

УДК 621.762

ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С УГЛЕВОДОРОДАМИ C_2 , C_3 , C_5 НАД РОДИЕМ И ПАЛЛАДИЕМ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 1–2 АТМ

© 2023 г. К. Я. Трошин^{1*}, Н. М. Рубцов², Г. И. Цветков², В. И. Черныш², И. О. Шамшин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: troshin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022;
после доработки 24.01.2023;
принята в печать 20.02.2023

Установлено, что определяющим фактором каталитического воспламенения смесей водорода с этаном и этиленом является химическая природа не только катализатора, но и углеводорода C_2 в смеси с H_2 . Показано, что пределы каталитического воспламенения синтез-газа над поверхностью металлического родия качественно отличаются от зависимостей для смесового горючего водород–углеводород. Зависимость нижнего предела каталитического воспламенения от температуры имеет отчетливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса, чем в случае смесей водород–метан. Аррениусовская зависимость $\ln[H_2]_{lim}$ от $1/T$ не выполняется. Поэтому следует уточнить интерпретацию верхнего и нижнего пределов каталитического воспламенения, принятую в литературе. Относительно длительные периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород–н-пентан (десятки секунд) и отсутствие их зависимости от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водород–пропан/н-пентан определяется скоростью переноса молекул углеводорода к поверхности каталитической проволоки. Таким образом, при окислении смесей водород–углеводород для легких углеводородов основным фактором, определяющим каталитическое воспламенение, является реакция окисления водорода на каталитической поверхности. При увеличении числа атомов углерода в углеводороде значительную роль начинают играть факторы, связанные с химической структурой (т.е. с реакционной способностью углеводорода при каталитическом окислении), и затем скорость окисления уже определяется скоростью диффузии углеводорода к поверхности катализатора.

Ключевые слова: пределы и задержка воспламенения, каталитическое воспламенение, смесь водород–углеводород C_2 , C_3 , C_5 .

DOI: 10.31857/S0207401X23080125, EDN: INKPTT

ВВЕДЕНИЕ

Для широкого использования водорода в качестве топлива необходимо решить проблемы, связанные с безопасностью его производства, транспортировки и хранения. Одна из основных проблем — нештатное воспламенение, поскольку водород имеет гораздо более широкие пределы воспламеняемости, чем большинство обычных топлив [1]. Таким образом, критически необходимо иметь возможность контролировать условия, при которых может происходить воспламенение, в частности, когда смесь водород–окислитель контактирует с активной (горячей или каталитической) поверхностью. Каталитическое горение водорода представляет интерес, поскольку устройства, использующие этот принцип, работают при относительно низ-

ких температурах и могут генерировать тепло, например, для бытовых нужд без существенного выделения CO_2 и NO_x [2]. Катализаторы реакции горения H_2 должны обладать термостабильностью; они также должны обеспечивать окисление H_2 без воспламенения и взрыва. Этого можно достичь с использованием благородных металлов [3].

Наряду с водородом, водород–углеводородные топлива, а также синтез-газ привлекают повышенное внимание в качестве альтернативных видов топлива в связи с тем, что использование их горения в энергетических установках является перспективным методом сокращения выбросов CO_2 , включая выбросы двигателей внутреннего сгорания [4], а также в процессах получения целевых промежуточных реагентов для органического

синтеза. Прогресс в технологии каталитически стабилизированного (Catalytically Stabilized (CS)) горения требует разработки катализаторов с улучшенной активностью (рабочий диапазон — менее 450 °C) и, соответственно, понимания процессов, протекающих на каталитической поверхности, а также знания низкотемпературной газофазной кинетики и ее взаимосвязи с гетерогенными процессами [5]. Особый интерес представляет осуществление CS-горения водород-метановых смесей в турбинах, работающих на природном газе [6]. Как известно, при функционировании реакторов атомных электростанций, в процессе работы которых теплоотвод от активной зоны осуществляется теплоносителем в кипящем состоянии (Boiling Water Reactor (BWR)), создаются высокое давление и температура. Это может привести к отказу реактора. Таким образом, необходимо удаление избыточного количества H_2 , в частности для устранения нежелательных явлений в ядерной промышленности. Большой интерес представляет также использование катализаторов из благородных металлов для дожигания водорода на атомных электростанциях (АЭС) [7]. Отметим, что окисление метана на катализаторах из благородных металлов изучено недостаточно [8]; природа поверхностных процессов по существу неизвестна.

