

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.72.S-, 64.30.-t, 64.75.Bc, 68.43.De, 68.43.Vx, 88.30.rd

Борокарбиды щелочных и щёлочноземельных металлов — возможные накопители водорода. Растворимость водорода

З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко*, Д. В. Щур*, Ю. М. Руденко*

Днепропетровский национальный университет,
ул. Гагарина, 72,
49000 Днепропетровск, Украина

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина

Выполнен статистический расчёт водородсорбционных свойств соединений $M(BC)_nH_x$ ($M = Li, Na, Mg, Ca, 0 \leq x \leq 12, n = 1$ или 2 соответственно для щелочных и щёлочноземельных металлов) в надежде, что такие гидроборокарбиды окажутся в перспективе надёжными материалами для реверсивного хранения больших количеств водорода. Рассчитана свободная энергия кристалла, получено уравнение термодинамического равновесия системы, определяющее P – T – c -диаграмму состояния. Оценена растворимость водорода в зависимости от температуры и внешнего давления. Полученные формулы позволяют установить P – T -условия содержания большого количества водорода в системах, которые при известных из независимых экспериментов значениях энергетических параметров разных борокарбидов металлов позволят подобрать оптимальный состав материала и выработать технологию эксперимента для решения практических задач.

Виконано статистичний розрахунок водневосорбційних властивостей сполук $M(BC)_nH_x$ ($M = Li, Na, Mg, Ca, 0 \leq x \leq 12, n = 1$ або 2 відповідно для лужних і лужноземельних металів) в надії, що такі гідроборокарбіди стануть у перспективі надійними матеріалами для реверсивного зберігання великих кількостей водню. Розраховано вільну енергію кристалу, одержано рівняння термодинамічної рівноваги системи, що визначає P – T – c -діаграму стану. Оцінено розчинність водню в залежності від температури і зовнішнього тиску. Одержані формули дозволяють встановити P – T -умови утримання великої кількості водню в системах, які при відомих з незалежних експериментів значеннях енергетичних параметрів різних борокарбідів металів уможливають підбір оптимального складу матеріалу і розробку технології експерименту для вирішення практичних завдань.

The statistical calculation of hydrogen sorption properties of $M(BC)_nH_x$ com-

pounds ($M = \text{Li, Na, Mg, Ca}$, $0 \leq x \leq 12$, $n = 1$ or 2 for alkali and alkali-earth metals, respectively) are performed in the believe that such hydroboron carbides will be in perspective the reliable materials for the reversible storage of hydrogen in large quantities. The calculation of free energy of crystal is carried out, the equation of thermodynamic equilibrium of the system, which determines the P - T - c phase diagram, is obtained. The hydrogen solubility is estimated depending on temperature and external pressure. These formulas allow determining the P - T -conditions of high hydrogen content in the systems. For known from independent experiments values of the energy parameters of different metals boron carbides, the derived equations allow to select the optimum composition of material and to develop the experimental technology to solve the practical problems.

Ключевые слова: гидроборокарбиды металлов, накопление водорода, диаграмма состояния, гистерезисный эффект, статистическая теория, концентрация водорода, температура, давление.

(Получено 13 марта 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Недавно началось изучение новых гидридных материалов — борокарбидов щелочных и щелочноземельных металлов, перспективных для обратимого хранения водорода [1], началось их экспериментальное исследование с целью оценки P - T -условий решения практических задач.

В последние годы интенсивно изучаются водородосорбционные свойства магнийсодержащих систем, обладающих большими преимуществами в вопросе изыскания сплавов для накопления и хранения водорода — экологически безопасного источника энергии. Это такие материалы, как железо-магниевого и никель-магниевого гидриды Mg_2FeH_6 , MgNiH_4 простой ГЦК-структуры [2–13], церий-магниевого $\text{Mg}_2\text{CeCo}_4\text{H}_6$ с усложненной ГЦК-решеткой [14–22] или титан-магниевого $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ с более сложной ГЦК-решеткой типа Ca_7Ce [23–33] интерметаллиды или сложная самсоновская ГЦК-фаза $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ (1168 атомов металлов в элементарной ячейке) со структурой алмаза [34–45], это также аланаты магния $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ гексагональной структуры [46–57] и др.

Преимущества использования магния в том, что материал слабо загрязняет окружающую среду, является экологически чистым, обладает высокой накопительной способностью, имеется в большом количестве в природе (ископаемые земных недр, морская вода), требует небольших энергетических затрат, является сравнительно дешевым, а также простым в изготовлении (спекание порошков).

В настоящей работе выполнено теоретическое исследование гидрированных борокарбидов металлов $\text{M}(\text{BC})_n\text{H}_x$ (где $M = \text{Li, Na, Mg, Ca}$, $0 \leq x \leq 12$, $n = 1$ или 2 соответственно для щелочных и щелочно-

земельных металлов), рассчитывается зависимость концентрации водорода от температуры и внешнего давления.

