

## НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.762. 2:669.294+661.665.2.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ТАНТАЛА РЕАКЦИЕЙ ТАНТАЛА С ТОЛУОЛОМ

© 2022 г. В. Н. Колосов<sup>1,\*</sup>, М. Н. Мирошниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Апатиты, Россия

\*E-mail: v.kolosov@ksc.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 15.12.2021 г.

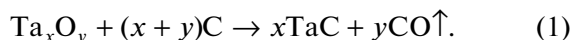
Принята к публикации 07.01.2022 г.

Исследован процесс получения порошков карбидов тантала с использованием в качестве прекурсора танталового порошка, а в качестве источника углерода паров толуола. При использовании магния в качестве *in situ*-раскислителя тантала в температурном интервале 650–850°C получены порошки карбидов тантала TaC и Ta<sub>2</sub>C. Удельная поверхность порошков находится на уровне 8–25 м<sup>2</sup>/г. Средние размеры кристаллитов карбидов составляют 7–16 нм. Порошки характеризуются мезопористой структурой.

DOI: 10.56304/S1992722322040136

#### ВВЕДЕНИЕ

Карбиды тантала характеризуются высокими твердостью и температурой плавления [1], хорошей стойкостью к окислению и химическому воздействию [2, 3], высокой электронной проводимостью [4] и каталитической активностью [5, 6]. Благодаря этим свойствам они имеют широкий спектр промышленного применения. Обычно карбиды тантала получают с использованием графита или аморфного углерода в твердофазной реакции науглероживания с танталом или оксидом тантала [7]. Процесс идет при температурах 1550–1750°C в атмосфере водорода или в вакууме по реакции



Метод является энергоемким, а размеры частиц полученных продуктов находятся в диапазоне десятков микрометров. Снижение размера частиц с микронного до субмикронного или нанометрового диапазона дает дополнительные преимущества, такие как упрощенная обработка порошка после синтеза и снижение температуры спекания. Кроме того, производство керамических материалов из порошков с субмикронными или наноразмерными зернами способствует улучшению таких механических характеристик керамики, как прочность, твердость и ударная вязкость [8].

Известны методы получения субмикронных и нанокристаллических порошков карбида тантала, включающие в себя золь-гель-синтез, плаз-

менные методы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и механосинтез [9–14]. Каждый из них наряду с достоинствами имеет определенные недостатки с точки зрения стоимости, качества продукта или безопасности процесса. Золь-гель-метод получения карбидов основан на использовании металлоорганических соединений-прекурсоров [9]. Суть метода заключается в получении тантал-углеродсодержащего геля путем гидролиза алкоксидов тантала в присутствии фенолформальдегидной смолы в спирте. Получение алкоксида тантала происходит при взаимодействии пентахлорида тантала с *n*-амиловым спиртом. Гидролиз проводят раствором этанола в воде. Затем полученный гель сушат и подвергают предварительной карбонизации при 400–450°C в условиях динамического вакуума и проводят синтез карбида тантала при 850–1200°C в вакууме. При синтезе наноразмерных порошков TaC с использованием метода высокочастотной плазмы также используют дорогостоящие металлоорганические прекурсоры [11]. Другими недостатками этого метода являются использование газообразного водорода и необходимость выполнять подготовку прекурсоров в перчаточном боксе. Метод СВС предполагает быстрый процесс изготовления карбидов тантала [12, 13]. Однако он имеет ограничения, обусловленные характером периодического процесса и сложностью его управления из-за слишком короткого времени реакции. В [14] использовали механохимический процесс для получения ультратонких порошков

TaC, в котором оксид тантала и порошок углерода размалывали в течение 24 ч, а затем проводили синтез карбида при 900–1100°C в течение нескольких часов. Недостатками этого метода являются долговременное потребление энергии и риск загрязнения полученного продукта материалами измельчающей среды.

Для получения порошков карбидов тантала с развитой поверхностью также используют метод температурно-программируемых реакций (ТПР) науглероживания металла или его оксида смеси водорода и углеводородных газов [5, 6, 15, 16]. Его недостатком является то, что для получения воспроизводимых характеристик конечного продукта следует контролировать много параметров процесса. Кроме того, при получении карбидов методом ТПР используют горючие и взрывоопасные газы.

