

*На правах рукописи*

**Горохов Максим Вадимович**

**НАНОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛ-  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО  
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

Специальность: 01.04.07-физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Гуревич С. А.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор,

ФТИ им. А. Ф. Иоффе

Сейсян Р.П.

доктор физико-математических наук, профессор,

СПБГПУ

Цендин Л.Д.

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный электротехнический

университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Защита состоится “31” марта 2011г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д002.205.01 при Учреждении Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

Автореферат разослан “28” февраля 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат физико-математических наук



Петров А. А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Интерес к исследованию наноструктурированных материалов непрерывно растет, что обусловлено необычностью их физических свойств, а также широкими возможностями их практического применения. В частности, структуры, состоящие из металлических наночастиц являются перспективным материалом для создания сенсоров, коррозионно-стойких покрытий, высокоэффективных катализаторов и т.д. Традиционные методы формирования металлических наночастиц, основанные на процессах конденсации атомов в условиях близких к равновесным, позволяют получать кристаллические частицы. Однако такие частицы имеют тенденцию к коагуляции при соприкосновении, что затрудняет получение на их основе структур высокой плотности, в то время как в структурах с плотной упаковкой частиц эффекты межчастичного взаимодействия приводят к появлению новых свойств, наиболее интересных, как с физической, так и с практической точек зрения.

Альтернативные методы получения металлических наноструктур, основаны на электродиспергировании расплавов металлов. В рамках этих методов наночастицы формируются в результате заряжения и последовательного (каскадного) деления металлических капель, при этом процесс протекает в сильно неравновесных условиях, вследствие чего получаемые частицы находятся в аморфном состоянии. По своим свойствам аморфные наночастицы значительно отличаются от кристаллических, в частности, было показано, что они устойчивы по отношению к коагуляции, в силу чего на основе аморфных наночастиц могут быть получены структуры со значительно более широким набором полезных свойств.

Однако известные методы электродиспергирования металлов были реализованы в режиме коротких импульсов, поскольку заряжение капель металлов до порога неустойчивости и их деление осуществлялось в плазме с высокой плотностью ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и температурой электронов (свыше 10 эВ).

Такие экстремальные условия могли быть созданы только в режиме коротких импульсов, в силу чего для данных методов характерна крайне низкая скорость генерации наночастиц. Поэтому разработка новых физических принципов непрерывного электродиспергирования металлов для получения аморфных наночастиц на основе широкого класса материалов является актуальной задачей.

Одним из перспективных классов материалов являются металл-полимерные нанокомпозиты, в которых сочетаются свойства наночастиц металлов и полимеров. В частности, такие композиты, обладающие смешанной электронной и ионной проводимостью, рассматриваются в качестве активного материала высокоэффективных топливных элементов и литий-ионных аккумуляторов. В связи с этим актуальной является задача развития методов непрерывного электродиспергирования для получения металл-полимерных нанокомпозитов – методов, обеспечивающих возможность управления структурными и электрическими свойствами материалов при высокой производительности их получения.

**Цель работы.** Разработка физических принципов электродиспергирования металлов, основанного на процессах генерации металлических капель, их непрерывного заряжения в потоке электронов до неустойчивого состояния и каскадного деления до образования аморфных металлических наночастиц. Исследование особенностей процесса электродиспергирования многокомпонентных жидкостей для получения металл-полимерных нанокомпозитов с управляемыми свойствами. Исследование свойств получаемых материалов.

Для достижения поставленных целей потребовалось решить ряд задач:

- Разработать физические принципы и провести экспериментальные исследования процесса формирования микрокапель металлов путем плавления поверхности металла потоком электронов и диспергирования расплава в сильном электрическом поле.
- Построить физическую модель процесса непрерывного заряжения металлических капель в потоке электронов и на её основе провести анализ

условий достижения заряженными каплями неустойчивого состояния, обеспечивающего деление капель.