Соединения $M(BC)_n$ интенсивно исследовались безотносительно к водородосодержанию, изучались их электрические, магнитные, механические, термодинамические свойства, их структура, состав [58–78].

Структура такой системы слоистая гексагональная графитоподобная с заменой части атомов углерода на атомы бора (их концентрации могут быть разными) и с добавлением атомов металла, некоторые позиции которых могут оказаться вакантными [75].

На рисунке 1 приведена структура кристалла $LiBeH_x$ [1, 59, 65], на которой отмечены возможные позиции атомов водорода. Часть позиций атомов водорода также может быть вакантной. Распределение атомов бора и углерода может быть упорядоченным (рис. 2) [58]. В элементарную ячейку кристалла попадают по два атома M , B и C и 24 позиции атомов водорода. В случае щелочноземельных металлов структура их борокарбидов несколько искажена, в них атомы метал-

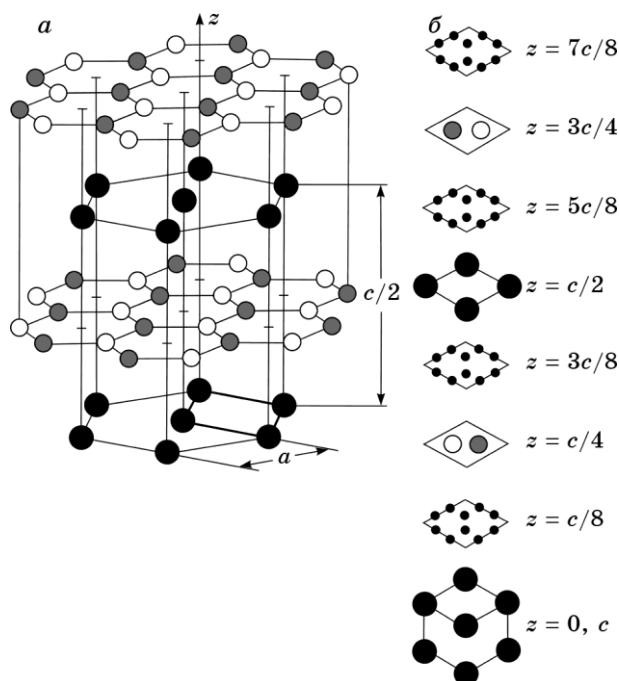


Рис. 1. Структура кристалла борокарбида лития $LiBeH_x$ в пространственном изображении (а) и в проекции элементарной ячейки на планарные плоскости, перпендикулярные оси c , для разных значений координаты z (б). Большие черные, серые и белые кружочки обозначают соответственно атомы лития, бора и углерода, малые черные кружочки на рисунке (б) — возможные позиции атомов водорода. Жирными прямыми отмечена нижняя грань элементарной ячейки, a и c — параметры решетки.

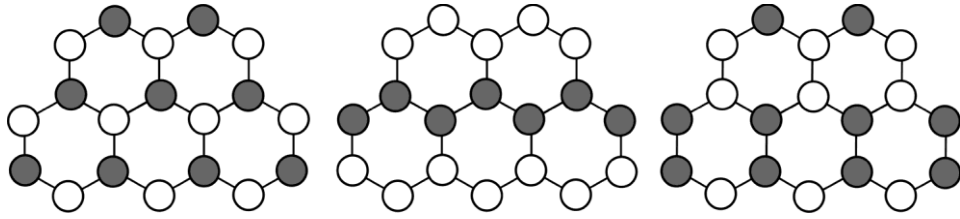


Рис. 2. Возможные типы порядков в распределении атомов бора и углерода по их позициям [58, 74].

лов смещены в сравнении с их положением в кристаллах МВС [58, 59, 66, 70, 72, 74, 75, 77], является орторомбической.

Позиции атомов водорода представляют собой тригональные междоузлия, которые окружены по одному атомами М, В и С на одинаковых расстояниях r и тремя междоузлиями атомов водорода на расстоянии r' (рис. 1). Для металла лития параметры решетки a , c и расстояния r , r' (в Å) равны

$$a = 2,7154, c = 6,9907, r = \sqrt{a^2 + c^2} / 4 = 1,1065, r' \approx \frac{a}{3} = 0,9051. \quad (1)$$

Для решения поставленной задачи рассчитывалась свободная энергия кристалла, проведено ее исследование.