Ранее была показана возможность синтеза карбида молибдена Mo<sub>2</sub>C [17] и карбида вольфрама WC [18] науглероживанием порошков молибдена и вольфрама продуктами пиролиза органической жидкости (ОЖ) – этилового спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). По сравнению с традиционным методом синтеза этих карбидов путем твердофазных реакций температура процесса ниже на 500–700°C. По отношению к синтезу карбидов методом ТПР способ является более простым и безопасным.

Цель настоящей работы – изучение возможности синтеза карбида тантала науглероживанием порошка тантала продуктами пиролиза ОЖ. В качестве ОЖ выбран толуол (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), который является доступным реагентом, и его химическая формула не содержит кислорода.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

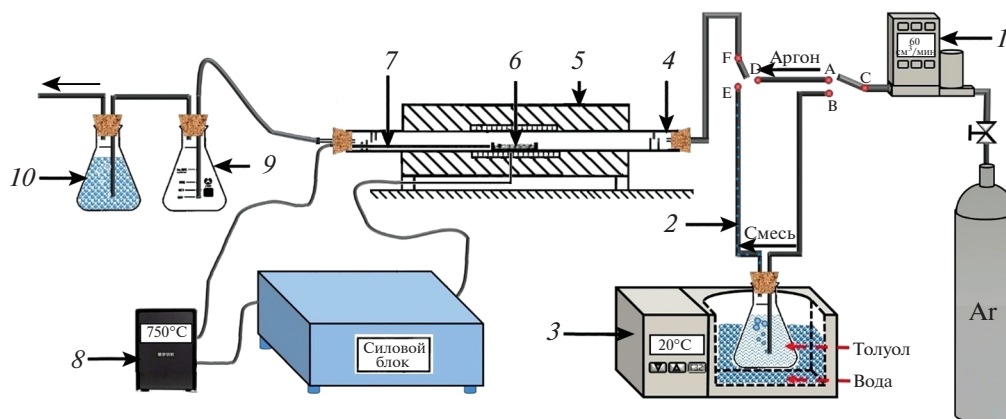
В качестве прекурсора использовали мезопористые порошки Ta, полученные магниетермическим восстановлением танталатов [19]. Удельная поверхность прекурсоров составляла 19 и 63 м<sup>2</sup>/г. Источник углерода – C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> “ч.д.а.”. Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Установка представляет собой кварцевую трубку-реактор 4, в которую помещают кварцевую лодочку с металлическим порошком 6. Нагрев осуществляется трубчатой печью 5, температура контролируется термопарой 7. Инертный газ (аргон “вч”), несущий пары толуола в зону реакции, подается из баллона через трубопровод 2. Скорость подачи аргона регулируется ротаметром 1. Диаметр кварцевой трубки-реактора 22 мм. Рабочая зона печи составляет 70 мм. Процесс науглероживания тантала вели при температуре (T) 650–850°C в течение времени (t) 1–3 ч. Продукты реакции охлаждали в печи до комнат-

ной температуры в атмосфере аргона. Масса загружаемого прекурсора составляла 0.6 г. Измерения масс проводили при комнатной температуре на лабораторных весах ВМР 200 (Россия) с погрешностью ±1 × 10<sup>-4</sup> г. Порошок тантала нагревали в проточной атмосфере аргона (40 см<sup>3</sup>/мин) до температуры науглероживания, затем поток аргона направляли в колбу с жидким толуолом. Скорость потока аргона (V<sub>Ar</sub>) в процессе науглероживания составляла 50–80 см<sup>3</sup>/мин. Температуру поддерживали на уровне 20.0 ± 0.3°C. При этом парциальное давление его пара составляло 2.9 ± 0.1 кПа.

Фазовый состав продуктов реакции определяли на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (Япония) (CuK<sub>α</sub>-излучение). Идентификацию фаз осуществляли по базе дифрактометрических данных PDF-4 ICPDS-ICCD 2021. На приборе Micromeritics TriStar II 3020 (США) измеряли удельную поверхность адсорбционным статическим методом БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) и параметры пористости – методом ВJН (метод Barrett–Joyner–Halenda). Средний размер кристаллитов карбидов тантала (d) оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера [20].

## ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПИРОЛИЗУ ТОЛУОЛА

Газофазные реакции, протекающие при пиролизе толуола, исследовали в [21–25]. Как и при пиролизе других циклических ароматических соединений, при разложении C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> основными продуктами являются углеводороды с меньшим числом атомов углерода [21, 22]. Выход газов при пиролизе толуола в температурном интервале 650–850°C приведен на рис. 2. Видно, что при изменении температуры в этом интервале общий выход газов постепенно повышается с 58 до 88 мас. %. При высоких температурах в процессе газификации толуол в значительной степени может быть расщеплен на водород (H<sub>2</sub>) и углеводородные газы, такие как метан (CH<sub>4</sub>), этилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) и пропан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). При пиролизе толуола в рассматриваемом температурном интервале из углеводородных газов больше всего составляет выход C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. При 800°C его доля в газовой смеси составляет 52 мас. %. При повышении температуры с 650 до 850°C выход C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> монотонно снижается с 18 до 9.7 мас. %. В то же время доля H<sub>2</sub> и наиболее легкого углеводородного газа CH<sub>4</sub> увеличивается соответственно с 1.7 до 12.1 и с 5.8 до 23.8 мас. %. При температуре выше 850°C основными газовыми продуктами разложения толуола являются CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [25]. Из анализа литературных данных следует, что при использовании продуктов пиролиза толуола для синтеза карбидов тантала непосредственными источниками углерода будут газы



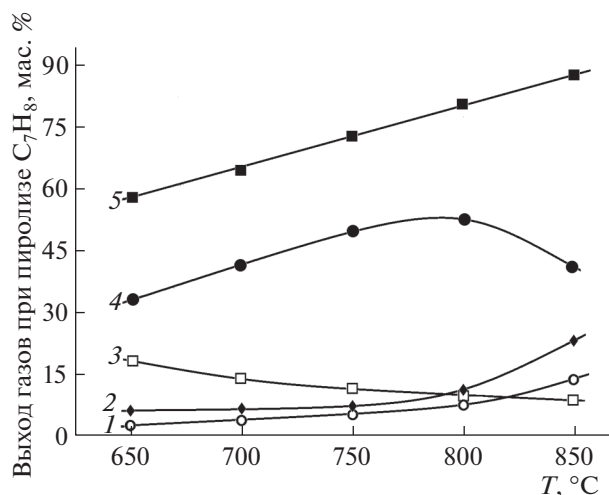
**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – ротаметр, 2 – трубопровод толуола, 3 – термостат для толуола, 4 – трубка-реактор, 5 – трубчатая печь, 6 – кварцевый тигель, 7 – термопара, 8 – термометр, 9 – буферная емкость, 10 – водяной затвор.

$\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Массовое отношение между ними в науглероживающей смеси будет зависеть от температуры процесса.

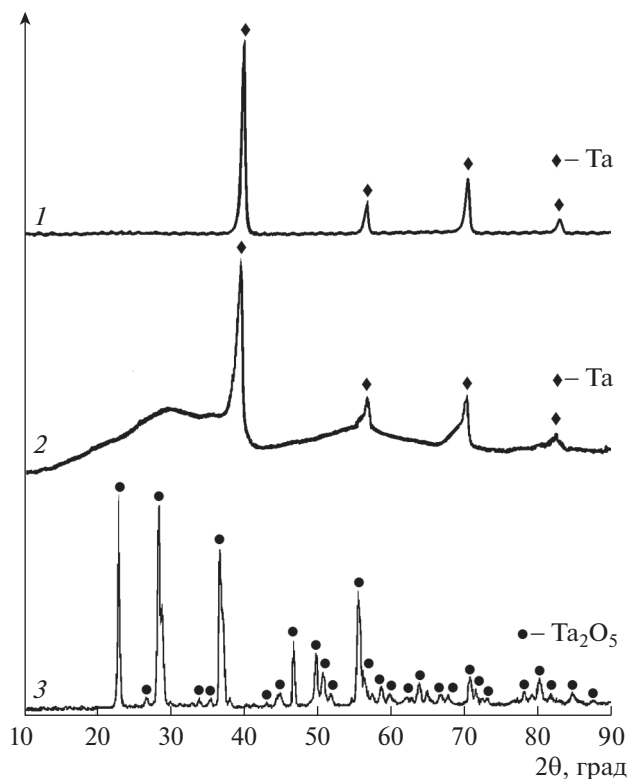
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены дифрактограммы исходных танталовых порошков и после науглероживания. Видно, что конечный продукт представляет собой пентаоксид тантала  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Он являлся единственным продуктом реакций при варьировании температуры науглероживания в интервале  $650\text{--}850^\circ\text{C}$  независимо от удельной поверхности прекурсора. Образование  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  обусловлено наличием значительного количества кислорода в исходных танталовых порошках. Известно, что на

