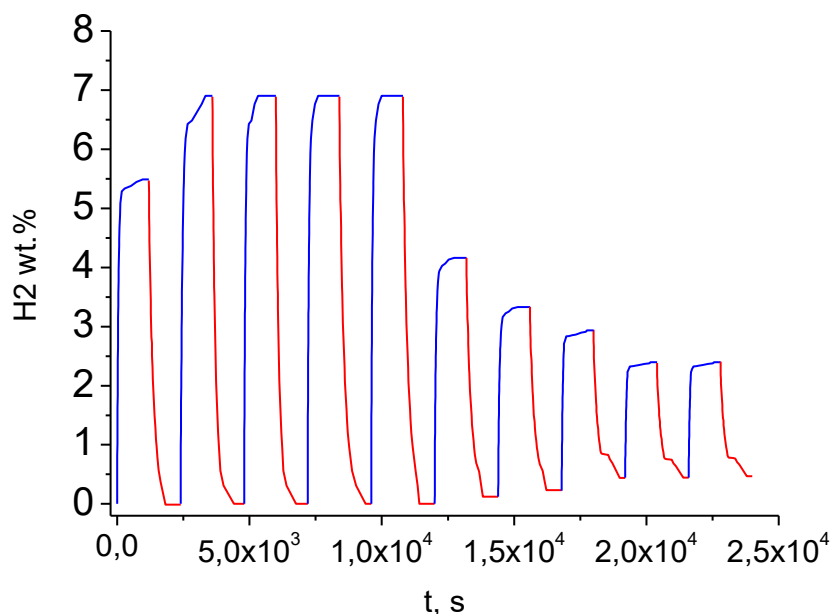


Рис. 22. График весового содержания водорода в ОС-3. Кривая роста весового содержания водорода при гидрировании окрашена синим цветом, кривая падения весового содержания водорода при дегидрировании — красным.

При циклическом гидрировании ОС-3 наблюдается максимальная сорбционная ёмкость уже после первого цикла, которая составляет 6,94 вес.% и остаётся постоянной до 5-ого цикла, после чего начинает снижаться. Был проведён РФА до и после гидрирования. В результате гидрирования в ОС-3 обнаружены фазы Pd, Mg, MgH_2 , MgO, а также наблюдается рефлекс $23,6^\circ$, идентифицируемый как отражение от плоскостей графита. После 10-го цикла дегидрирования в образце наблюдаются усиление MgO и дополнительная фаза $Mg(OH)_2$.

На рисунке 23 представлено схематичное изображение процессов, происходящих в ОС-3 при циклическом гидрировании.

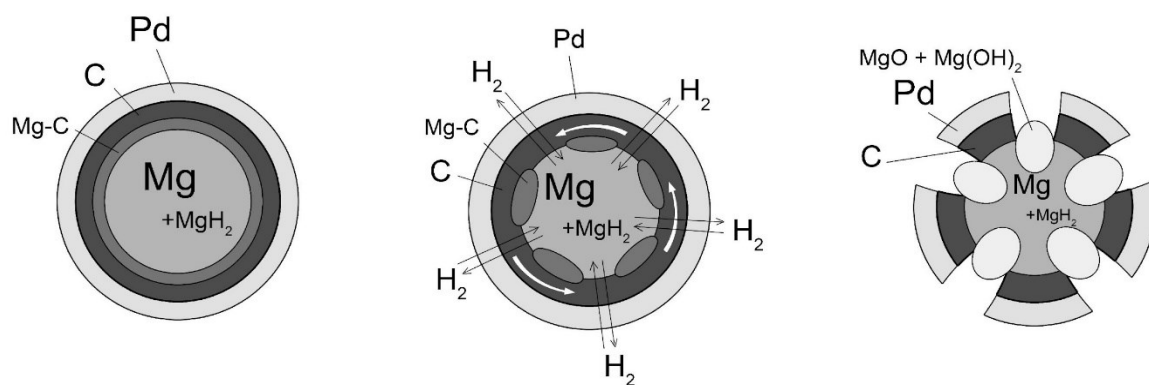


Рис. 23. Схематичное изображение процессов, протекающих при гидрировании/дегидрировании сорбента ОС-3.

Аналогично с ОС-2, после нулевого цикла десорбции, водород формирует каналы для движения через интерфейсный слой Mg@C . Далее в результате последовательного гидрирования/дегидрирования уменьшается контактная фаза и накапливаются дефекты углеродной оболочки, что в свою очередь приводит к разрушению палладиевой оболочки. В результате разрушения защитной оболочки, накопленные образцом примеси воды и кислорода оказывают отравляющее действие на сорбент, приводя к резкому снижению сорбционной ёмкости.