Особенности каталитического воспламенения смесей водорода с углеводородами и синтез-газа с воздухом над поверхностью металлического родия Rh (далее — над Rh) в современной литературе мало изучены. Температуры воспламенения и эффективные энергии активации пределов воспламенения смесей $(40 \div 70\% H_2 + 60 \div 30\% CH_4)_{\text{стех}}$ + воздух над Rh экспериментально определяли при 1 атм и 20–300 °C [9]. Над поверхностью, обработанной воспламенениями, температура воспламенения смеси 70% H_2 + 30% метан + воздух над Rh (62 °C) указывает на перспективность использования Rh для снижения температуры воспламенения топлив на основе водородно-метановых смесей [9]. Температуры воспламенения и эффективные энергии активации воспламенения смесей водорода (5–40%) с воздухом над Rh и $(30 \div 70\% H_2 + 70 \div 30\% C_2H_6 \text{ (и } C_2H_4))_{\text{стех}}$ + воздух над Rh и палладием Pd были экспериментально определены при 1.75 атм в температурном диапазоне 20–300 °C. Было показано, что металлический Rh более эффективен, чем Pd; эффективные энергии активации воспламенения зависят как от природы катализатора, так и от химической природы углеводорода и не превышают 4 ккал/моль [10]. Пределы каталитического воспламенения стехиометрических смесей $(20 \div 80\% H_2 + 80 \div 20\% CH_4) + O_2$ над Rh и Pd определяли при 0–200 Торр и 200–500 °C [11].

Аналогичные данные для металлического Pd в качестве катализатора также довольно фрагмен-

тарны. Было показано, что эффективная энергия активации процесса сжигания смеси $(70 \div 40\% H_2 + 30 \div 60\% C_3H_8)_{\text{стех}}$ + воздух над Pd при общих давлениях 1–2 атм составляет $E = (2.2 \pm 1)$ ккал/моль [12], что характерно для поверхностного процесса [13]. Было установлено, что на поверхности катализатора, обработанной воспламенениями, возникают фигуры травления [14]. Это означает, что Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами горения. Было показано, что перед зажиганием каталитическая проволока нагревается неравномерно: на ее поверхности возникают локальные очаги воспламенения, которые при последовательных воспламенениях изменяют место локализации на поверхности с каждым последующим воспламенением [15].

Укажем, что в работах [12–15] эффективные энергии активации каталитического воспламенения смесевых топлив определяли с учетом того, что именно водород обеспечивает каталитическое воспламенение на благородном металле, поскольку в наших условиях каталитическое воспламенение индивидуальных углеводородов не происходит. В этом случае принимали следующую зависимость содержания H_2 в смеси от температуры предела каталитического воспламенения [5]. Для стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$ предел воспламенения (величины на пределе отмечены индексом “lim”) при низких давлениях определяется соотношением $2k_2 [O_2]_{\text{lim}} = k_4$, т.е. $[O_2]_{\text{lim}} = (1/2) [H_2]_{\text{lim}} = k_4/k_2$, где k_4 — константа скорости гетерогенного обрыва (слабо зависит от температуры), а k_2 — константа скорости разветвления. Таким образом, получаем прямолинейную зависимость Аррениуса $\ln[H_2]_{\text{lim}}$ от $1/T$ с положительным наклоном. Очевидно, что гетерогенный характер процесса в присутствии благородного металла значительно усложняет анализ. Однако в работе [13] показано, что если при каталитическом окислении H_2 скорость реакции зависит главным образом от концентрации H_2 , то она может быть выражена как отношение некоторых двух эффективных констант для стационарного состояния, т.е. прямолинейная зависимость, полученная выше, сохраняется.