2. ТЕОРИЯ

Расчет свободной энергии проводим по известной формуле [79, 80]

$$F = E - kT \ln W - kTN_{\text{H}} \ln \lambda, \quad (2)$$

где E — внутренняя конфигурационная энергия, определяемая суммой энергий взаимодействия ближайших атомных пар МН, ВН, СН, НН (энергию взаимодействия пар МВ, МС, ВС включаем в постоянное слагаемое E_0 энергии E), W — термодинамическая вероятность распределения атомов водорода по междоузлиям, определяемая правилами комбинаторики, N_{H} — число атомов водорода, λ — их активность, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Внутренняя конфигурационная энергия E в приближении учета взаимодействия ближайших атомных пар равна

$$E = E_0 + N_{\text{МН}} u_{\text{МН}} + N_{\text{ВН}} u_{\text{ВН}} + N_{\text{СН}} u_{\text{СН}} + N_{\text{НН}} u_{\text{НН}}, \quad (3)$$

где $N_{\text{МН}}$, $N_{\text{ВН}}$, $N_{\text{СН}}$, $N_{\text{НН}}$ — числа указанных ближайших пар атомов, а $u_{\text{МН}}$, $u_{\text{ВН}}$, $u_{\text{СН}}$, $u_{\text{НН}}$ — энергии их взаимодействия.

Расчет чисел пар согласно структуре рисунка 1 приводит к формулам

$$N_{\text{MH}} = 12Nc, N_{\text{BH}} = 12Nc, N_{\text{CH}} = 12Nc, N_{\text{HH}} = 36Nc^2, \quad (4)$$

где введены обозначения: N — число атомов соответственно М, В, С, $12N$ — число позиций атомов водорода и

$$c = N_{\text{H}}/12N, x = 12c \quad (5)$$

концентрации атомов водорода соответственно по отношению к количеству их позиций и по отношению к числу атомов металла М.

С учетом формул (4) энергия E приобретает вид

$$E = E_0 + 12N[(u_{\text{MH}} + u_{\text{BH}} + u_{\text{CH}})c + 3u_{\text{HH}}c^2]. \quad (6)$$

Термодинамическая вероятность распределения атомов водорода по их позициям, определяемая формулой

$$W = \frac{(12N)!}{N_{\text{H}}!(12N - N_{\text{H}})!}. \quad (7)$$

Натуральный логарифм от (7) согласно соотношению Стирлинга $\ln X! = X(\ln X - 1)$ для больших чисел X сводится к выражению

$$\ln W = -12N[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (8)$$

Теперь свободная энергия сплава MBCN_x согласно (2) равна

$$F = E_0 + 12N(U_i c + \frac{1}{2}U'c^2) + 12kTN[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] - 12kTNc \ln \lambda_i, \quad (9)$$

где введены обозначения

$$U_i = u_{\text{MH}} + u_{\text{BH}} + u_{\text{CH}}, i = 1, 2, 3, 4 \text{ для } M = \text{Li, Na, Mg, Ca}, U' = 6u_{\text{HH}}. \quad (10)$$

Отметим, что энергии U_i в общем случае зависят от химической природы и концентрации атомов металла, от состава системы по бору и углероду, от порядка в распределении атомов бора и углерода по их позициям.

С учетом зависимости активности атомов водорода от давления [59]

$$\lambda_i = D_i P^{1/2} \quad (11)$$

полученная формула (9) определяет зависимость свободной энергии сплава от температуры, давления, концентрации водорода и энергетических констант.

В состоянии термодинамического равновесия свободная энергия системы минимальна. Из условия ее минимума

$$\partial F / \partial c = 0 \quad (12)$$

находим формулу

$$c = \left(1 + \frac{1}{\lambda_i} \exp \frac{U_i + U'c}{kT} \right)^{-1}, \quad (13)$$

которая с учетом (11) определяет P – T – c -диаграмму состояния системы.

Используя выражение (13), можно построить графики зависимости концентрации водорода, накапливаемого в сплаве, от температуры и давления.

Для определения температурной зависимости растворимости водорода формулу (13) удобно представить в виде

$$kT = \frac{-(U_i + U'c)}{\ln \frac{c}{(1-c)\lambda_i}}, \quad (14)$$

задавая в которой значения концентрации c в интервале $[0, 1]$ при определенных величинах энергетических констант, находим температуру.