воздухе поверхность металлического тантала всегда покрывается слоем естественного аморфного оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  толщиной  $\sim 2$  нм [26]. Это означает, что в 1 г порошка с поверхностью  $1\text{ м}^2$  содержится 0.3 мас. % кислорода. На присутствие большого количества поверхностного оксида указывает аморфная составляющая в области углов  $2\theta$  от  $10^\circ$



**Рис. 2.** Выход газов при пиролизе толуола в зависимости от температуры: 1 –  $\text{H}_2$ , 2 –  $\text{CH}_4$ , 3 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 4 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 5 – общий выход газов (на основе данных [24]).



**Рис. 3.** Дифрактограммы исходных танталовых порошков с поверхностью  $19$  (1),  $63\text{ м}^2/\text{г}$  (2) и после науглероживания порошка с поверхностью  $63\text{ м}^2/\text{г}$  (3);  $T = 750^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{Ar}} = 80\text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $t = 2\text{ ч}$ .

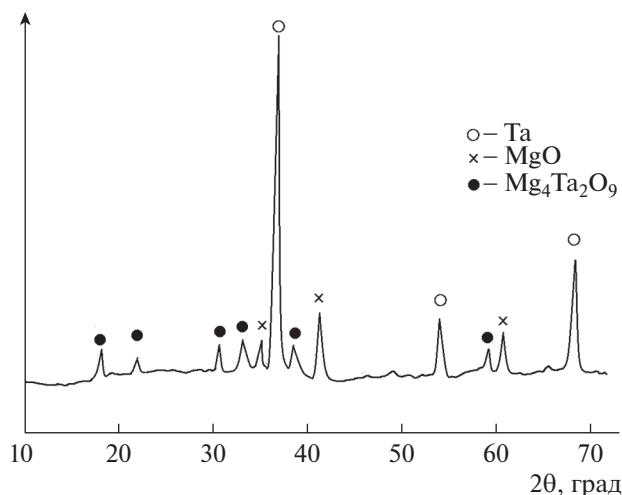
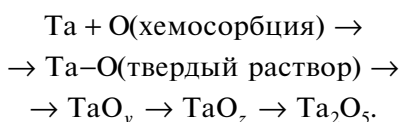


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов реакции науглероживания порошка тантала с поверхностью 63 м<sup>2</sup>/г в смеси с магнием; T = 750°C, V<sub>Ar</sub> = 80 см<sup>3</sup>/мин, t = 2 ч.

до 70° на дифрактограмме порошка тантала с удельной поверхностью 63 м<sup>2</sup>/г (рис. 3, кривая 2). Кроме того, количество сорбированного молекулярного кислорода па поверхности танталового порошка может достигать 40% от его содержания в поверхностном оксиде [27]. В процессе нагрева танталового порошка до температуры науглероживания за счет сорбированного кислорода происходит окисление металла. Процесс окисления тантала в температурном диапазоне 300–1300°C исследовали в [28–30]. Общую схему его окисления можно записать как [30]:



При температуре ниже 500°C после образования упорядоченных твердых растворов Ta–O образуется субоксид TaO<sub>y</sub>, имеющий ромбическую структуру. При дальнейшем повышении температуры в виде пластинок формируется субоксид TaO<sub>z</sub>. Он имеет тригональную структуру. На поверхности TaO<sub>z</sub> зарождается пентаоксид Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который является пористым и не защищает металл от дальнейшего окисления. При наличии достаточного количества кислорода металлический тантал полностью превращается в Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который не восстанавливается газами, образующимися при пиролизе толуола.