Отметим, что для понимания механизма каталитического процесса необходимо установить особенности влияния углеводорода на каталитическое окисление смесевых топлив. Цель работ — выявление ключевых особенностей каталитического воспламенения на металлических родии и палладии в ряду смесевых топлив: синтез-газ и водород + углеводород (этан, этилен, пропан, пентан), и установление границ областей каталитического воспламенения, зависимостей эффективных энергий активации воспламенения от природы углево-

дорода и роли процессов медленного поверхностного горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили с газовыми смесями $5 \div 40\% \text{H}_2 + \text{воздух}$ и стехиометрическими смесями $(30 \div 70\% \text{H}_2 + 70 \div 30\% \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (или } \text{C}_2\text{H}_4))_{\text{стех}} + \text{воздух}$ над Rh и Pd при температурах 150–350 °C. Стехиометрический состав рассчитывали по сумме топлив. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съёмными крышками и оптическим сапфировым окном [8]. Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Exilim F1 Pro компании Casio (Japan) с частотой кадров 600 кадр/с. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку [10, 11]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска газа и горения регистрировали прецизионным датчиком давления КУРАНТ-ДИ. Для осуществления каталитического воспламенения использовали Pd-проволоку толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм; в ряде опытов на проволоку электрохимическим способом осаждали слой Rh толщиной 15 мкм. Выбор Pd в качестве подложки был обусловлен тем, что коэффициент его теплового расширения наиболее близок к аналогичному параметру родия [12]. Температуру проволоки измеряли, включая ее в качестве плеча моста Уитстона и калибруя его предварительно по температуре. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Пределы каталитического воспламенения определяли как среднее значение двух температур при данном давлении, определенных в двух описанных ниже сериях экспериментов:

а) верхний предел каталитического воспламенения (ВПКВ) определяли при подходе снизу вверх по температуре. При более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой — происходило воспламенение при прочих равных условиях. Температуру повышали шагами по 10 град до первого воспламенения;

б) нижний предел каталитического воспламенения (НПКВ) определяли при подходе сверху вниз по температуре. При более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой — воспламенение отсутствовало. Температуру снижали шагами по 10 град.

Очевидно, что предельное значение температуры ВПКВ, измеренное на катализаторе, который не обрабатывали воспламенениями (подход снизу вверх), выше, чем значение, измеренное при подходе сверху вниз. Каждое значение температуры НПКВ и ВПКВ, представленное на приведенных ниже графиках, является средним арифметическим шести экспериментальных значений.

Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме — с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и Pd чистотой 99.85%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Напомним, что температуру ВПКВ измеряют при подходе снизу вверх по температуре (при низких температурах воспламенение над металлом, не обработанным вспышками, отсутствует, при повышении температуры происходит воспламенение) [15]. Когда достигается ВПКВ, дальнейшие воспламенения над металлом, уже обработанным вспышками, происходят при понижении температуры ниже верхнего предела до тех пор, пока не будет достигнут НПКВ (подход “сверху вниз”). Таким образом, НПКВ соответствует поверхности катализатора (Pd или Rh), обработанной вспышками; ВПКВ соответствует “свежему” катализатору, над которым ранее не происходило возгорания смеси.

На рис. 1а приведены экспериментальные зависимости температуры на верхнем и нижнем ПКВ газовых смесей H_2 —этан—воздух (темные кружки), H_2 —этилен—воздух (светлые кружки) над Pd-проволокой и смеси синтез-газа (H_2 —CO) с воздухом (квадраты) над Rh/Pd от содержания H_2 в смеси при $P_0 = 1.7$ атм.

Чтобы выявить влияние химической природы как катализатора, так и углеводорода на поверхностные процессы, использовали катализаторы Pd и Rh/Pd (см. предыдущий раздел), а также этилен и этан в смесях с водородом; далее экспериментально определяли температурные зависимости концентрации водорода на пределах каталитического воспламенения. Рисунок 1а показывает, что смесь H_2 —этилен—воздух воспламеняется при более низких температурах, чем смесь H_2 —этан—воздух, т.е. этилен гораздо легче реагирует с активными центрами на каталитической поверхности палладия. Следует отметить, что данная закономерность вполне согласуется с отмеченным в работе [16] фактом, что этилен легче по сравнению с этаном подвергается глубокому окислению на поверхности использованного в работе кварцевого реактора.

