

Сплавы палладия для водородной энергетики

Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина, Н. Р. Рошан

ГЕННАДИЙ СЕРГЕЕВИЧ БУРХАНОВ — доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН). Область научных интересов: материаловедение тугоплавких, редких и благородных металлов и сплавов.

НЕЛЛИ БОРИСОВНА ГОРИНА — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ РАН. Область научных интересов: материаловедение благородных металлов и сплавов.

НАТАЛЬЯ БОРИСОВНА КОЛЬЧУГИНА — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ РАН. Область научных интересов: материаловедение редкоземельных металлов и сплавов. E-mail natalik@ultra.imet.ac.ru

НАТАЛИЯ РОБЕРТОВНА РОШАН — старший научный сотрудник лаборатории физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Область научных интересов: материаловедение благородных металлов и сплавов.

119991 Москва, Ленинский просп., 49, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, тел. (495) 135-73-85, факс (495) 135-44-38, E-mail genburkh@ultra.imet.ac.ru

В связи с быстрым развитием водородной энергетики и ряда наукоемких технологий в различных отраслях промышленности усилился интерес к эффективным способам производства чистого водорода, из которых наиболее перспективным, производительным и наименее затратным является способ извлечения высокочистого водорода из промышленных газовых смесей, содержащих более 30% водорода, с помощью диффузии через металлические мембраны из палладиевых сплавов, проницаемость которых для других газов бесконечно мала (10^{-6} — 10^{-8} % (об.)).

Реальные потребности в дешевом чистом водороде варьируются в широких пределах — от нескольких $\text{м}^3/\text{ч}$ для портативных чистых источников энергии, до десятков и сотен $\text{м}^3/\text{ч}$ для экологически чистого наземного транспорта и стационарных источников энергии, десятков тысяч $\text{м}^3/\text{ч}$ для химической промышленности и металлургии и сотен тысяч $\text{м}^3/\text{ч}$ для стационарных крупных энергетических установок и водородных фабрик.

Основными характеристиками палладиевых мембран для выделения водорода из газовых смесей являются скорость проникновения водорода через мембрану, ее прочность и стойкость при эксплуатации. Использование чистого палладия ограничено существованием при температуре ниже 300°C и давлении 2 МПа α и β гидридных фаз, взаимные превращения которых приводят к разрушению диффузионных мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода. Поэтому задача создания механически прочных сплавов палладия с проницаемостью по водороду выше, чем у чистого палладия, очень актуальна.

Интерес к мембранам из сплавов палладия значительно вырос за последнее десятилетие. Несмотря на большое количество публикаций в научной литературе, патентов и рекламных проспектов фирм, проблема создания промышленных мембранных разделителей в

настоящее время еще далеко не решена в связи с отсутствием высокопроизводительных палладиевых сплавов.

Эффективные мембранные сплавы должны обладать высокой удельной водородопроницаемостью, низкой склонностью к дилатации при насыщении водородом, высокой стойкостью в коррозионно-активных газах и прочностью при эксплуатации в диапазоне температур 300 — 800°C . Так как мембраны — это фольга и трубки микронных размеров, сплавы должны быть высокопластичными.

Изыскание оптимальных составов сплавов привело к систематическому исследованию структуры, физико-химических, механических свойств сплавов палладия и их водородопроницаемости. Учитывая требования к функциональным мембранным материалам, поиски эффективных сплавов должны ограничиваться областями твердых растворов на основе палладия.

Анализ взаимодействия палладия с металлическими элементами указывает на образование широких областей твердых растворов на основе палладия со многими элементами Периодической системы. В палладии хорошо растворяются как тугоплавкие металлы (W, Mo, Ta, Re, Nb, Ru и др.) так и легкоплавкие (Sn, Mg, Li, In, Bi, Pb и др.).