Для обеспечения возможности науглероживания тантала следовало провести его *in situ*-раскисление до подачи паров толуола в реактор. С целью раскисления танталовый порошок перед загрузкой в установку смешивали с порошком магния (МГ95). Массу магния брали с избытком 100% по

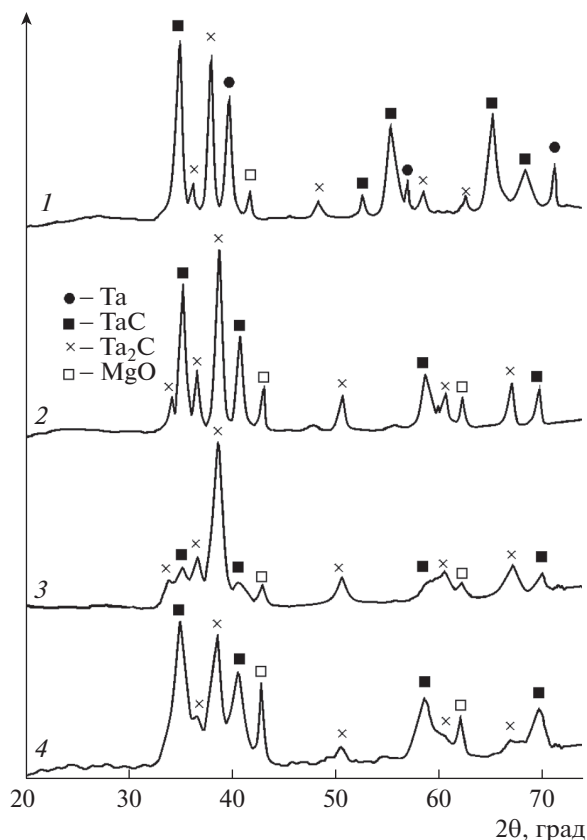
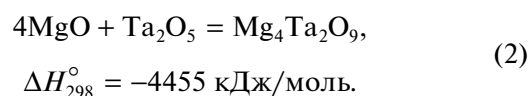


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов реакций науглероживания танталового порошка с поверхностью 19 м<sup>2</sup>/г в смеси с магнием: 1 – T = 800°C, V<sub>Ar</sub> = 80 см<sup>3</sup>/мин, t = 1.5 ч; 2 – T = 750°C, V<sub>Ar</sub> = 80 см<sup>3</sup>/мин, t = 2 ч; 3 – T = 650°C, V<sub>Ar</sub> = 60 см<sup>3</sup>/мин, t = 3 ч; 4 – T = 850°C, V<sub>Ar</sub> = 70 см<sup>3</sup>/мин, t = 2.5 ч.

отношению к расчетному количеству, необходимому для полного раскисления тантала.

В первоначальных экспериментах с добавками Mg в качестве прекурсора использовали порошок Ta с удельной поверхностью 63 м<sup>2</sup>/г. Дифрактограмма продуктов реакции после науглероживания его в смеси с магнием приведена на рис. 4. Видно, что конечный продукт представляет собой смесь Ta, MgO и Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. При науглероживании этого порошка при различных температурах из интервала 750–850°C фазовый состав продуктов не изменялся. Образования карбидов не происходило. Полученный результат обусловлен особенностью раскисления тантала, имеющего высокую удельную поверхность. На начальном этапе его нагрева в результате раскисления образуется MgO. При более высоких температурах образовавшийся на начальном этапе раскисления оксид магния взаимодействует с Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по реакции



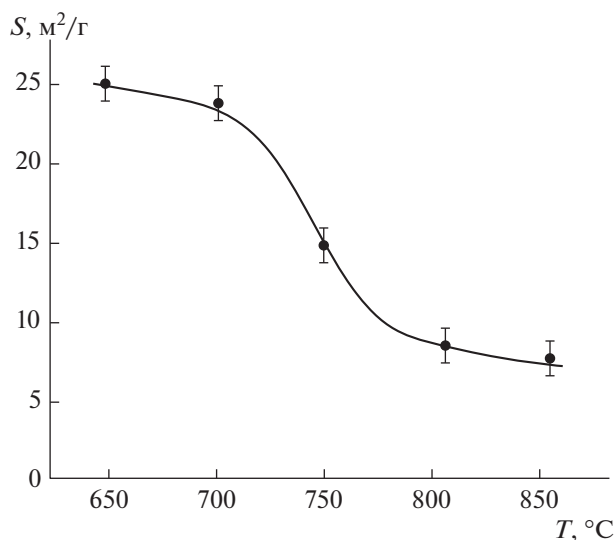


Рис. 6. Зависимость удельной поверхности карбидов тантала от температуры науглероживания тантала.