Зависимости доли H_2 в этих смесях от температуры в координатах Аррениуса (как обосновано

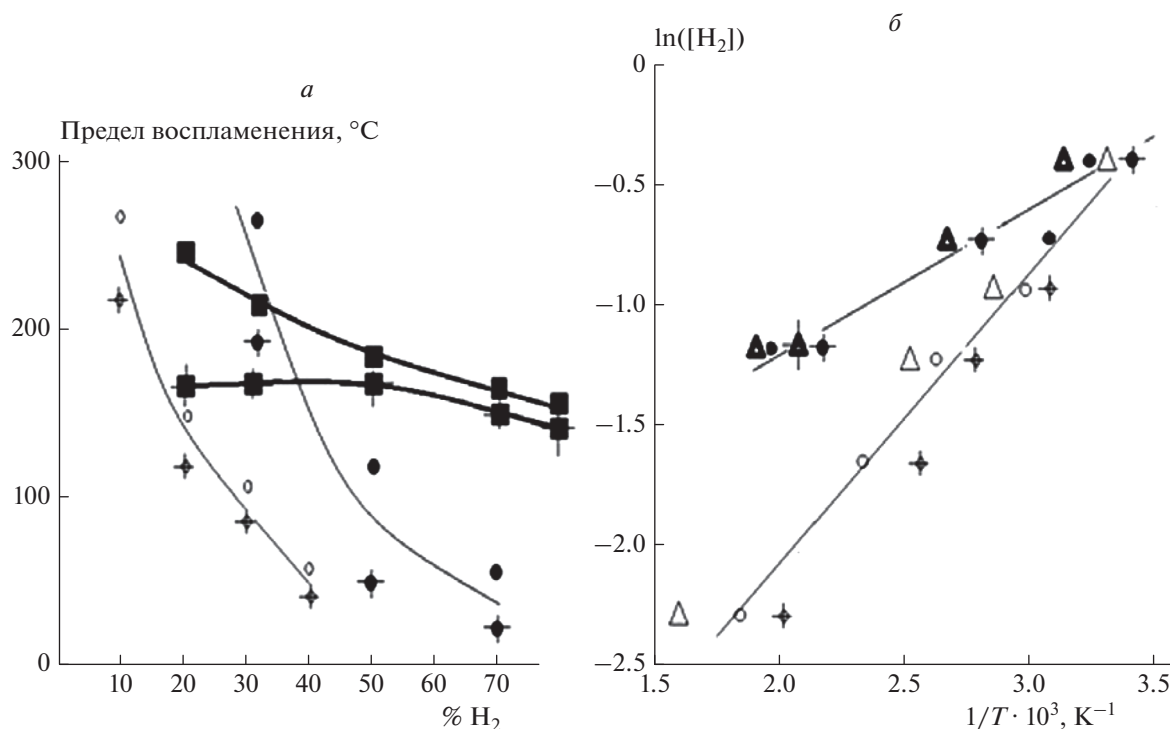


Рис. 1. *а* – Экспериментальные зависимости температуры верхнего и нижнего пределов воспламенения газовых смесей H_2 –этан–воздух (темные кружки), H_2 –этилен–воздух (светлые кружки) над Pd, H_2 –CO–воздух (квадраты) над Rh/Pd от содержания H_2 в смеси при $P_0 = 1.7$ атм. Крестики на символах обозначают нижние пределы каталитического воспламенения. *б* – Зависимости натурального логарифма доли H_2 на ВПКВ и НПКВ от обратной температуры смеси H_2 –этилен–воздух (светлые кружки – над Pd, светлые треугольники – над Rh) и смеси H_2 –этан–воздух (темные кружки – над Pd, темные треугольники – над Rh).

выше, см. также [5]) представлены на рис. 1б. Как видно из этого рисунка, зависимость может быть аппроксимирована прямыми линиями (коэффициенты корреляции $R > 0.98$).