Интересной особенностью палладия явилось образование широких областей твердых растворов (до 10—15% (масс.)) со всеми редкоземельными металлами, за исключением лантана и неодима (до 2% (масс.)). Сплавы палладия с металлами с изоморфной ему решеткой (Ni, Co, Fe, Au, Ag, Cu и др.) кристаллизуются с образованием непрерывных твердых растворов. Леггирующие элементы с гексагональной структурой сильнее упрочняют палладий, но также сильнее понижают его пластичность, чем металлы с кубической структурой.

Широкие области твердых растворов на основе палладия, характерные для двойных систем, сохраня-

Таблица 1

Относительные коэффициенты проницаемости некоторых сплавов палладия при 500 °С [3]

Легирующая добавка	Содержание, % (масс.)	$P_{\text{сплав}}/P_{\text{Pd}}$
Ag	10	1,48
	20	1,65
	30	1,78
	40	1,77
Au	5	2,00
	10	2,17
	15	2,09
	20	2,00
Pt	10	1,22
	20	0,56
Rh	5	1,35
	10	0,87
Ru	4,5	1,4
Ru-In	0,5-6,0	2,8
Ag-Ru	30-2	1,17
Ag-Rh	19-1	2,6
Ag-Au-Pt-Ru-Al	10-1-0,1-0,1-0,1	2,4

Примечание. В случае 100 % Pd $P_{\text{сплав}}/P_{\text{Pd}} = 1$.

ются и в тройных системах. Легирование палладия в области твердых растворов сопровождается повышением твердости и предела прочности в 1,5–2 раза, в 2–2,5 раза возрастает температура начала рекристаллизации палладия.

Большое значение при изготовлении сплавов имеет чистота палладия по газообразующим примесям. Так как палладий склонен к внутреннему окислению и образованию сложных примесных включений в кристаллической решетке, то для получения качественных сплавов большое значение имеет как химическая чистота исходных компонентов, так и возможность сохранения чистоты в конечном продукте, что зависит от способа изготовления сплавов. Вакуумноплавленные сплавы палладия, чистые по примесям внедрения, сохраняют хорошую пластичность ($\delta > 20\%$), что позволяет методом холодной прокатки с промежуточным вакуумным отжигом получать фольгу и трубки микронных размеров [1, 2].

Легирование палладия влияет на диффузию водорода внутри мембраны, на скорость растворения и выделения атомов водорода, на рекомбинацию и диссоциацию молекул и, в меньшей степени, на адсорбцию и десорбцию. В результате легирования палладия изменяется температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового гидридного перехода и коэффициент проницаемости водорода по отношению к чистому палладию. В табл. 1 приведены коэффициенты проницаемости некоторых сплавов палладия относительно чистого палладия.

Классической основой для разработки материала диффузионного фильтра водорода явились сплавы системы палладий–серебро, в которых проницаемость водорода изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра 15–

25% (масс.). На основе этой системы были разработаны многокомпонентные сплавы серии В, из которых сплав В1 состава (% (масс.) легирующих элементов): 15Ag, 3Au, 0,6Pt, 0,6Ru, 0,2Al был внедрен в промышленность на Екатеринбургском заводе ОЦМ. Сплав В1 имеет довольно высокую удельную водородопроницаемость ($1,8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}^{0,5*})$ при 600 °С), достаточные прочность (σ_B (отожженный) = 45 кг/мм²) и пластичность ($\delta = 24\%$), низкую дилатацию при работе в атмосфере водорода [4].

Концентрационная дилатация, увеличение объема мембраны в результате растворения в ней водорода, приводит к возникновению концентрационных напряжений и разгерметизации мембран.

Большое количество серебра в сплавах снижает чистоту продифундировавшего водорода, не позволяет снизить точку росы ниже –70 °С и отравляет мембрану. Довольно частые отказы в работе капилляров и мембран из сложнелегированного сплава В1 связаны, вероятнее всего, с неравномерным распределением легирующих элементов.