Возможность протекания реакции (2) обусловлена наличием значительного количества аморфного оксида  $Ta_2O_5$  в исходном металле. В результате в структуре частиц раскисленного тантала величина зазора между частицами металла и прилегающими к нему частицами оксидных соединений  $MgO$  и  $Mg_4Ta_2O_9$  меньше диаметра молекул углеводородных газов, образующихся при пиролизе толуола. Таким образом, науглероживания тантала не происходит.

Для уменьшения количества  $MgO$ , образующегося в результате раскисления и снижения вероятности синтеза танталата  $Mg_4Ta_2O_9$ , в последующих экспериментах в качестве прекурсора использовали танталовый порошок с меньшей удельной поверхностью. Дифрактограммы продуктов реакций, полученных при науглерожива-

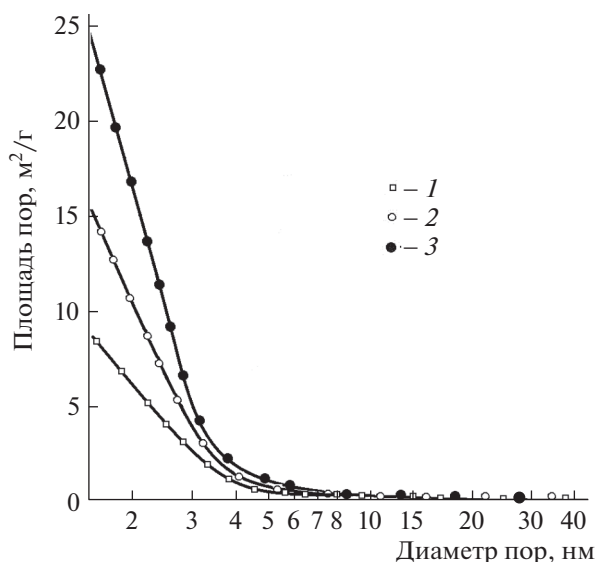


Рис. 7. Зависимость суммарной поверхности пор порошков карбидов тантала от их среднего диаметра. Удельная поверхность порошков карбидов тантала: 1 – 8, 2 – 14, 3 – 24 м²/г.

нии порошка с удельной поверхностью 19 м²/г, приведены на рис. 5. Видно, что при использовании этого прекурсора из оксидных соединений образуется только  $MgO$ , а синтеза танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  не происходит. При исследованных режимах науглероживания формируются карбиды  $TaC$  и  $Ta_2C$  соответственно с кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и тригональной (пр. гр.  $Pm\bar{3}1$ ) кристаллическими структурами. При времени науглероживания  $t \leq 1.5$  ч реакционная масса содержала значительное количество тантала (рис. 5, кривая 1).

Для удаления оксида магния продукты восстановления, содержащие карбиды тантала, обрабатывали 15%-ным раствором соляной кислоты (“х.ч.”), а затем отмывали дистиллированной во-