- Создать экспериментальную установку и провести исследования процессов генерации металлических капель, их заряжения и каскадного деления в потоке электронов, ускоряемых стационарным электрическим полем, с формированием в результате этих процессов аморфных металлических наночастиц.

- Исследовать возможность управления структурными и электрическими свойствами металл-полимерных нанокомпозитов при их получении методом электрогидродинамического диспергирования жидкости.

- Исследовать зависимость характеристик полученных материалов, металлических наноструктур и металл-полимерных нанокомпозитов, от условий их получения.

**Научная новизна** работы состоит в следующем:

- Впервые экспериментально показано, что электродиспергирование металла с плавлением его поверхности потоком электронов, ускоряемых стационарным электрическим полем, приводит к эффективной генерации металлических капель микронного и субмикронного размера.
- Построена физическая модель, с помощью которой впервые определены условия заряжения металлических капель в потоке электронов до порога капиллярной неустойчивости, достижение которого ведет к каскадному делению капель.
- Впервые экспериментально реализован квазинепрерывный процесс электродиспергирования металлов в потоке электронов, сопровождающийся генерацией микрокапель металла, их заряжением и каскадным делением с образованием аморфных металлических наночастиц. Данный процесс позволяет получать наночастицы на основе широкого круга металлов, в том числе тугоплавких.

- Показано, что структурными и электрическими свойствами важного класса материалов - металл-полимерных нанокомпозитов, можно управлять в широких пределах при их получении методом электрогидродинамического диспергирования.

**Практическая значимость работы.** Разработанные основы методов электродиспергирования открывают возможность получения наноструктур на основе широкого круга металлов и металл-полимерных композитов с высокой производительностью, достаточной для их практического применения в таких областях как химическое производство (катализ), медицина (адресная доставка лекарств в организме), энергетика (топливные элементы, литий-ионные аккумуляторы).

На защиту выносятся следующие **научные положения**:

1. Металлические капли микронного и субмикронного размеров генерируются в результате плавления поверхности металла потоком высокоэнергетичных электронов и развития электрокапиллярной неустойчивости расплава под действием электрического поля напряженностью более  $10^6$  В/см.

2. При генерации металлических капель путем электродиспергирования расплава, формируемого потоком ускоренных электронов, необходимо ограничивать скорость ионизации паров металла для достижения стабильности процесса во времени.

3. Заряжение микрокапель металлов в потоке электронов до порога капиллярной неустойчивости и последующее каскадное деление капель до нанометрового размера осуществляется при плотности потока электронов не менее  $30 \text{ мА/см}^2$ , при условии, что энергия электронов в потоке возрастает вдоль направления движения микрокапель до величины не менее 3 кэВ.

4. Электродиспергирование металлов в потоке электронов, ускоряемых стационарным электрическим полем, приводит к образованию металлических наночастиц, имеющих аморфную структуру. Средний размер наночастиц зависит от природы металла.

5. Структурными и электрическими свойствами металл-полимерных композитов, получаемых электродиспергированием многокомпонентных дисперсий, можно управлять выбором параметров процесса и состава исходной дисперсии.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на 5-ой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009), на 3-м Международном симпозиуме по Водородной энергетике, (Москва, 2009), на школе молодых ученых «Нанозлектроника и наноэлектроника - 2008» (Нижний Новгород, 2008).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 8 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных журналах и в 2 тезисах докладов на конференциях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 102 страницы, включая 46 рисунков и 4 таблицы. Список цитированной литературы включает 70 наименований.

## **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель диссертации, отражена новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена исследованию процесса генерации металлических микрокапель за счет плавления металла потоком электронов и диспергирования расплава в сильном электрическом поле.