В качестве примера были выбраны (в эВ) такие значения энергий U_i, U' [81–86]:

$$U_i = 0,152, 0,157, 0,162; U' = -0,134. \quad (15)$$

На рисунке 3 приведены графики зависимости $c = c(T)$, построенные по формуле (14), для активностей атомов водорода $\lambda = 1$ и $0,8$, а также энергетических параметров (15). Из этого рисунка видно, что графики зависимости $c = c(T)$ определяются двумя ветвями: нижней и верхней. Изменение энергии U_i приводит к изменению характера зависимости растворимости водорода с ростом температуры. В случае рис. 3, а концентрация водорода увеличивается с повышением температуры и может достигать величины $c = 0,5$ ($x = 6$). Уменьшение энергии U_i (рис. 3, б) приводит к уменьшению максимально возможной концентрации водорода в кристалле до величины $c \approx 0,3$ ($x = 4$). При этом верхняя ветвь кривой зависимости $c = c(T)$ соответствует неустойчивому состоянию или процессу десорбции водорода с ростом температуры (если вначале кристалл был насыщен водородом). Увеличение энергии U_i (рис. 3, в, г) дает либо увеличение растворимости водорода до величины $c = 0,5$ ($x = 6$), либо еще большее увеличение концентрации водорода в результате перехода с нижней ветви на верхнюю в зависимости $c = c(T)$.

На растворимость водорода оказывает влияние активность водородных атомов, которая зависит от структуры кристалла и химической природы атомов металлов.

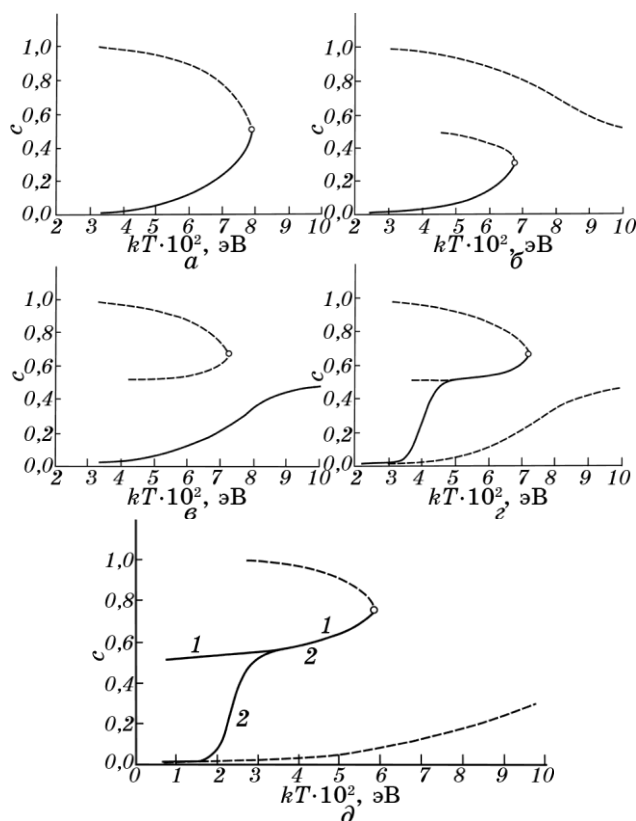


Рис. 3. Расчетные графики температурной зависимости концентрации водорода, накапливаемого в борокарбидах металлов. Кривые построены по формуле (14) для значений энергетических параметров, в эВ равных $U_i = 0,157$ (а), $0,152$ (б), $0,162$ (в-г) и $U' = 0,314$ при активности атомов водорода, равной $\lambda = 1$ (а-г) и $\lambda = 0,8$ (д). Сплошные участки кривых соответствуют возможному процессу накопления водорода с ростом температуры. Кружочками отмечены экстремальные точки на кривых.

С уменьшением активности атомов водорода ослабевают их связь с кристаллической решеткой, атомы водорода слабее взаимодействуют с атомами кристалла и будут легче абсорбировать или десорбировать, и процессы эти пойдут при более низкой температуре. Это иллюстрирует рис. 3, д. Увеличение растворимости водорода в этом случае может пойти либо по кривой 1-1, если вначале кристалл содержал уже водород, либо по кривой 2-2 с переходом на верхнюю ветвь. И в том, и в другом случае уменьшение активности λ приводит к увеличению значения максимальной растворимости водорода.

Для оценки зависимости растворимости водорода от внешнего давления формулу (13) с учетом (11) удобно переписать в виде

$$\ln P = 2 \left[\ln \frac{c}{(1-c)D} + \frac{U_i + U'c}{kT} \right], \quad (16)$$

задавая в которой значения концентрации водорода при определенных значениях величин U_i , U' и D можно оценить величину $\ln P$ для разных температур. Графики строились для энергий $U_i = 0,157$ эВ, $U' = -0,314$ эВ и коэффициента активности $D = 1$ при температурах, в эВ равных $kT = 0,052, \dots, 0,070$. Эти графики представлены на рис. 4.