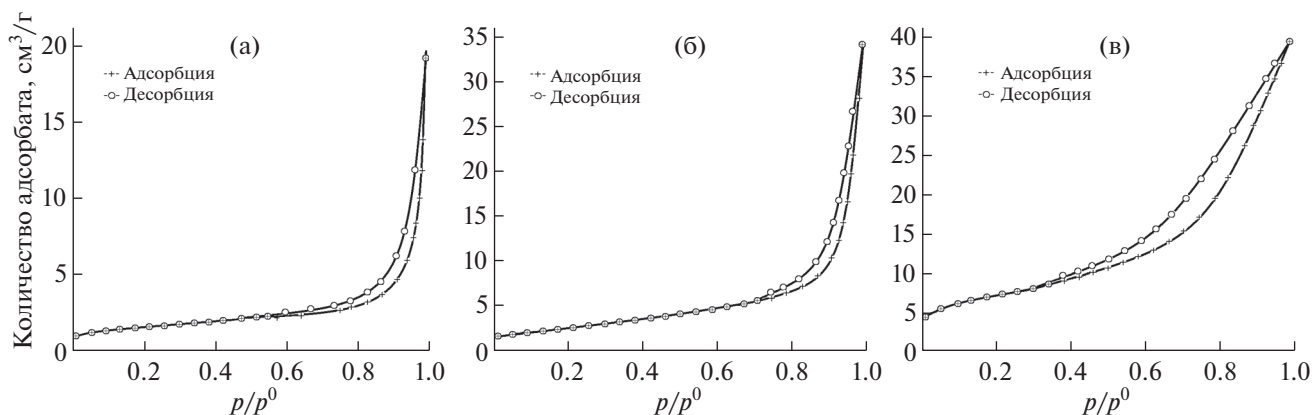


Рис. 8. Изотермы адсорбции–десорбции азота для порошков карбидов тантала. Удельная поверхность порошков карбидов тантала: 1 – 8, 2 – 14, 3 – 24 м²/г.

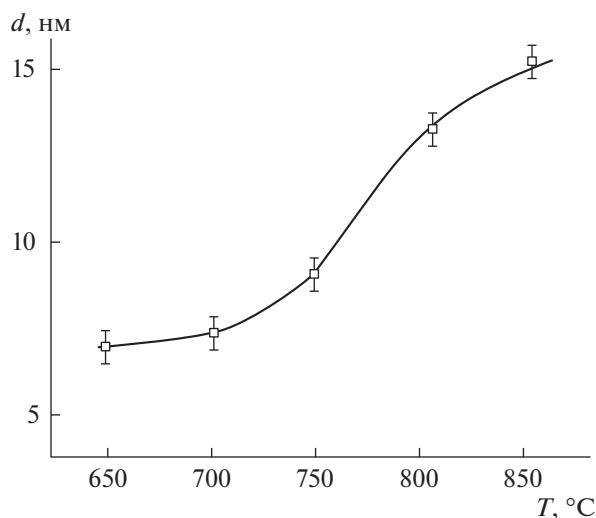


Рис. 9. Зависимость среднего размера кристаллитов порошков карбидов тантала от температуры науглероживания тантала.

дой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при температуре 80 °C.

В зависимости от режимов реакций содержание карбида TaC в отмытой смеси карбидов изменялось от 5 до 53 мас. %. Удельная поверхность порошков составляла 8–25 м<sup>2</sup>/г (рис. 6). Развитая поверхность карбидов обусловлена их нанопористой структурой. Причем рост удельной поверхности происходит в основном за счет увеличения количества нанопор меньшего диаметра (рис. 7).

Кривые адсорбции порошков карбидов тантала соответствуют типу IV по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Количество вещества, адсорбируемого порошками карбидов, больше для порошков, полученных при низких температурах (рис. 8). Это обусловлено более развитой поверхностью порошка и меньшим размером кристаллитов карбидов тантала. Согласно расчетам в зависимости от температуры науглероживания средний размер кристаллитов карбидов изменяется в интервале 7–16 нм (рис. 9).

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность использования продуктов пиролиза толуола в качестве источника углерода для синтеза наноструктурных порошков карбида тантала с развитой поверхностью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При температуре 650–850 °C с использованием в качестве источника углерода углеводородных газов, образующихся при термическом разложении толуола, а магния в качестве *in situ*-рас-

кислителя тантала показана возможность получения порошков карбидов тантала. Синтезированы карбиды тантала TaC и Ta<sub>2</sub>C соответственно с кубической (пр. гр. *Fm3m*) и тригональной (пр. гр. *Pm31*) кристаллическими структурами. Удельная поверхность порошков находится в интервале 8–25 м<sup>2</sup>/г. Средние размеры кристаллитов карбидов тантала, определенные рентгеновским методом, находятся на уровне 7–16 нм.