В начале главы приводится описание физических принципов разрабатываемого метода получения металлических наноструктур – метода электродиспергирования. Идея метода заключается в генерации наночастиц за счет процесса каскадного деления микронных металлических капель до нанометрового размера. Реализация этих принципов требует проведения

исследований процессов генерации металлических капель, их заряжения и деления в потоке электронов, а также разработки экспериментальной установки, включающей блок формирования исходных микрокапель и блок заряжения и деления микрокапель. Решается задача создания источника исходных металлических капель микронного размера. Приводится описание разработанного источника, работа которого основана на том, что острие анода, выполненного в виде тонкой металлической проволоки (медь), плавится под воздействием потока электронов, ускоряемых в сильном электрическом поле. Под воздействием этого же поля, сфокусированного на острие анода, на поверхности расплава развивается электрокапиллярная неустойчивость, приводящая к эмиссии капель. Для нахождения величины мощности нагрева, необходимой для плавления вершины проволоки решалась задача теплопроводности для тонкого стержня, нагреваемого с торца, с учетом радиационных потерь. Отмечается, что мощность нагрева вершины диспергируемой проволоки должна находиться в определенных границах, чтобы обеспечивать проплавление на глубину, достаточную для развития электрокапиллярной неустойчивости и формирования эмиссионного конуса (Рис.1а). Но нагрев не должен приводить к появлению глубокого расплава в основании конуса (Рис.1б), иначе может произойти образование капли размером, превышающим диаметр проволоки, и отрыв этой капли от проволоки под действием силы тяжести. Результаты проведенных экспериментов хорошо согласуются с расчетами.

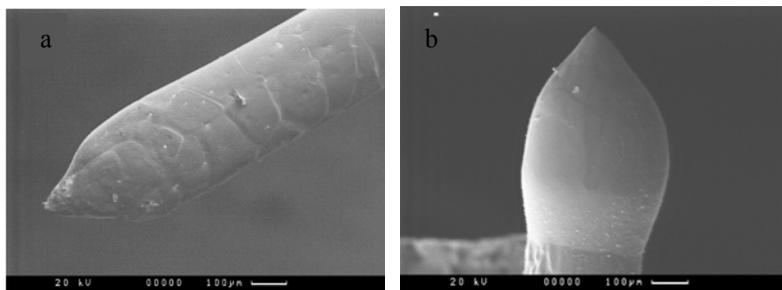


Рис.1: Микрофотографии вершины анода, полученные после плавления потоком электронов мощностью 0,8 Вт (а) и 1,1 Вт (б), при напряжении на аноде 13 кВ.

Приводятся результаты исследования проблемы стабильности процесса диспергирования. Генерация металлических капель за счет плавления металла потоком электронов и диспергирования расплава в сильном электрическом поле сопровождается испарением металла и ионизацией паров. Ионизация паров ведет к увеличению потока электронов на анод, возникает дополнительный нагрев его поверхности, что ведет к увеличению скорости испарения металла и к дальнейшему росту тока на анод. Таким образом, возникает положительная обратная связь, которая может приводить к неконтролируемому развитию процесса. Ограничение скорости испарения металла достигается выбором балластного сопротивления, при котором изменение тока электронов на анод слабо отражается на мощности нагрева его поверхности. Это позволяет стабилизировать процесс во времени. Устойчивая генерация капель микронного размера достигается согласованием скоростей процессов плавления металла и диспергирования расплава.

Далее решается задача о движении эмитированных капель, и исследуются условия их пролета в блок заряжения и деления. Отмечается, что капли, эмитируемые с поверхности расплава, попадают во встречный поток электронов, используемый для плавления металла. При этом наиболее крупные капли заряжаются отрицательно и начинают тормозиться внешним электрическим полем. Показано, что капли размером порядка микрона и меньше достигают блока заряжения и деления. Этот вывод подтверждается результатами эксперимента. Таким образом, разработанный источник позволяет формировать поток металлических капель микронного и субмикронного размеров.