Данные обрабатывали с помощью программного пакета Statistica 9 (Statsoft). Рисунок 1б показывает, что эффективная энергия активации окисления смесей H_2 + этан составляет (1.25 ± 0.4) ккал/моль как над Pd, так и над Rh; она заметно меньше эффективной энергии активации окисления смеси H_2 + этилен $((2.8 \pm 0.5)$ ккал/моль) как над Pd, так и над Rh. Поэтому в условиях наших экспериментов одним из определяющих факторов каталитического воспламенения является природа углеводорода C_2 в смеси с H_2 , а не химическая природа катализатора. Это предположение согласуется с экспериментом из работы [16], в которой окислительный крекинг этилена и этана исследовали в кварцевом реакторе в отсутствие благородных металлов.

Укажем, что для обеспечения воспламенения должен быть реализован цикл реакций (звено цепи), в которых происходит разветвление (увеличение числа свободных валентностей) [1]. Активированная ($E = 16.7$ ккал/моль [1]) гомогенная

реакция разветвления, $H + O_2 \rightarrow O + OH$, является самой медленной стадией звена цепи. Следовательно, энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость всего процесса, как это наблюдается в аналогичных экспериментах с платиновым катализатором [15]. Таким образом, в случае Pd и Rh реакция разветвления имеет, скорее всего, гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет < 3 ккал/моль.

Из рис. 1а видно, что при воспламенении синтез-газа наблюдается как ВПКВ, так и НПКВ над Rh, однако богатые водородом смеси воспламеняются менее активно, чем смеси водород – C_2 –углеводород. Кроме того, рис. 1а показывает, что зависимости температуры пределов каталитического воспламенения синтез-газа над Rh от составов смеси качественно отличаются от аналогичных зависимостей для горючего водород–углеводород: зависимость для нижнего каталитического предела имеет отчетливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса; прямолинейная зависимость $\ln[H_2]_{lim}$ от $1/T$, очевидно, не должна выполняться.

Это означает, что следует уточнить интерпретацию ВПКВ и НПКВ, приведенную в работе [15].