По сравнению с традиционным методом синтеза карбидов путем твердофазных реакций порошков тантала или оксида тантала с углеродом температура процесса снижена на 700–900 °C. По отношению к методам получения этих материалов восстановлением оксидных прекурсоров смесями горючих газов (метана, этана, пропана и др.) с водородом способ получения с использованием в качестве углерода паров толуола является более простым и безопасным.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lengauer W.* // Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides. Handbook of Ceramic Hard Materials. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. P. 202.  
<https://doi.org/10.1002/9783527618217.ch7>
2. *Desmaison-Brut M., Alexandre N., Desmaison J.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 11. № 1. P. 1325.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00235-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00235-X)
3. *Chen Z., Xiong X., Li G., Wang Y.* // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 13. P. 3477.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-010-4376-9>
4. *Guo Q.-W.* Tantalum Compounds. Encyclopedia of Chemical Industry. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 636 p.
5. *Claridge J.B., York A.P., Brungs A.J., Green M.L.H.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 1. P. 132.  
<https://doi.org/10.1021/cm9911060>
6. *Choi J.-G.* // J. Porous Mater. 2013. V. 20. № 5. P. 1059.  
<https://doi.org/10.1007/s10934-013-9687-1>
7. *Kosolapova T.Y.* Carbides. Properties, Production, and Applications. New York: Plenum Press, 1971. 298 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8006-1>
8. *Wollmershauser J.A., Feigelson B.N., Gorzkowski E.P. et al.* // Acta Mater. 2014. V. 69. P. 9.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.030>
9. *Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А. и др.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 14. № 5. С. 563.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X10050106>
10. *Chatterjee T., Bhattacharjee K., Chaudhuri M.G. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2014. V. 72. № 6. P. 1706.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-014-3458-6>
11. *Ishigaki T., Oh S.M., Li J.G., Park D.W.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2005. V. 6. P. 111.  
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.11.001>

12. *Liu E.W., Yeh C.L.* // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 415. P. 66.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.058>
13. *Lee Y.-J., Kima S.H., Lee T.-H. et al.* // *Chem. Eng. Sci.* 2014. V. 17. № 7. P. 227.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.12.015>
14. *Kwon D.-H., Hong S.-H., Kim B.-K.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2004. V. 30. № 12. P. 3863.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.038>
15. *Schwartz V., Oyama S.T., Chen J.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 37. P. 8800.  
<https://doi.org/10.1021/jp0010233>
16. *Wang X.-H., Hao H.-L., Zhang M.-H. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 538.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.009>
17. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н.* // Сборник научных трудов XVIII Российской конф. “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов” (с международным участием). Екатеринбург: Издательский Дом “Ажур”, 2020. С. 383.
18. *Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1942. P. 012009.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012009>
19. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* // *Металлы.* 2015. № 4. С. 93.
20. *Jenkins R., Snyder R.L.* *Introduction to X-ray Powder Diffractometry.* N. Y.: John Wiley & Sons Inc., 1996, 89 p.
21. *Price S.* // *Can. J. Chem.* 1962. V. 40. № 7. P. 1310.  
<https://doi.org/10.1139/v62-201>
22. *Jess A.* // *Fuel.* 1996. V. 75. № 12. P. 1441.  
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00136-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00136-6)
23. *Fagbemi L., Khezami L., Capart R.* // *Appl. Energy.* 2001. V. 69. P. 293.  
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00136-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00136-6)
24. *Gai C., Dong Y., Fan P. et al.* // *Energy Convers. Manage.* 2015. V. 106. P. 721.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.09.038>
25. *Pant K.K., Kunzrp D.* // *Can. J. Chem. Eng.* 1999. V. 77. P. 150.  
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450770125>
26. *Одынец Л.Л., Орлов В.М.* *Анодные оксидные пленки.* Л.: Наука, 1990. 200 с.
27. *Розенберг Л.А., Штельман С.В.* // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1985. № 4. С. 163.
28. *Kofstad P., Krudtaa O.J.* // *J. Less-Com. Met.* 1963. V. 5. P. 477.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(63\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(63)90061-4)
29. *Norman N., Kofstad P., Krudtaa O.J.* // *J. Less-Com. Met.* 1962. V. 4. P. 124.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(62\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(62)90011-5)
30. *Lawless K.R.* // *Rep. Prog. Phys.* 1974. V. 37. № 7. P. 231.  
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/37/2/002>