**Во второй главе** теоретически исследуется процесс заряжения капель металлического расплава до неустойчивого состояния, вызванного развитием электрокапиллярной неустойчивости Рэлея. В начале рассматриваются явление неустойчивости Рэлея и физические основы процесса электродиспергирования капли. Далее рассматривается процесс заряжения капель в потоке электронов. При этом учитываются три механизма

электронной эмиссии с заряженных металлических капель: вторичная электронная эмиссия, термоэлектронная эмиссия и автоэлектронная эмиссия. Показано, что заряжать капли до неустойчивого состояния можно только электронами с энергией, соответствующей коэффициенту вторичной электронной эмиссии меньшему 1. В процессе зарядки потенциал капли, а, следовательно, и энергия налетающих первичных электронов понижается. При этом изменяется коэффициент вторичной электронной эмиссии, что затрудняет анализ процесса зарядки. В диссертации анализ процесса зарядки капель проводится без учета изменения коэффициента вторичной электронной эмиссии. Такое приближение применимо при достаточно высоких энергиях первичных электронов ( $E_p > 5 \text{кэВ}$ ), когда даже при достижении капель потенциал, соответствующего неустойчивому состоянию, коэффициент вторичной электронной эмиссии изменяется слабо.

При анализе условий зарядки капель до неустойчивого состояния учитывается их нагрев. Нагрев капли в потоке электронов ведет к увеличению термоэлектронной эмиссии, и когда она превосходит приток электронов на каплю, процесс зарядки останавливается. Таким образом, скорость нагрева капли определяет условия её зарядки и время диспергирования, за которое термоэлектронная эмиссия не превысит интенсивности потока первичных электронов. Приводятся оценки характерных времен, определяющих процесс диспергирования капель, в частности, время зарядки до неустойчивого состояния, время деления, время нагрева до критической температуры, при которой процесс зарядки прекращается из-за высокой термоэлектронной эмиссии. Получены условия, при которых будет происходить зарядка и деление металлических микрокапель. Показано, что в моноэнергетичном потоке электронов с энергией  $5 \div 7 \text{кВ}$  можно многократно делить капли размером  $5 \div 20 \text{мкм}$ . Многократное деление более мелких капель затруднено их нагревом. Рассматривается возможность ограничения нагрева и отрицательного зарядки металлических капель, включая капли субмикронного размера, в потоке электронов с широким распределением по энергии. Широкое

распределение электронов по энергии достигается при их движении и ускорении в электрическом поле. При этом капли должны последовательно пролетать области с возрастающей энергией электронов. Незаряженная капля влетает в область с малой энергией электронов ( $<100\text{эВ}$ ), при этом коэффициент вторичной электронной эмиссии меньше единицы, и капля заряжается отрицательно. Уменьшение потенциала капли ведет к уменьшению энергии падающих электронов и снижению вторичной эмиссии. При достаточно медленном движении капли вдоль потока электронов, она заряжается до потенциала сравнимого с энергией электронов. Внешнее электрическое поле ускоряет электроны, и в области, где энергия электронов соответствует потенциалу капли выше порога неустойчивости, идет каскадное деление капли. Малая энергия попадающих на каплю электронов ведет к уменьшению скорости разогрева капли, и, следовательно, к ограничению термоэлектронной эмиссии. Это позволяет эффективно делить исходные капли как микронного, так и субмикронного размеров.

**В третьей главе** описывается методика и результаты экспериментов по диспергированию металлических капель в электронном потоке. Рассматривается конструкция разработанного блока зарядки и деления металлических капель, а также экспериментальной установки в целом (вместе с блоком генерации микрокапель). В составе блока зарядки и деления имеется эмиссионная камера, в которой расположены эмиттеры электронов – нагреваемые вольфрамовые спирали. Под действием высокого напряжения (до 3 кВ), поданного на кольцевой электрод, расположенный на расстоянии 10 мм от эмиссионной камеры, происходит экстракция электронов из эмиссионной камеры и их ускорение. Подложкодержатель располагается за кольцевым электродом и находится под напряжением до 1.5 кВ. Капли, генерируемые блоком формирования капель, поступают в эмиссионную камеру и, пролетая сквозь неё, двигаются в сторону кольцевого электрода. При достаточно медленном движении капель вдоль поля, формируемого между кольцевым электродом и эмиссионной камерой, капли заряжаются. В области, где энергия электронов соответствует потенциалу

капли выше порога неустойчивости, капли делятся. Продукты деления остывают и осаждаются на подложку в виде металлических частиц.