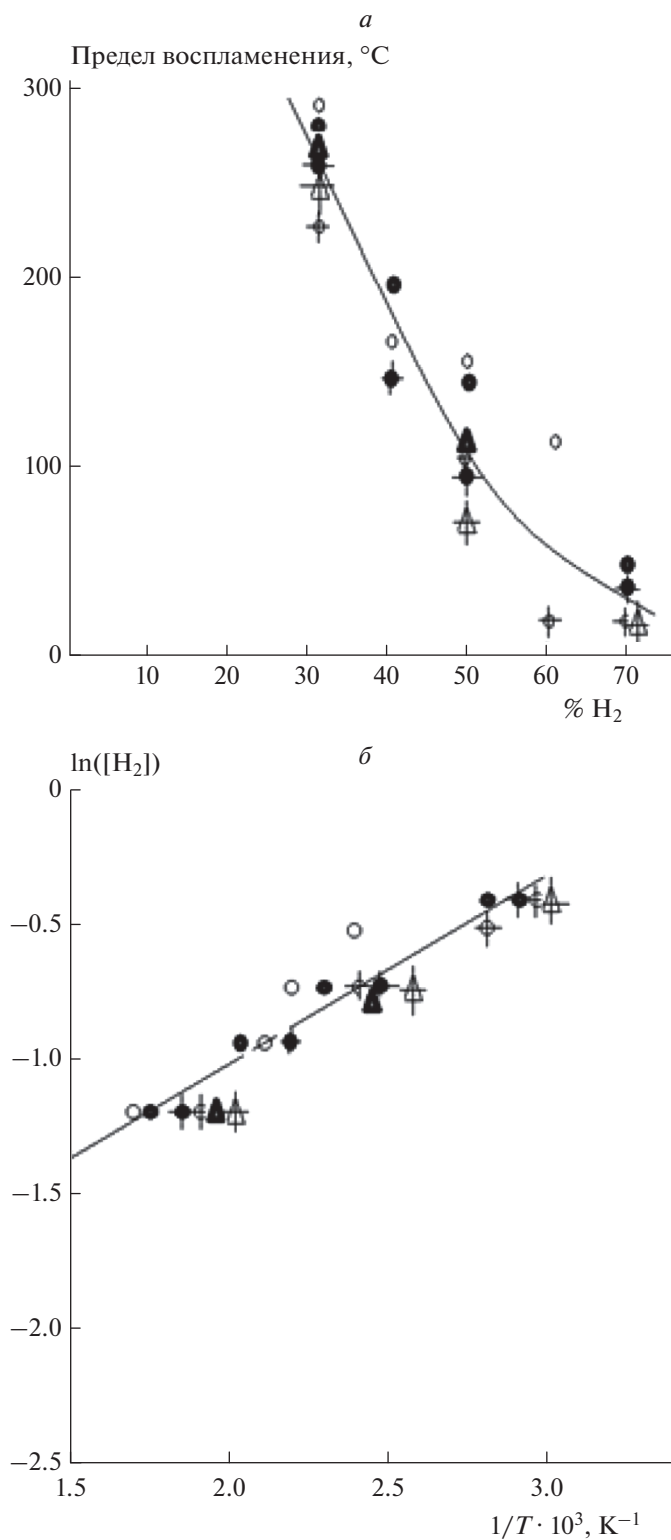


Рис. 2. *a* – Экспериментальные зависимости температуры ВПКВ и НПКВ газовых смесей H₂–пропан–воздух (темные кружки – над Rh/Pd), H₂–пропан–воздух (светлые кружки – над Pd) и H₂–н-пентан–воздух (треугольники – над Rh) от содержания H₂ в смеси. $P_0 = 1.7$ атм. Крестики на символах обозначают НПКВ. *б* – Аррениусовские зависимости ВПКВ и НПКВ для смеси H₂–пропан–воздух (светлые кружки – над Rh, темные – над Pd) и смеси H₂–н-пентан–воздух (треугольники – над Rh/Pd).