Рис. 24. СЭМ-изображение сорбента ОС-3 после падения ёмкости в результате последовательного гидрирования/дегидрирования в течении 10-ти циклов.

На рисунке 24 показано изображение частицы сорбента после падения ёмкости. На поверхности частицы наблюдаются трещины, что подтверждает вышеописанные соображения. Накопление дефектов в интерфейсных слоях частиц образца ОС-3 приводит к нарушению целостности защитного покрытия ядра магния. После чего его сорбционная ёмкость резко снижается.

В заключении приведены основные результаты диссертационного исследования:

1. Разработан и изготовлен лабораторный генератор плазмы на основе одноструйного плазматрона кГц-диапазона с системой стабилизации разряда газовым вихревым потоком и аксиальным магнитным полем, изменяющимся синфазно с током дуги (сокращённо ОГП-МВ). Система стабилизации позволяет локализовать дуговой разряда кГц-диапазона вдали от стенок канала, а также позволяет получить высокостабильный поток плазмы с управляемым диаметром плазменного потока в разрядном промежутке.

2. Исследования показали, что объём плазмы представляет собой набор коаксиальных слоёв с различной температурой. Изолирующий поток газа в канале стабилизации дуги также имеет различные температурные области. Из экспериментальных данных видно, что в изолирующем потоке газа происходит диссипация энергии теплового потока, идущего от плазменного объёма. Показано, что при увеличении радиуса разряда, радиальная протяжённость переходного слоя плазма-газ уменьшается.

3. Полученные данные легли в основу разработки способа синтеза частиц ядро-оболочка с использованием термически нестабильных металлоорганических комплексов. Данный способ позволил при синтезе частиц Mg@Ni увеличить их содержание в синтезируемой дисперсной системе Mg-

Ni с 10% до 35%. Благодаря дополнительному потоку вещества на поверхность частиц содержание частиц ядро-оболочка Mg@Pd было увеличено до 78 вес.%.

4. С помощью разработанной методики получены частицы со структурой ядро-оболочка типа Mg@C и (Mg@C)@Pd. Данные вещества обладают высокой сорбционной ёмкостью по водороду 5,12 вес.% и 6,94 вес.%, а также улучшенной кинетикой гидрирования. Образец сорбента, содержащий частицы (Mg@C)@Pd, имеет более низкую температуру сорбции и десорбции технического водорода, по отношению к исходному сорбенту магния, без покрытия. Температура гидрирования снижается с 430 °С до 380 °С, а температура дегидрирования с 500°С до 400 °С.

Таким образом, был разработан управляемый плазмохимический метод синтеза, позволяющий получать частицы ядро-оболочка. При этом возможен способ реализации покрытия легкоплавкого металла оболочкой из тугоплавкого. Разработано и изготовлено устройство, реализующее метод с использованием конденсации (закалки) в переходном диффузном слое плазма-газ. С помощью описанной методики получены порошки Mg@C и (Mg@C)@Pd, имеющие перспективные практические приложения в области водородной энергетики. Например, в качестве сорбентов для бортового хранения водорода. В дальнейшем такие частицы можно будет использовать для доочистки водорода, и прочих приложений водородной энергетики. Также предложенный в работе метод синтеза позволяет получать широкий спектр материалов ядро-оболочка для различных областей науки и техники.

Публикации автора по теме диссертации

1. Churilov G.N., Vnukova N.G., Nikolaev N.S., Glushenko G.A., Osipova I.V., Lopatin V.A., Komogortsev S.V., Velikanov D.A., Volochaev M.N. Nanodispersed powders of Fe-Ni particles with carbon shell // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. 2017. 10(4). P. 509-513.

2. Чурилов Г.Н., Николаев Н.С., Черепяхин А.В., Дудник А.И., Томашевич Е.В., Тренихин М.В., Булина Н.Г. Термоокисление углеродного конденсата, полученного в потоке ВЧ углеродной и углеродно-никелевой плазмы // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 2. С. 224-227.

3. Чурилов Г.Н., Николаев Н.С., Шичалин К.В., Лопатин В.А. Генератор плазмы с магнитно-вихревой стабилизацией и возможности его применения // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 1. С. 42-45.

4. Чурилов Г.Н., Финников К.А., Николаев Н.С. Альтернативное направление развития ракетных плазменных двигателей на основе кГц-разряда в электрическом и магнитном поле // Космические аппараты и технологии. 2018. Т. 2. № 4(26). С. 212-219. doi: 10.26732/2618-7957-2018-4-212-219. http://journal-niss.ru/archive_view.php?num=185 (входит в перечень ВАК).

5. Churilov G.N., Nikolaev N.S., Osipova I.V., Cherepakhin A.V., Nemtsev I.V., Velikanov D.A., Andyuseva V.G. Core-shell nanosize particles Mg@Ni: synthesis and properties // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. 2019. 12(1). P. 28–35.