Исследования структуры образцов, полученных в процессе электродиспергирования меди, проводились методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе CamScan S4-90 FE, сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке Integra Aura (НТ-МДТ, Россия), а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Philips EM-420.

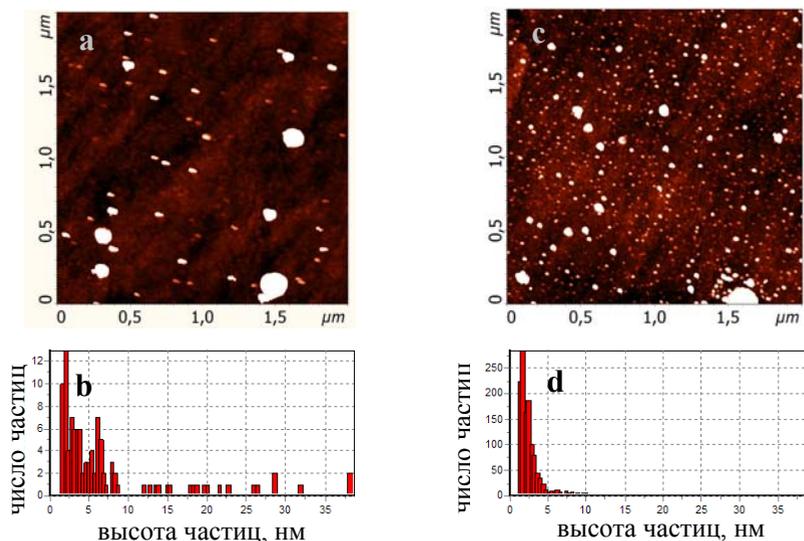


Рис.2: АСМ изображение (а) и распределение частиц по размеру (b) в структуре из частиц, эмитируемых блоком генерации микрокапель. Изображение (с) и распределение частиц по размеру (d) в структуре, полученной в результате заряжения и деления капель.

В условиях работы только блока генерации микрокапель, то есть когда блок заряжения и деления выключен, на подложке наблюдаются частицы субмикронного размера (Рис.2а); также присутствуют частицы размером единицы и десятки нанометров (Рис.2b). При включении блока заряжения и деления количество крупных субмикронных частиц на подложке уменьшается (Рис.2с), а частиц нанометрового размера увеличивается (Рис.2d). Это является непосредственным свидетельством того, что во втором

блоке происходит заряджение и каскадное деление капель. Действительно, как показано в главе 2, образование частиц нанометрового размера из субмикронных капель не может происходить в один этап деления, для этого необходимо каскадное деление, включающее как минимум два этапа. Сопоставляя Рис. 2b и 2d, видно, что заряджение и деление капель приводит к существенному ограничению количества частиц больших размеров, так что в итоговом распределении Рис.2d доминируют наночастицы.