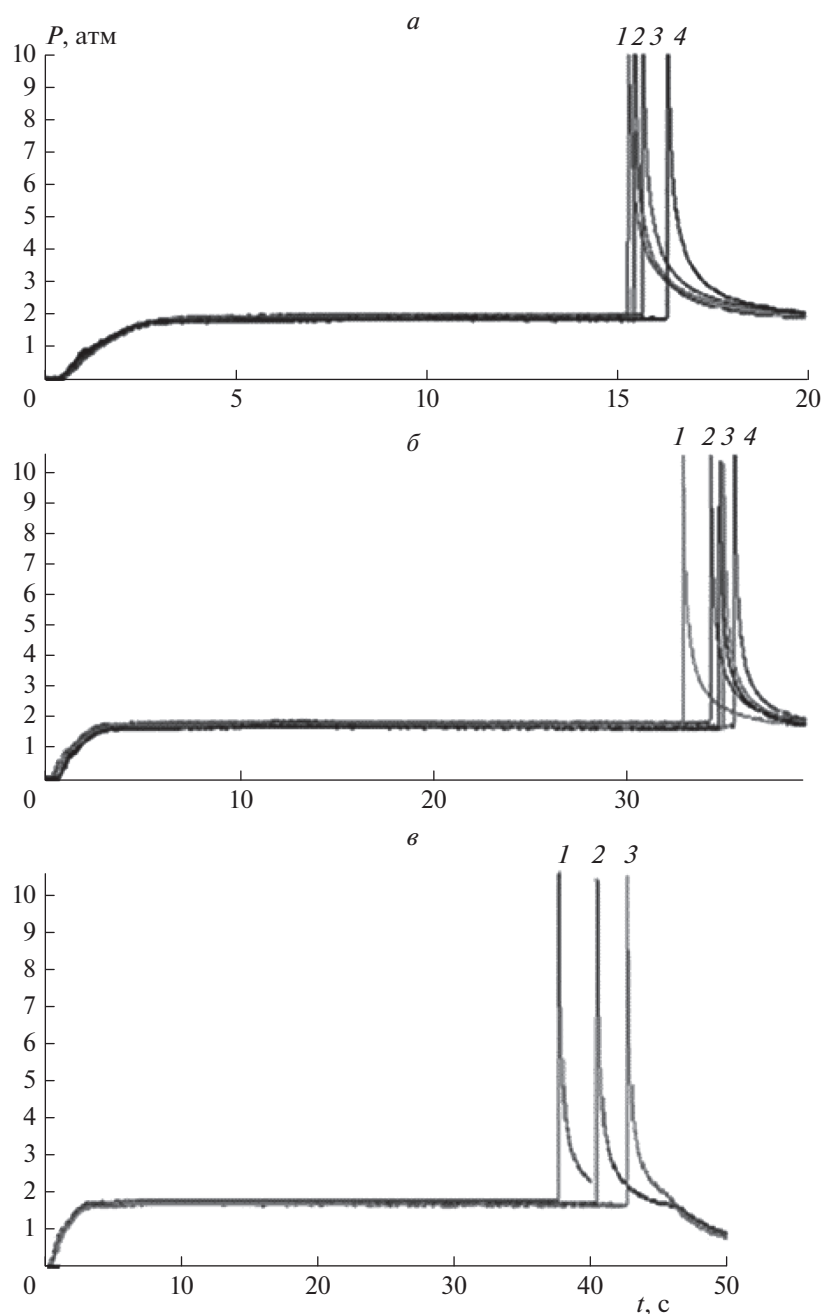


Рис. 3. Периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород–пропан–воздух и водород–н-пентан–воздух: *а* – $(50\% \text{H}_2 + 50\% \text{C}_3\text{H}_8)_{\text{стех}}$ + воздух, над Rh; 1 – $T = 129.5^\circ\text{C}$, 2 – 125°C , 3 – 111°C , 4 – 101°C ; *б* – $60\% \text{H}_2 + 40\% \text{C}_3\text{H}_8)_{\text{стех}}$ + воздух, над Rh; 1 – $T = 193.3^\circ\text{C}$, 2 – 185°C , 3 – 173.4°C , 4 – 155°C ; *в* – $(50\% \text{H}_2 + 50\% \text{C}_5\text{H}_{12})_{\text{стех}}$ + воздух, над Rh; 1 – $T = 94.5^\circ\text{C}$, 2 – 79.7°C , 3 – 70.1°C .

Обратим внимание, что, согласно изложенному в [15], при повышении температуры и обработке Rh-проволоки водородсодержащей газовой смесью на поверхности Rh образуется эффективный катализатор на основе гидрида родия. Когда достигается температура, соответствующая ВПКВ, смесь воспламеняется над слоем гидрида родия. Затем, по мере снижения температуры, достигается НПКВ

над тем же слоем гидрида родия. Тогда близость энергий активации ВПКВ и НПКВ можно связать с тем, что воспламенение на обеих границах происходит на одной и той же поверхности. Однако для реакции каталитического окисления синтез-газа следует учитывать изменение природы поверхности за счет отравления оксида родия монооксидом углерода CO.

На рис. 2а приведены экспериментальные зависимости температуры ВПКВ и НПКВ газовых смесей H_2 –пропан–воздух (темные кружки – над Rh), H_2 –пропан–воздух (светлые кружки – над Pd) и H_2 –н-пентан–воздух (треугольники – над Rh/Pd) от содержания H_2 в смеси при $P_0 = 1.7$ атм.

Как видно из рис. 2б, значение эффективной энергии активации, полученное из зависимости логарифма содержания H_2 на ВПКВ и НПКВ как над Pd, так и над Rh от обратной температуры, для всех смесей составляет (1.2 ± 0.3) ккал/моль. Таким образом, для смесей H_2 с углеводородами C_3 и C_5 эффективная энергия активации обоих пределов не зависит от химической природы как углеводорода в смеси, так и катализатора.