Как видно из этого рисунка, характер зависимости концентрации водорода от величины $\ln P$ для всех температур одинаков: вначале с увеличением значения $\ln P$ идет плавный рост концентрации c практически при постоянном давлении, затем концентрация водорода резко увеличивается до большой величины $c \geq 0,8$, после чего продолжается опять плавный рост концентрации c до макси-

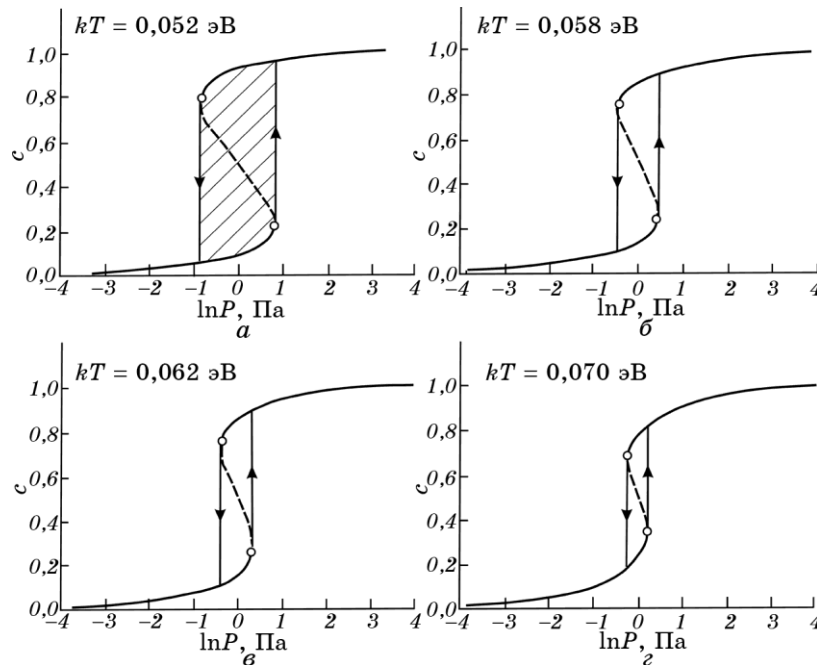


Рис. 4. Расчетные графики зависимости концентрации накапливаемого водорода в борокарбидах металлов от внешнего всестороннего давления. Кривые построены по формуле (16) для энергетических параметров $U_i = 0,157$ эВ, $U' = 0,314$ эВ, коэффициента активности атомов водорода $D = 1$ и разных значений температур, равных $kT = 0,052, 0,058, 0,062, 0,070$ эВ (кривые а-г). Заштрихованная область на кривой (а) отражает гистерезисный эффект. Пунктирные участки кривых соответствуют нестабильному состоянию системы. Кружочками на кривых отмечены экстремальные точки.

мального значения $c \rightarrow 1$ ($x = 12$). При этом в процессе абсорбции–десорбции проявляется гистерезисный эффект, который ослабевает с ростом температуры: гистерезисная петля сужается, укорачивается и исчезает.

Исследование зависимости $c = c(P)$ на экстремум позволяет определить концентрации водорода, соответствующие экстремальным точкам, которые определяют форму гистерезисной петли. Из условия

$$\partial P / \partial c = 0 \quad (17)$$

находим уравнение

$$P \left(\frac{kT}{c(1-c)} + U' \right) = 0, \quad (18)$$

решение которого дает значения концентраций c_1, c_2 экстремальных точек

$$c_{1,2} = 0,5 \pm \sqrt{0,25 + kT / U'}. \quad (19)$$

По формуле (19) находим

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,79, c_2 = 0,21 \text{ при } kT = 0,052 \text{ эВ,} \\ c_1 &= 0,76, c_2 = 0,24 \text{ при } kT = 0,058 \text{ эВ,} \\ c_1 &= 0,73, c_2 = 0,27 \text{ при } kT = 0,062 \text{ эВ,} \\ c_1 &= 0,66, c_2 = 0,34 \text{ при } kT = 0,070 \text{ эВ,} \\ c_1 &= c_2 = 0,5 \text{ при } kT = 0,0785 \text{ эВ,} \end{aligned} \quad (20)$$

т.е. с ростом температуры значения концентраций c_1, c_2 сближаются и при температуре $kT = -U'/4$ они совпадают $c_1 = c_2$, гистерезисная петля исчезает.

Таким образом, полученные формулы (14), (16) могут позволить (при известных из независимых экспериментов значениях энергетических параметров) выбрать состав материала, режим технологического процесса и подобрать P – T -условия реализации оптимального накопления водорода с целью его реверсивного хранения.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана статистическая теория растворимости водорода в борокарбидах щелочных и щелочноземельных металлов. Рассчитана свободная энергия системы в зависимости от температуры, давления, энергетических параметров и активности атомов водорода. Получено

и исследовано условие термодинамического равновесия системы. Найдено уравнение, определяющее P – T – c -диаграмму состояния материала. Изучена зависимость растворимости водорода от температуры и внешнего давления. Построены графики этих зависимостей. Выявлена возможность проявления гистерезисного эффекта.