Наши систематические исследования направлены на разработку технологичных сплавов, не содержащих серебра, с увеличенным коэффициентом проницаемости водорода по сравнению с нелегированным палладием, коррозионностойких, механически прочных и стабильных при работе в среде водорода при температурах до 700 °С.

Анализ результатов исследований показывает, что изменение водородопроницаемости при легировании прямо не зависит от изменения параметров решетки палладия. Например, добавки рутения, индия, свинца и редкоземельных металлов увеличивают водородопроницаемость палладиевой фольги, а олово и медь замедляют скорость переноса водорода через мембраны [5].

Добавки меди приводят к падению водородопроницаемости, однако в области концентраций 39–43% (масс.) меди, при 600 °С в твердом состоянии наблюдается образование упорядоченных структур и имеет место скачок проницаемости. Нами были изготовлены сплавы с 38, 40 и 42% (масс.) меди. Из них получена фольга толщиной 100 мкм. Твердость сплавов составила 58–61 кг/мм². Водородопроницаемость сплава Pd, содержащего 40% (масс.) Cu в зависимости от температуры приведена в табл. 2.

Сильно возрастает водородопроницаемость при легировании палладия свинцом. Растворимость свинца в палладию при температуре эвтектики (1200 °С) составляет 20% (масс.). Нами были изготовлены сплавы во всей области твердых растворов, получена фольга толщиной 100 мкм, измерены твердость и удельная водородопроницаемость. Добавки свинца сильно упрочняют палладий, незначительно снижая пластичность. Твердость сплава Pd–5Pb составила 33 кг/мм², а твердость сплава Pd–20Pb — 64 кг/мм². Удельная водородопроницаемость сплавов в зависимости от температуры и состава приведены в табл. 2. Максимальной водородопроницаемостью обладают сплав с 8% (масс.) Pb. Как видно из таблицы, водородопроницаемость сплавов Pd–40Cu и Pd–8Pb превышает

* Концентрация водорода в мембранном сплаве пропорциональна корню квадратному из давления.

Таблица 2

Удельная водородопроницаемость* через мембраны из различных сплавов, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}^{0,5})$

Сплав, %(масс.) легирующих элементов	Температура, °С					
	350	400	450	500	550	600
В1 [4]	0,85	1,0	1,2	1,33	1,53	1,75
Pd-6In-0,5Ru	1,03	1,23	1,50	1,71	1,88	2,21
Pd-5Pb	1,35	1,63	1,7	1,9	2,3	2,5
Pd-8Pb	1,6	1,8	2,1	2,3	2,5	2,7
Pd-16Pb	1,4	1,5	1,98	2,2	2,4	2,5
Pd-20Pb	1,21	1,3	1,48	1,71	1,9	2,05
Pd-40Cu	1,6	1,7	2,0	2,3	2,9	3,2

* Измерена на мембране толщиной 1 мм

водородопроницаемость промышленного сплава В1 в интервале температур 300–600 °С.

Для нахождения сплавов с повышенной водородопроницаемостью были исследованы также системы палладий-индий и палладий-индий-рутений, а именно, сплавы палладия с индием (3 и 6%(масс.)), легированные рутением от 0,5 до 3%(масс.). Введение рутения в палладий-индиевую основу повышает прочностные свойства сплава, но неоднозначно влияет на водородопроницаемость. Наибольшей водородопроницаемостью обладает сплав Pd с 6%(масс.) In, но при работе в атмосфере водорода его проницаемость сильно падала за счет обогащения поверхности мембраны индием [6].