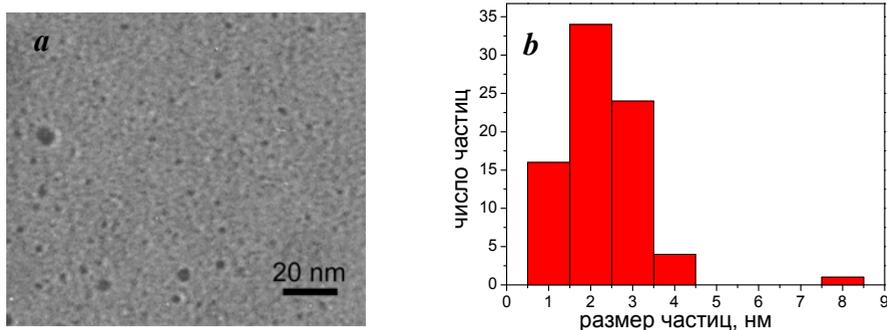


Рис.3: ПЭМ наноструктуры меди, полученной в процессе генерации, заряджения и деления микрокапель (а) и распределение частиц по размеру (b).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии структур меди, полученных в процессе генерации, заряджения и деления микрокапель, приведены на Рис.3. Как видно на Рис.3а в структуре преобладают частицы размером менее 10 нм. Распределение частиц по размерам (Рис.3b), полученное обработкой ПЭМ изображения, показывает, что средний размер частиц равен 2 нм при достаточно малой дисперсии размеров. Результаты Рис.3b хорошо согласуются с результатами на Рис.2d. Исследование картин дифракции электронов в ПЭМ показывает, что эти картины имеют вид неструктурированного гало. Это свидетельствует о том, что получаемые наночастицы меди имеют аморфную структуру.

**Четвертая глава** посвящена исследованию особенностей процесса электрогидродинамического (ЭГД) распыления многокомпонентных жидких дисперсий для формирования металл-полимерных композитов. Дается детальное описание созданной экспериментальной установки ЭГД распыления и методики эксперимента. В состав исходных дисперсий для

получения композитов входили следующие компоненты: спиртовой раствор протон-проводящего полимера (Nafion), наночастицы платины на углеродном носителе, в некоторых случаях добавлялись углеродные нанотрубки (УНТ). Эта система рассматривается как модельная; получаемые композиты используются в качестве активных слоев топливных элементов.

Структурные свойства металл-полимерных композитов, полученных методом ЭГД распыления, исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Было обнаружено, что добавление углеродных нанотрубок в состав распыляемой дисперсии приводит к разрыхлению формируемого композитного слоя. Как видно на Рис.4, степень пористости слоя хорошо контролируется выбором относительной массы нанотрубок в составе исходной дисперсии.

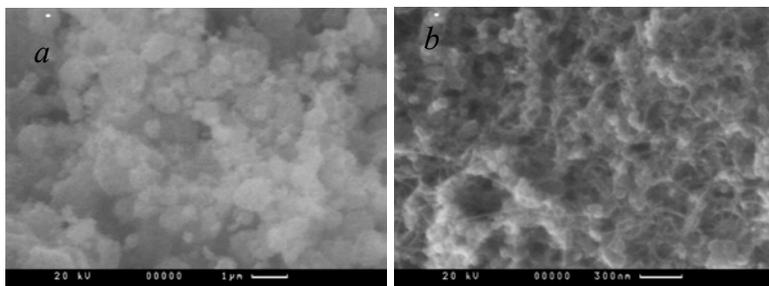


Рис.4: Морфология поверхности композитных слоев, полученных ЭГД распылением без добавления УНТ (a) и с добавлением 20% УНТ (b) в исходную дисперсию.

Электрические свойства полученных металл-полимерных композитов исследовались с помощью АСМ в режиме сканирующей резистивной микроскопии. Метод позволяет выявлять с нанометровым разрешением области с преобладанием электронной или ионной проводимости.

Оптимизация свойств металл-полимерных композитов проводилась по ряду параметров: по концентрации УНТ в исходной дисперсии, концентрации (и типе) протон-проводящего полимера (Nafion, МФ4-СК), по содержанию наночастиц Pt в композитных слоях. Содержание наночастиц Pt в слоях измерялось методом фотометрического анализа.

Исследования показали, что получаемые металл-полимерные композиты могут использоваться в качестве активных слоев мембранно-электродных блоков (МЭБ) топливных элементов. При этом оптимальными свойствами (пористость, электронная и ионная проводимость, каталитическая активность наночастиц Pt) обладают композиты, полученные из спиртовой дисперсии, содержащей, помимо платинированного углерода, 25% протон-проводящего полимера и 10% УНТ. Удельная мощность полученных мембранно-электродных блоков топливных элементов, работающих в режиме подачи воздуха на катод и водорода на анод, превышает  $210 \text{ мВт/см}^2$  при комнатной температуре. Сравнение параметров полученных МЭБ с аналогами показывает, что в целом они не уступают лучшим зарубежным образцам.