Знание из независимых экспериментов значений энергетических параметров межатомных взаимодействий может позволить с использованием полученных формул решать практические задачи: подобрать систему, ее состав и установить оптимальные P – T -условия обратимого накопления водорода в ней.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Zuttel, *Project 'Smart Carbon-Based Materials for Hydrogen Storage'* (EMPA, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research: 2009).
2. J. Zhang, Y. N. Huang, C. G. Long, D. W. Zhou, and J. S. Liu, *Mater. Sci.–Poland*, **28**, No. 1: 357 (2010).
3. M. Retuerto, J. Sanchez-Benitez, E. Rodriguez-Canas, D. Serafini, and J. A. Alosa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 15: 7835 (2010).
4. M. Polanski, T. Plocinski, I. Kuncce, and J. Bystrzycki, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 3: 1257 (2010).
5. M. Polanski, T. K. Nielsen, Y. Cerenius, J. Bystrzycki, and T. R. Jensen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 8: 3578 (2010).
6. S. Li, S. Tang, Y. Liu, S. Peng, and J. Cui, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **20**: 2281 (2010).
7. Р. В. Денис, В. В. Березовець, І. Ю. Завалій, *Фундаментальні проблеми водневої енергетики* (Ред. В. Д. Походенко, В. В. Скороход, Ю. М. Солонін) (Київ: Видавництво «КІМ»: 2010), с. 245.
8. О. Г. Ершова, В. Д. Добровольський, О. Ю. Хижун, Ю. М. Солонін, *Фундаментальні проблеми водневої енергетики* (Ред. В. Д. Походенко, В. В. Скороход, Ю. М. Солонін) (Київ: Видавництво «КІМ»: 2010), с. 218.
9. H. L. Zhou, Y. Yu, H. F. Zhang, and T. Gao, *Eur. Phys. J. B*, **79**, No. 3: 283 (2011).
10. G. F. Lima, D. R. Leiva, T. T. Ishikawa et. al., *Mater. Sci. Forum*, **667–669**: 1053 (2011).
11. M. Polanski, J. Bystrzycki, R. A. Varin, and T. Plocinski, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1059 (2011).
12. D. R. Leiva, A. C. S. Villela, C. O. Paiva-Santos, D. Fruchart, S. Miraglia, T. T. Ishikawa, and W. J. Botta, *Solid State Phenomena*, **170**: 259 (2011).
13. J. Liu, Q. Li, and K. C. Chou, *Adv. Mater. Res.*, **197–198**: 749 (2011).
14. Р. В. Денис, В. В. Березовець, І. В. Ковальчук, В. Поль-Бонкур, Р. Черни, І. Ю. Завалій, *Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов* (Киев: АНУ: 2009), с. 40.
15. F. K. Hsu, C. K. Lin, S. L. Lee, and H. Y. Bor, *J. Power Sources*, **195**, No. 1: 374 (2010).
16. R. V. Denys, I. Yu. Zavaliiy, V. Paul-Boncour, V. V. Berezovets, I. V. Koval'chuk, and A. B. Riabov, *Intermetallics*, **18**, No. 8: 1579 (2010).
17. F.-K. Hsu, C.-W. Hsu, J.-K. Chang, C.-K. Lin, S.-L. Lee, and C.-E. Jiang, *Int.*