Оптимальным сочетанием свойств — прочности, пластичности, водородопроницаемости и коррозионной стойкости — обладает сплав Pd с 6%(масс.) In и 0,5%(масс.) Ru. Он по прочности сравним с промышленным сплавом В1 (σ_B (отожженный) = 41 кг/мм²), но более технологичен (δ = 26%) при изготовлении из него тонкостенных полуфабрикатов, а по стабильности структуры и значениям водородопроницаемости в интервале температур 500–800 °С превосходит В1. Сплав выдерживает длительную работу в атмосфере водорода без изменения состава поверхности, стоек к термоциклированию и агрессивным газам (CH₄, CO, CO₂, H₂S и др.). С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что мембраны из сплава Pd с In (6%(масс.)) и Ru (0,5%(масс.)), подвергнутые термоциклированию в атмосфере водорода, кислорода и углеводородов при 450–650 °С не подвергаются коррозии. Глубина проникновения кислорода и углерода не превышает 30–50 Å. После обработки водородом мембрана полностью восстанавливает свои свойства. Аппараты с мембранами из этого сплава испытаны с положительными результатами в процессе выделения водорода из газов риформинга, в производстве капролактама и при гидрогенизационной очистке нефтепродуктов от серы [7]. Его удельная водородопроницаемость в зависимости от температуры приведена в табл. 2.

В качестве перспективных материалов для диффузионных мембран были исследованы сплавы палладия с добавками до 2%(масс.) La, Nd, Y, Sm. Введение редкоземельной добавки в 1,5–2 раза повысило водородопроницаемость палладия в области температур

450–700 К, изменило соотношение α , β гидридных фаз в сплавах и незначительно сместило температуру $\alpha \leftrightarrow \beta$ гидридного перехода палладия в область более высоких температур [8].

Сплавы палладия с самарием представляют несомненный научный интерес с точки зрения влияния специфической структуры самария на свойства палладия. Из всех РЗЭ самарий оказывает максимальное упрочняющее действие при сохранении пластичности, близкой к пластичности чистого палладия. Во всем интервале твердых растворов (самария до 11,3%(масс.)) сохраняется пластичность, близкая к чистому палладию (δ около 30%), а прочность по сравнению с палладием возрастает в 4 и 4,5 раза (от 20 для палладия до 80 и 90 кг/мм² для сплавов Pd с Sm, содержащих соответственно 3,7 и 11,3%(масс.) Sm). Механические характеристики сплавов Pd–Sm почти не зависят от температуры, при 200 °С происходит незначительное снижение прочности и пластичности сплавов.

Водородопроницаемость сплавов Pd–Sm при температуре 250 °С изменялась от 2 для сплава Pd с 3,7%(масс.) Sm до 3,5 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}^{0,5})$ для сплава Pd с 11,3%(масс.) Sm [8]. Водородопроницаемость сплавов палладия с самарием была измерена проточным методом с применением катарометра [9].

Несмотря на высокие прочностные свойства, пластичность и водородопроницаемость, повышенная окисляемость двойных сплавов палладия с самарием препятствует их непосредственному использованию в качестве материалов диффузионных фильтров при работе до 700 °С.

Легирование палладия лютецием представляло интерес для создания материалов для диффузионных фильтров, в связи с тем, что лютеций является наиболее коррозионностойким среди редкоземельных металлов и по нашим данным имеет самую высокую растворимость в палладии — 25%(масс.) при температуре эвтектики (1326 °С) [10]. Лютеций, как и все РЗЭ, повышает твердость палладия при сохранении достаточной пластичности.

Нами были изучены механические свойства и водородопроницаемость сплавов палладия с добавками лютеция от 3 до 16%(масс.). Водородопроницаемость измерялась на фольге из сплавов палладий-лютеций толщиной 100 мкм, полученной путем холодной прокатки с промежуточными вакуумными отжигами. Максимальной прочностью и водородопроницаемостью обладает сплав с 8%(масс.) Lu.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии была исследована коррозионная стойкость сплава палладия с 8,4%(масс.) лютеция после циклической обработки воздухом и водородом при 450 °С в течение 8 ч (цикл — одночасовые обработки водородом и воздухом, последняя обработка водородом). Было показано, что при контакте с воздухом поверхность фольги окисляется на довольно большую глубину (более 300 Å), но обработка водородом позволяет восстановить соотношение Lu/Pd, близкое к исходному.