В **заключении** сформулированы основные результаты работы, которые состоят в следующем:

1. Разработан источник металлических капель микронных и субмикронных размеров, работа которого основана на плавлении поверхности металла потоком электронов, ускоряемых внешним электрическим полем, которое одновременно возбуждает электрокапиллярную неустойчивость расплава.
2. Построена физическая модель, с помощью которой проведен анализ процесса заряжения и каскадного деления металлических капель в потоке электронов. Показано, что в потоке моноэнергетичных электронов с энергией выше 5 кэВ можно заряжать до порога неустойчивости и в результате каскадного деления диспергировать без остатка исходные капли металлов размером  $5 \div 20 \text{ мкм}$ . Для более мелких капель,  $0.1 \div 1 \text{ мкм}$ , многократное деление в моноэнергетичном потоке электронов невозможно из-за нагрева, который ведет к усилению термоэлектронной эмиссии и препятствует заряжению этих капель до неустойчивого состояния.
3. Показано, что заряжение микрокапель металлов в потоке электронов и их каскадное деление до нанометрового размера осуществляется при плотности потока электронов не менее  $30 \text{ мА/см}^2$ , при условии, что энергия электронов

в потоке возрастает вдоль направления движения микрокапель до величины не менее 3 кэВ.

4. Предложена и экспериментально реализована система электродиспергирования металлов потоком электронов, с помощью которой получены аморфные наночастицы меди со средним размером 2 нм и малой дисперсией размеров.

5. Проведены исследования процесса электрогидродинамического распыления жидких дисперсий для формирования металл-полимерных композитов. Показано, что структурными и электрическими свойствами композитов можно управлять выбором состава исходной дисперсии и параметров процесса. При использовании металл-полимерных композитов в качестве активных слоев топливных элементов получена величина удельной мощности  $210 \text{ мВт/см}^2$  при комнатной температуре.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Гуревич С.А., Электродиспергирование спиртовых растворов платиновой черни для формирования высокопористых каталитических слоев воздух-водородных топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология, т.10 страницы: 26-29 (2008)

2. Гуревич С.А., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Терукова Е.Е., Томасов А.А., Оптимизация мембранно-электродных блоков на основе полимерно-электролитных мембран для топливных элементов // Письма ЖТФ, т.35(20), страницы: 27-33 (2009)

3. Анкудинов А.В., Гущина Е.В., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Горохов М.В., Коньков О.И., Терукова Е.Е., Титков А.Н., Атомно-силовая микроскопия компонентов топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология, т.10 страницы: 30-35 (2008)

4. Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Электрогидродинамическое диспергирование металлов с использованием электронно-лучевого нагрева // ЖТФ, т.78(9) страницы: 46-51 (2008)
5. Кожевин В.М., Горохов М.В., Явсин Д.А., Дементьев П.А., Гуревич С.А., Стабилизация процесса электрогидродинамического диспергирования металлов с электронно-лучевым нагревом // Письма ЖТФ, т.36(7) страницы: 96-102 (2010)
6. Горохов М.В., Разработка нового метода формирования гранулированных пленок с высокой плотностью упаковки металлических наночастиц // Инновации, вып. II, страницы: 137 (2009)
7. Гуревич С.А., Горохов М.В., Зеленина Н.К, Кожевин В.М., Терукова Е.Е., Томасов А.А., Оптимизация характеристик каталитических слоев мембранно-электродных блоков ( $200 \text{ мВт/см}^2$ ,  $20^0\text{C}$ ) на основе полимерных протонпроводящих мембран для топливных элементов // Физические проблемы водородной энергетики, 5-я Российская конференция, СПб, Россия, страницы: 118-119 (2009).
8. С.А. Гуревич, М.В. Горохов, Н.К Зеленина, В.М. Кожевин, Е.Е. Терукова, А.А. Томасов, Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью ( $200 \text{ мВт/см}^2$ ,  $20^0\text{C}$ ) для твердополимерных топливных элементов // 3 Международный симпозиум по Водородной энергетике, Москва, страницы: 44-48 (2009).