6. Churilov G.N, Nikolaev N.S., Elesina V.I., Glushenko G.A., Isakova V.G., Tomashevich Ye.V. Obtaining particles with the structure Mg@C and (Mg@C)@Pd, their properties and stability in the hydrogenation/dehydrogenation processes // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. 47(11). P. 7299-7309. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.042>.

7. Патент 2727436. Российская Федерация, МПК C23C16/513.: Способ синтеза порошков со структурой ядро-оболочка № 2019124745: заявл. 01.08.2019: опубл. 21.07.2020 / Г.Н. Чурилов, Н.С. Николаев, В.Г. Внукова. – 12 с.

Список литературы

- 1 Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Вводный том I. Под редакцией академика В.Е. ФОРТОВА // МОСКВА «НАУКА» МАИК «НАУКА / ИНТЕРПЕРИОДИКА» 2000.
- 2 A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) Cleber Galvão Novaes, Marcos Almeida Bezerra, Erik Galvão Paranhos da Silva, Ana Maria Pinto dos Santos, Ivana Lago da Silva Romão, João Honorato Santos Neto // Microchemical Journal 128 (2016). 331–346.
- 3 Г.Н. Чурилов, А.Г. Суковатый, С.С. Мальцева, Н.В. Булина. Спектральные характеристики разряда килогерцового диапазона частот в синфазном магнитном поле. // Ред. Журн. прикладной спектроскопии, №6. Т.66. - Минск. 1999. С.863. - Деп. в ВИНТИ.
- 4 Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука. 1986. 205 с.
- 5 Смирнов Б М "Кластерная плазма", УФН. 2000. в. 170. С. 495–534.
- 6 Саммервилл Дж.А. Электрическая дуга (перевод с английского) М.-Л., Госэнергоиздат. 1962. 120 с.
- 7 Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин / К.П. Мищенко, А.А. Равдель. – Ленинград: Химия. 1974 г. – 200 с.
- 8 Щукин Е.Д. Колоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических вузов/ Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш.шк., 2004. 445 с.: ил..
- 9 Sakintuna, B. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review / B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. № 32. P. 1121–1140.
- 10 Chemistry and Technology of Surfactants / Edited by Richard J. Farn. — Blackwell Publishing Ltd, 2006. 315 p.
- 11 Клямкин, С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулирования водорода / С.Н. Клямкин // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 6. С. 49–55.

- 12 Атовмян, Л.О. Новые материалы для водородно-воздушных топливных элементов / Л.О. Атовмян, С.М. Алдошин, Ю.А. Добровольский, Б.П. Тарасов // Ежегодник ИПХФ РАН. 2006. Т. 3. С. 76–84.
- 13 P. Pei, M. B. Whitwick, S. Kureshi, M. Cannon, G. Quan, E. Kjeang. Hydrogen storage mechanism in transition metal decorated graphene oxide: The symbiotic effect of oxygen groups and high layer spacing // International Journal of Hydrogen Energy / Volume 45. Issue 11. 2020. P. 6713-6726.
- 14 Han D., Guo G., Yan Y., Li T., Wang B., Dong A. Pomegranate-like, carbon-coated Fe₃O₄ nanoparticle super particles for high-performance lithium storage // Energy Storage Materials. 2018. № 10. P. 32–39.
- 15 Kalambate P.K., Huang D.-Z., Li Y., Shen Y., Xie M., Huang Y., Srivastava A.K. Core@shell nanomaterials based sensing devices: A review // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2019. Vol. 115. P. 147-161.
- 16 Feng H.-P., Tang L., Zeng G.-M., Zhou Y., Deng Y.-C., Ren X., Song B., Liang C., Wei M.-Y., Yu J.-F. Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion // Advances in Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 267. P. 26-46.
- 17 X. Lai, J.E. Halpert, D. Wang Recent advances in micro-/nano-structured hollow spheres for energy applications: from simple to complex systems Energ Environ Sci. 5 (2012). P. 5604-5618.
- 18 J. Hu, M. Li, F. Lv, M. Yang, P. Tao, Y. Tang Heterogeneous NiCo₂O₄@polypyrrole core/sheath nanowire arrays on Ni foam for high performance supercapacitors J Power Sources. 294 (2015). P. 120-127.
- 19 H. Zhou, X. Li, T. Fan, F.E. Osterloh, J. Ding, E.M. Sabio Artificial inorganic leafs for efficient photochemical hydrogen production inspired by natural photosynthesis Adv Mater. 22 (2010). P. 951-956.
- 20 Райзер Ю.П. Физика газового разряда. - М.: Наука. 1987. 592 с.