Сплавы палладия с лютецием (оптимальный состав Pd–Lu 8%(масс.)) высокопроницаемы для водорода, технологичны, обладают коррозионной стойкостью и могут служить основой для создания фильтрующих элементов. Основным недостатком этих сплавов — высокая стоимость и дефицитность лютеция.

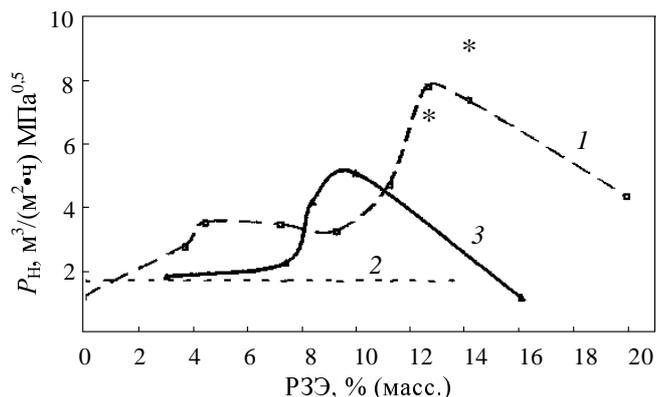


Рис. 1. Скорость переноса водорода (водородопроницаемость) P_{H_2} сплавов палладия при 300 °С в зависимости от содержания легирующего редкоземельного компонента:

1 — Sm; 2 — Pd-In-Ru; * — Harap. Sm; 3 — Lu

Зависимость скорости переноса водорода (водородопроницаемости) от содержания РЗЭ при 300 °С приведены на рис. 1. Видно, что достаточно высокую проницаемость при данной температуре имеет сплав Pd-(8–9)Lu [11].

В последние годы в литературе появился ряд сообщений о высокой водородопроницаемости сплава палладия с иттрием (оптимальное содержание иттрия — 7%(масс.)). Природа этого явления не объясняется [12]. Поэтому изучение сплавов системы палладий—итрий в области твердых растворов представляет как практический, так и теоретический интерес.

Диаграмма состояния сплава палладий—итрий представляет собой сложную систему с семью промежуточными фазами. Максимальная растворимость иттрия в палладии при 1200 °С (температура эвтектики) составляет примерно 12%(масс.).

Как было указано выше, для получения качественных сплавов большое значение имеет химическая чистота исходных компонентов, особенно РЗМ. Для изготовления сплавов палладия с иттрием нами были использованы исходные металлы высокой чистоты: палладий — 99,95%(масс.), итрий двойной дистилляции — 99,96%(масс.). Электродуговой плавкой в защитной атмосфере были приготовлены сплавы палладия с 6, 8 и 10%(масс.) иттрия и 0,5%(масс.) металла VIII группы. Металл VIII группы вводили как стабилизирующую добавку. Для всех сплавов были измерены механические свойства и водородопроницаемость. Перед измерением водородопроницаемости фольгу проверяли на герметичность с использованием диффузионных ячеек.

Водородопроницаемость фольги была измерена на оригинальном стенде, основным элементом которого является волюмометрическая измерительная ячейка с диаметром рабочей поверхности мембраны 20 мм. Значения удельной водородопроницаемости в зависимости от состава сплава и температуры измерения приведены в табл. 3, а графическая зависимость водородопроницаемости различных сплавов от температуры показана на рис. 2.