- J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 24: 13247 (2010).
18. R. Ölmez, G. Çakmak, and T. Öztürk, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 21: 11957 (2010).
 19. L. W. Huang, O. Elkedim, M. Jarzebski, R. Hamzaoui, and M. Jurczyk, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 13: 6794 (2010).
 20. Z. Wang and L. Zhu, *Adv. Mater. Research*, **160–162**: 876 (2011).
 21. L. W. Huang, O. Elkedim, and R. Hamzaoui, *J. Alloys Compd.*, **509**, No. 1: S328 (2011).
 22. Y. Liu, Y. Cao, L. Huang, M. Gao, and H. Pan, *J. Alloys Compd.*, **509**, No. 3: 675 (2011).
 23. T. Takasaki, T. Mukai, N. Kitamura, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Alloys Compd.*, **494**, No. 1–2: 439 (2010).
 24. М. Г. Шеляпина, М. Ю. Сырецкий, *ФТТ*, **52**, № 9: 1855 (2010).
 25. M. G. Shelyapina, D. Fruchart, and P. Wolfers, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 5: 2025 (2010).
 26. D. Noreus, *Proceedings of Int. Conf. 'Solid State Hydrogen Storage: Status, Perspectives and Industrial Application' (Oct. 5–6, 2010)* (Torino: 2010), p. 1.
 27. E. Ronnebro, *J. Phys. Chem.*, **71**, No. 8: 1154 (2010).
 28. D. Moser, *Stability of Transition Metal Doped Magnesium Hydride High-Pressure Phases* (PhD Thesis) (Salford: Univ. of Salford: 2010).
 29. D. Moser, D. J. Bull, J. S. Cowpe, D. L. Roach, D. K. Ross, D. Noreus, and M. G. Tucker, *High Press. Res.*, **30**, No. 4: 643 (2010).
 30. М. Г. Шеляпина, D. Fruchart, S. Miraglia, and G. Girard, *ФТТ*, **53**, № 1: 8 (2011).
 31. X. Yang, N. Takeichi, K. Shida, H. Tanaka, N. Kuriyama, and T. Sakai, *J. Alloys Compd.*, **509**, No. 4: 1211 (2011).
 32. J. Niu, F. Xie, K. Jia, L. Guan, and X. Dong, *Adv. Mater. Res.*, **160–162**: 872 (2011).
 33. D. Moser, *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, No. 30: 305403 (2011).
 34. J. Wang, Y. Li, and W. Huang, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **95**, No. 1: 71 (2008).
 35. W. Sikora, J. Malinowski, A. Kuna, and L. Pytlik, *J. Physics: Conf. Ser.*, **104**, No. 1: 012023-1–12 (2008).
 36. J. Wolny, M. Duda, and B. Kozakowski, *Abstracts of VIII KSUPS 2009 Synchrotron Radiation in Natural Science*, **8**, Nos. 1–2: 46 (2009).
 37. J. Wolny, M. Duda, and B. Kozakowski, *Abstracts of 6-th Int. Conf. on Aperiodic Crystals (Sept. 13–18, 2009, Liverpool)*, p. 16.
 38. B. Łabno, L. Pytlik, J. Adamowski, J. Wolny, and M. Duda, *Abstracts of 6-th Int. Conference on Aperiodic Crystals (Sept. 13–18, 2009, Liverpool)*, p. 44.
 39. M. Lipińska-Chwałek, S. Roitsch, M. Feuerbacher, A. Czyrska-Filemonowicz, and K. Urban, *Abstracts of 1-st Int. Conf. on Complex Metallic Alloys and Their Complexity (October 4–7, 2009, Nancy)*, p. 31.
 40. M. Duda, B. Kozakowski, and J. Wolny, *Abstracts of 1-st Int. Conf. on Complex Metallic Alloys and Their Complexity (October 4–7, 2009, Nancy)*, p. 48.
 41. K. Wierzbowski, A. Baczański, J. Tarasiuk, P. Lipiński, and M. Wroński, *Abstracts of 1-st Int. Conf. on Complex Metallic Alloys and Their Complexity (October 4–7, 2009, Nancy)*, p. 64.
 42. P. Vajeeston, P. Ravindran, and H. Fjellvåg, *Materials*, **2**, No. 4: 2296 (2009).
 43. J. F. Fernández, F. Leardini, J. Bodega, C. Sánchez, J.-M. Joubert, F. Cuevas, E. Leroy, M. Baricco, and M. Feuerbacher, *J. Alloys Compd.*, **472**, No. 1–2: 565 (2009).