В следующей серии опытов было обнаружено, что значения времен задержки каталитического воспламенения смесей водород–пропан слабо зависят от начальной температуры (рис. 3). Можно предположить, что время задержки воспламенения в этих горючих смесях определяется по меньшей мере двумя процессами, которые можно качественно представить в виде суммы двух слагаемых, одно из которых зависит от температуры и определяется близостью смеси к пределу каталитического воспламенения (истинное время задержки). Второе слагаемое слабо зависит от температуры и при этом намного больше первого. Такое слагаемое может определяться скоростью диффузии одного из реагентов к поверхности катализатора. Таким образом, сравнительно длинные времена задержки каталитического воспламенения и отсутствие их зависимости от начальной температуры позволяют сделать вывод, что особенности каталитического воспламенения смесей водород–пропан (н-пентан) определяются скоростью переноса молекул углеводорода к поверхности каталитической проволоки либо из объема, либо по поверхности к некоторому активному центру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в условиях наших экспериментов определяющим фактором каталитического воспламенения смесей водорода с этаном и этиленом является не только химическая природа катализатора, но и химическая природа углеводорода C_2 в смеси с H_2 . Пределы каталитического воспламенения синтез-газа над Rh/Pd качественно отличаются от зависимостей для горючего водород–углеводород: зависимость температуры НПКВ от содержания водорода имеет отчетливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса; прямолинейная зависимость $\ln[H_2]_{lim}$ от $1/T$ не выполняется. Поэтому следует уточнить интерпретацию

ВПКВ и НПКВ, приведенную в литературе, и учесть отравление каталитической поверхности молекулами CO. Относительно длительные времена задержки каталитического воспламенения смесей водород–н-пентан (десятки секунд) и отсутствие зависимости периодов от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водорода с пропаном и н-пентаном определяется в основном диффузией углеводорода к поверхности каталитической проволоки. Таким образом, при окислении смесей водород–углеводород для “коротких” углеводородов основным фактором, определяющим каталитическое воспламенение, является реакция окисления водорода на каталитической поверхности. При увеличении числа атомов углерода в углеводороде значительную роль начинают играть факторы, связанные с химической структурой, т.е. с реакционной способностью углеводорода при каталитическом окислении. Затем скорость окисления уже определяется переносом молекул углеводорода на поверхность (или по поверхности) катализатора.

В части изучения горения над поверхностью металлических родия и палладия при использовании скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках госзадания (тема АААА-А17-117011910011-09) и в рамках госзадания ИСМАН; в части изучения горения смесей водород–метан–воздух – в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН (тема 1.4.1.5) и ИСМАН (тема № АААА-А19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y., London: Acad. Press, 1987.
2. Persson K., Pfefferle L.D., Schwartz W., Ersson A., Jaras S.G. // Appl. Catal. B: Environmental. 2007. V. 74. P. 242.
3. Fernandez A., Arzac G.M., Vogt U.F. et al. // Appl. Catal., B. 2016. V. 180. P. 336.
4. Razali H., Sopian K., Mat S. // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2015. V. 10. P. 7780.
5. Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 25; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010162>
6. Appel C., Mantsaras J., Schaeren R., Bombach R., Inauen A. // Clean Air. 2004. V. 5. P. 21.
7. IAEA safety standards series. Design of reactor containment systems for nuclear power plants safety guide no. NS-G-1.10. 2004.
8. Horn R., Williams K., Degenstein N. et al. // J. Catal. 2007. V. 249. P. 380.
9. Калинин А.П., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 23.
10. Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Черныш В.И., Цветков Г.И., Шамшин И.О. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 74.

11. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 405.
12. *Родионов А.И., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 8 С. 82;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21080094>
13. *Репинский С.М.* Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск: Наука; Сиб. изд. фирма, 1993.
14. *Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Troshin K.Ya.* // *Combust. and Flame.* 2020. V. 218. P. 179.
15. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 564.
16. *Озерский А.В., Старостин А.Д., Никитин А.В., Арутюнов В.С.* // *Горение и взрыв.* 2022. Т. 15. № 1. С. 37;
<https://doi.org/10.30826/CE22150104>