Установлено, что водородопроницаемость сплавов палладия с иттрием в зависимости от температуры в 2–3 раза превышает водородопроницаемость широко

Таблица 3

Удельная водородопроницаемость сплавов палладия с иттрием в зависимости от температуры, $m^3/(m^2 \cdot ч \cdot МПа^{0,5})$

Состав сплава, % (масс.) легирующего элемента	Температура, °С					
	350	400	450	500	550	600
Pd-6Y	4,8	4,9	5,0	5,2	5,5	5,8
Pd-8Y	3,3	3,8	4,0	4,1	4,2	4,3
Pd-10Y	2,5	3,0	3,3	3,7	3,8	4,0
Pd-6Y-0,5M _{VIII}	3,1	3,2	3,4	3,7	3,8	3,9
Pd-8Y-0,5M _{VIII}	3,6	4,0	4,3	4,4	4,5	4,7
Pd-6In-0,5M _{VIII}	1,0	1,2	1,5	1,7	1,9	2,2
Pd-23Ag	1,6	1,9	2,3	2,9	3,0	3,4

используемого зарубежного сплава Pd-23Ag и сплава Pd-6In-0,5Ru. Нестабильность работы двойных сплавов Pd-Y в атмосфере водорода была преодолена введением добавок металла VIII группы. Так, сплав оптимального состава Pd-8Y-M_{VIII} в отожженном состоянии имеет твердость порядка HV = 75 кг/мм², $\sigma_b = 58$ кг/мм² и $\delta = 20\%$. Его удельная водородопроницаемость в зависимости от температуры в 1,5–2 раза превышает водородопроницаемость сплава Pd-23Ag и составила от 3,6 до 4,7 $m^3/(m^2 \cdot ч \cdot МПа^{0,5})$ соответственно при 300 и 600 °С.

Высокая водородопроницаемость в сочетании с хорошими механическими свойствами делает сплавы Pd-Y-M_{VIII} перспективными материалами для использования в диффузионных очистителях водорода большой производительности [13, 14].

Использование мембран из изученных сплавов палладия с рутением, индием и РЗЭ не только для диффузионной очистки водорода, но и в качестве мембранных катализаторов в процессах жидкофазного гидрирования позволило создать малооперационные,

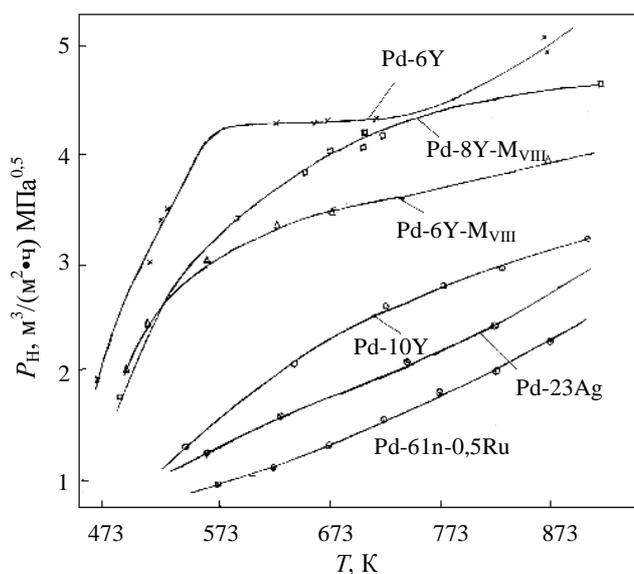


Рис. 2. Температурные зависимости водородопроницаемости различных сплавов на основе палладия

энергосберегающие и высокопроизводительные технологические процессы с минимальным количеством отходов.

Мембранные катализаторы выполняют в мембранных реакторах роль фильтрующих элементов для извлечения водорода из отходящих технологических газов различных производств (содержание водорода до 30%(об.)) и одновременно роль катализаторов для получения особо чистых веществ в процессах жидкофазного гидрирования. Это фармацевтические препараты, витамины, биологические красители, фото и химреактивы, душистые вещества и т.д.