44. D. Dietrich, D. Nickel, M. Krause, T. Lampke, M. P. Coleman, and V. Randle, *J. Mater. Sci.*, **46**, No. 2: 357 (2011).
45. J. Wolny, M. Duda, and B. Kozakowski, *J. Physics: Conf. Ser.*, **226**, No. 1: 012035-1–6 (2010).
46. K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa, and M. Morinaga, *J. Alloys Compd.*, **446–447**: 237 (2007).
47. M. Palumbo, F. J. Torres, J. R. Ares, C. Pisani, J. F. Fernandez, and M. Baricco, *Calphad*, **31**, No. 4: 457 (2007).
48. M. S. L. Hudson, D. Pukazhselvan, G. I. Sheeja, and O. N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, No. 18: 4933 (2007).
49. M. S. L. Hudson, H. Raghubanshi, D. Pukazhselvan, and O. N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 5: 2083 (2010).
50. R. A. Varin, Ch. Chiu, T. Czujko, and Z. Wronski, *J. Alloys Compd.*, **439**, No. 1: 302 (2007).
51. C. H. Hu, D. M. Chen, Y. M. Wang, D. S. Xu, and K. Yang, *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, No. 17: 176205-1-11 (2007).
52. H. Jeong, T. H. Kim, K. Y. Choo, and I. K. Song, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, No. 2: 268 (2008).
53. A. Andreasen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, No. 24: 7489 (2008).
54. V. Iosub, T. Matsunaga, K. Tange, and M. Ishikiriyama, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, No. 2: 906 (2009).
55. J. Ugnani, M. D. Chio, M. Palumbo, M. Feuerbacher, J. F. Fernandez, F. Leardini, and M. Baricco, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **144**: 012016-1–4 (2009).
56. J.-C. Crivello, T. Nobuki, and T. Kuji, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, No. 4: 1937 (2009).
57. Y. Wang, S. Liu, L. Rong, and Y. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, No. 17: 175502-1-7 (2010).
58. A. Barbara and S. Konny, *Inorg. Chem.*, **38**, No. 26: 6159 (1999).
59. P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, and H. Fjellveg, *Phys. Rev. B*, **64**, No. 22: 224509-1–15 (2001).
60. M. Paranthaman, J. R. Thompson, and D. K. Christen, *Physica C: Superconductivity*, **355**, No. 1–2: 1 (2001).
61. W. Mickelson, J. Cumings, W. Q. Han, and A. Zettl, *Phys. Rev. B*, **65**: 052505-1-3 (2002).
62. A. Bharathi, S. J. Balaselvi, S. Kalavathi, G. L. N. Reddy, V. S. Sastry, Y. Hariharan, and T. S. Radhakrishnan, *Physica C: Superconductivity*, **370**, No. 4: 211 (2002).
63. M. Avdeev, J. D. Jorgensen, R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Physica C: Superconductivity*, **387**, Nos. 3–4: 301 (2003).
64. R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko, C. Petrovic, and P. C. Canfield, *Physica C*, **387**: 227 (2003).
65. R. J. Cava, H. W. Zandbergen, and K. Inumaru, *Physica C*, **385**: 8 (2003).
66. S. M. Kazakov, R. Puzniak, K. Rogacki, A. V. Mironov, N. D. Zhigadlo, J. Jun, Ch. Soltmann, B. Batlogg, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B*, **71**, No. 2: 024533-1–22 (2004).
67. S. J. Balaselvi, N. Gayathri, A. Bharathi, V. S. Sastry, and Y. Hariharan, *Physica C: Superconductivity*, **407**, Nos. 1–2: 31 (2004).
68. R. H. T. Wilke, *Superconducting and Normal State Properties of Neutron Irradiated MgB₂* (PhD Thesis) (Ames: Iowa State University: 2005).
69. X. Huang, W. Mickelson, B. C. Regan, and A. Zettl, *Solid State Commun.*, **136**:

- 278 (2005).
70. A. Saengdeejing, J. E. Saal, Y. Wang, and Z. K. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 151920-1-3 (2007).
 71. S. C. Yan, L. Zhou, G. Yan, Q. Y. Wang, and Y. F. Lu, *J. Alloys Compd.*, **459**, No. 1–2: 452 (2008).
 72. A. Saengdeejing, Y. Wang, and Z. K. Liu, *Intermetallics*, **18**, No. 5: 803 (2010).
 73. A. K. Bengtson, C. W. Bark, J. Giencke, W. Dai, X. Xi, C. B. Eom, and D. Morgan, *J. Appl. Phys.*, **107**, No. 2: 023902-1–4 (2010).
 74. D. B. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, No. 9: 2565 (2010).
 75. M. Wörle, U. Fischbach, D. Widmer, F. Krumeich, R. Nesper, J. Evers, R. Stalder, and P. Ulmer, *J. Inorg. Gen. Chem.*, **636**, No. 15: 2543 (2010).
 76. A. Saengdeejing, *A Computational Study of Superconducting Materials: A Case Study in Carbon-Doped MgB₂* (PhD Thesis) (Pennsylvania State University: 2011).
 77. A. Saengdeejing, Y. Wang, and Z. K. Liu, *Physica C: Superconductivity*, **471**, Nos. 19–20: 553 (2011).
 78. X. Xu, W. Li, X. Wang, and S. X. Dou, *Applications of High-T_c Superconductivity* (Eds. A. Moysés Luiz) (InTech: 2011), p. 201.
 79. З. А. Матысина, Д. В. Щур, *Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2002).
 80. З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур, *Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2006).
 81. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, and V. K. Pishuk, *J. Alloys Compd.*, **330–332**, No. 1: 70 (2002).
 82. С. Ю. Загинайченко, З. А. Матысина, Д. В. Щур, *ФММ*, **104**, № 5: 453 (2007).
 83. З. А. Матысина, А. М. Еременко, Д. М. Мильто, *Вісник ДНУ. Сер. Фізика. Радіоелектроніка*, **2**, № 17: 23 (2010).
 84. З. А. Матысина, А. М. Еременко, Д. М. Мильто, *Вісник ДНУ. Сер. Фізика. Радіоелектроніка*, **2**, № 17: 31 (2010).
 85. С. Ю. Загинайченко, З. А. Матысина, Д. В. Щур, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **10**, вып. 4: 731 (2012).
 86. З. А. Матысина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, *Атомные, фуллереновые и другие молекулярные фазы внедрения* (Днепропетровск: Изд-во «Маковецкий»: 2012).