Мембранный реактор с плоскими фильтрующими элементами из тонкой вакуумноплотной фольги из сплавов палладия (Pd—In—Ru) успешно выдержал испытание по извлечению водорода особой чистоты из продуктов плазмохимического пиролиза метана, при гидрировании жидких растительных масел в твердые жиры (саломасы) пищевого и косметического назначения, при получении линалоола (душистого вещества и сырья для синтеза цигерола — лекарственного препарата от ожогов) жидкофазным гидрированием дегидролиналоола (сплав Pd—Ru) [15, 16].

Выводы

Задача получения дешевого высокочистого водорода в промышленном масштабе требует разработки высокопроизводительных мембранных сплавов для диффузионных очистителей водорода и мембранно-каталитических реакторов с более высокими технико-экономическими показателями по сравнению с существующими. Такие сплавы должны обладать целым комплексом свойств. Помимо высокой водородопроницаемости и прочности при эксплуатации в диапазоне температур 300—700 °С, высокой пластичности (на сегодняшний день это вакуумноплотные фольги толщиной 20—30 мкм) они должны иметь низкую склонность к дилатации при насыщении водородом, высокую коррозионную стойкость в агрессивных газах, устойчивость к термоциклированию в зависимости от температуры, давления и состава водородосодержащих газовых смесей.

Исходя из результатов наших исследований водородопроницаемости, прочности и пластичности, наиболее перспективными являются сплавы на основе систем палладий—индий—рутений, палладий—РЗЭ и палладий—РЗЭ—М_{VI}II.

Оптимизация высокопроизводительных мембранных сплавов невозможна без комплексного испытания мембран. Результаты таких испытаний должны обеспечить получение всех необходимых данных для оценки производительности мембран и мембранных элементов и ресурса их работоспособности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН, программа № 8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975, 278 с.
2. Благородные металлы. Справочник. Под. ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984, 592 с.
3. Мищенко А.П. В сб.: Металлы и сплавы как мембранные катализаторы. М.: Наука, 1981, с. 56—74.
4. Гольцов В.А. Вопр. атом. науки и техн. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Атомиздат, 1978, вып. 1, с. 217.
5. Рошан Н.Р., Полякова В.П. В сб.: Металлические монокристаллы. М.: Наука, 1990, с. 345—357.
6. Рошан Н.Р., Мищенко А.П., Парфенова Н.И. и др. В сб.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. Редкоземельные и благородные металлы. М.: Наука, 1983, с. 188—192.
7. Мищенко А.П., Грязнов В.М., Рошан Н.Р. и др. Тез. Рос. конф. «Мембраны-95». Москва, 1995, с. 193.
8. Аверцева И.Н., Рошан Н.Р., Мищенко А.П. В сб.: Высокочистый водород — процессы получения и использования. Свердловск: Ур. отд. АН СССР, 1989, с. 46—47.
9. Мищенко А.П., Грязнов В.М. Ж. физ. химии, 1971, т. 35, № 4, с. 953—955.
10. Бурханов Г.С., Илюшин А.С., Кольчугина Н.Б. и др. Металлы, 1999, № 6, с. 111—114.
11. Мищенко А.П., Рошан Н.Р., Кореновский Н.Л. и др. Тез. Рос. конф. «Мембраны-95». Москва, 1995, с. 142.
12. Wileman R.C.J., Doyle D., Harris I.R. Zeit. Phys. Chem., Neue Folge, 1989, Bd. 184, S. 797—802.
13. Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Кореновский Н.Л. и др. Тез. Рос. конф. «Мембраны-2004». Москва, 2004, с. 151.
14. Burkhanov G.S., Roshan N.R., Kolchugina N.B., Korenovskii N.L. J. Guangdong Non-Ferrous Metals, 2005, v. 15, № 2—3, p. 409—413.
15. Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Бурханов Г.С. и др. Тез. Рос. конф. «Мембраны 2001». Москва, 2001, с. 25.
16. Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р. и др. Тез. Рос. конф. «Мембраны 2001». Москва, 2001, с. 218.